

Fest. Chimie 1972

CHIMIA

Redaktoren/Rédacteurs/Editors

Prof. Dr. Hans Nitschmann
Institut für organische Chemie
Erlachstrasse 9a
CH-3000 Bern 9 Tel. 031 65 80 75

Dr. Max Lüthi
Alpenstrasse 20
CH-3400 Burgdorf Tel. 034 2 10 62

Redaktionssekretariat Secrétariat de rédaction Editorial Staff

Therese Buser
Jurablickstrasse 63
CH-3028 Spiegel/Bern
Tel. 031 53 24 24 (17 bis 19 Uhr)

Sekretariat des Schweizerischen Chemiker-Verbandes/Bureau de l'Association Suisse des Chimistes/ Secretary of the Swiss Chemists' Association

E. A. Dünkelberg, Rechtsanwalt
Falkenstrasse 12, CH-8008 Zürich
Tel. 01 32 90 69

Verlag/Editeur/Publishers

Sauerländer AG, Postfach, CH-5001 Aarau
Tel. 064 22 12 64

Die *Chimia* erscheint am 15. jedes Monats
Paraît tous les mois/Monthly issues

Jahresabonnement/Abonnement annuel/Annual
subscription: Schweiz/Suisse/Switzerland sFr. 50.-
Ausland/Etranger/Foreign Countries sFr. 56.-
Einzelnummer/Le fascicule seul/Single issue sFr. 5.-
Für Verbandsmitglieder ist der Abonnementspreis
im Mitgliederbeitrag inbegriffen
Pour les membres le prix de l'abonnement est
compris dans la cotisation

Inserate/Annonces/Advertisements:

Alleinige Anzeigenannahme/Régie des annonces/
Sole Advertising Agency
Mosse-Annoncen AG, CH-8023 Zürich/CH-4000 Basel
Tel. 01 47 34 00

Copyright by Schweizerischer Chemiker-Verband
Abdruck von Autorzusammenfassungen ist gestattet
La reproduction de sommaires d'auteurs est permise
Authors' summaries may be reprinted

Redaktionskommission Comité de rédaction Editorial Board

Prof. Dr. H. Ammann, Fribourg
Prof. Dr. E. Cherbuliez, Genève
Prof. Dr. W. Feitknecht, Bern
Dr. A. Geiger, Zürich/Winterthur
Prof. Dr. C. Grob, Basel
Prof. Dr. P. Lerch, Lausanne
Dr. Max Lüthi, Burgdorf
Prof. Dr. H. Nitschmann, Bern
Prof. Dr. H. Schmid, Zürich



Chimia Vol. 26-1972

CHIMAD

Herausgeber: Schweizerischer Chemiker-Verband
Edition: Association Suisse des Chimistes
Edition: Swiss Chemists' Association

Übersichtsarbeiten Comptes rendus Review Articles

Forschung Wissenschaft

ARIENS E. J. Drug Design—Possibilities and Limitations	355	MERIAN E. Die Bedeutung der Probleme des Umweltschutzes für die chemische Industrie	115
BALDINGER F. Umschweltschutz kein Schlagwort, sondern Verpflichtung	107	MÖBIUS K. and K.-P. DINSE ENDOR of Organic Radicals in Solution	461
BERG W. F. Stabilität und Funktion des photographischen latenten Bildes	611	RABINOWITZ J. Sur le rôle du phosphore au cours de l'évolution chimique pré-biologique	350
BÖHLEN B. Luftreinhaltung in der chemischen Industrie – ein Teilproblem des Umweltschutzes	123	SCHMID K. Recent Advances in the Study of Glycoproteins	406
BÜHRER H. G. Asymmetrisch-selektive Polymerisation von Nicht-Olefinischen Monomeren	501	v. TAVEL P. Die Verteilung von hochmolekularen Stoffen und von Zellfragmenten in flüssigen Phasenpaaren zur Fraktionierung	187
CLERC J. T., G. KAHR, E. PRETSCH, R. P. SCHOLER und H.-R. WUHRMANN Ionenselektive Sensoren	287	TOCHTERMANN W. Intramolekulare Beweglichkeit und chemische Reaktivität bootförmiger Siebenringsysteme	565
ERNST R. R. Die Anwendung von Digitalrechnern zur Steuerung und Datenverarbeitung im spektroskopischen Laboratorium	53	VÖGTLE F. und P. NEUMANN Stereochemie der [2.2]Metaparacyclophane	64
GINGERICH K. A. Mass Spectrometric Determination of Bond Energies of High-Temperature Molecules	619	WANGERSKY P. J. The Cycle of Organic Carbon in Sea Water	559
HADŽI D. Spectroscopic and Structural Aspects of Very Strong Hydrogen Bonds	7	WENDLANDT W. W. The Automation of Thermal Analysis Instrumentation: Thermogravimetry and Differential Thermal Analysis	2
HEARLE J. W. S. Some Physical-chemical Transitions in Fibre Structure	240	WIDMER H. M. Über die Solvation von Ionen und Metallkomplexen in organischen Lösungsmitteln	299
HILL W. Zum aktuellen Stand der Forschungsplanung	415	ZOLLINGER H. Wege und Ziele der chemischen Forschung an der Hochschule: Erfahrungen auf dem Gebiet der Farbstoff- und Textilchemie	179
KAUFFMANN T. Das Arenologieprinzip und erste präparative Anwendungen	511	ZWEIFEL H. und Th. VÖLKER Polymerisation <i>via</i> Zwitterionen	345

Autoren- und Namenverzeichnis Table des auteurs Name Index

A Übersichtsarbeiten
 B Kleine Mitteilungen
 D Praxis – Technik – Industrie
 E Chronik

Ackermann P.	C 658	Funck Th.	B 637, 641	Kauffmann T.	A 511	Pfoertner K.	B 424
Alais Ch.	B 646	Fünfschilling P.	C 652	Kienzle F.	C 319	Pino P.	B 141, C 655
Amgwerd P.	D 579	Fürst B.	B 22	Kießling D.	B 246	Plattner E.	B 19
Ammann-Brass H.	C 80	Fusco R.	B 572	Kirkpatrick D.	C 654	Plesničar B.	B 370
Amoss M.	B 300	Fuß W.	C 249	Kistler P.	B 25	Polster J.	B 361
Ariëns E. J.	C 318, A 355			Knutti R.	B 627	Pretsch E.	D 29, A 287
		Ganter C.	C 658	Koch W.	C 83		
Bachmann M.	D 262	Gäumann T.		Koller P.	E 273	Rabinowitz J.	A 350
Baldinger F.	A 107		B 243, C 650, 651, 656	Kreibisch U. T.	B 309	Radimerski P.	C 652
Baumgartner J.	B 366	Gerlach H.	C 659, 660	Kriwaczek V. M.	C 660	Ranz E.	C 28
Becker H. G. O.	B 473	Gerson F.	C 432	Kummer W. A.	B 309	Rao K. K.	D 674
Benson H. D.	B 131	Giger W.	B 573	Kuritani M.	B 470, 471	Rassat A.	C 314
Berg W. F.	A 611, B 643	Gilgen P.	B 424	Kutter F.	D 382	Reber J. F.	B 624
Bernaer K.	C 320, B 424	Gingerich K. A.	A 619			Rivier J.	B 300
Berner H.	C 659	Gössinger E.	C 659	Laffer M. H.	C 653, 654	Röhm K. H.	B 576
Berner-Fenz L.	C 659	Graf P.	D 528	Leemann H. G.	D 483	Ron T.	B 247
Bjerrum J.	C 317	Graf W.	C 659	Lehner H.	C 475	Roth W.	D 589
Blackwell R.	B 300	Grant G.	B 300	Lerch P.	D 539	Rottenberg M.	C 660
Bock H.	C 249	Grell E.	B 637, 641	Le Roy H. L.	D 88	Rutishauser M.	E 213
Böhlen B.	A 123	Grob E. C.	B 22, E 395	Liardon R.	C 651	Rüttimann A.	C 658
Boissonnas Ch. G.	B 624	Guillemin R.	B 300	Lill U. I.	C 84	Ruzicka L.	E 553
Boschung A. F.	C 653, 654	Günter J. R.	C 648	Lingens F.	C 426		
Botteghi C.	B 141, C 655	Günthard Hs. H.	C 650	Link H.	C 320	Saboz A. L.	D 437
Brändli R.	D 586			List B.	D 154	Sahl M.	D 479
Breitmeier E.	B 136	Hadži D.	A 7	Lorenzi G. P.	C 525	Sakata Y.	B 470
Brenneisen K.	B 300	Hall D. O.	D 674	Luck W.	C 314	Salomon C.	C 655
Bruhin J.	B 420	Halpern J.	C 248	Ludi A.	C 647	Schaltegger H.	B 303
Buchecker R.	B 134	Hamm P.	B 134	Ludwig W.	C 648	Scheffold R.	C 428
Buchta E.	B 246	Hansen H.-J.	B 424, 645	Lüthi M.	E 45	Schek W. K.	B 194
Bühler R. E.	B 627	Härter H. P.	B 524, 572			Scherler A.	D 157
Bührer H. G.	A 501	Hartmann G. R.	C 84	Maag H.	C 320	Schieß P.	C 652
Bukowiecki A.	D 208	Haselbach E.	E 99	Mäcke H.	B 422	Schilling W.	C 320
Burgus R.	B 300	Hauswirth H.	D 527	Malinowski J.	C 475	Schindler O.	B 524, 572
		Hearle J. W. S.	A 240	Marazan N.	C 656	Schindler P.	B 247, C 316
Cammack R.	D 674	Heilbronner E.	C 254	Martin H.-D.	B 16	Schlatter A.	B 19, D 670
Castan C.	D 325	Heimgartner H.	B 424	Mausner H.	B 361	Schmid A.	D 205
Cherbuliez E.	E 101	Hellerbach J.	C 318, 319	Meichle A.	D 529	Schmid H.	B 424, 645
Clerc J. T.	D 29, A 287	Herberich G. E.	C 475	Meier W. M.	C 316	Schmid H. W.	C 81
Consiglio G.	B 141, C 655	Hill W.	A 415	Meraldi J. P.	C 657	Schmid K.	A 405
Courtin A.	B 307	Höchli B.	D 259	Merian E.	A 115	Schmid U.	B 424
		Hody D.	D 31	Meyer R.	C 28	Schmidt M.	C 27
Dagon R.	D 262	Hoesch L.	B 632	Miller G. H.	C 321	Schmidt U.	C 252
Daloze D.	B 74	Höhener A.	C 650	Mixich G.	C 321	Schneider Fr.	B 576
Delay F.	C 654	Hoigné J.	D 542	Möbius K.	A 461	Schneider P.	C 320
Dessauges G.	C 656	Holmes A.	C 320	Möller Ch. K.	B 299, C 316	Schoenmann H.	D 378
Dinse K.-P.	A 461	Hootele C.	B 74	Mollère P.	C 249	Schoentgen F.	B 646
Dreiding A. S.	B 632	Hoppe M.	D 326	Monahan M.	B 300	Scholer R. P.	A 287
		Houriet R.	B 243	Morck H.	B 368	Schreiber A.	B 77
Egger A. M.	D 586	Hulett L. G.	B 72	Moser K.	D 259	Schreiber J.	C 320
Eggers F.	B 637, 641			Müller P.	C 654	Schuler M. T.	D 265
Eichenberger W.	B 22	Ibrahim F.	D 85	Müller W.	C 659	Schumacher H.	D 533
Elbel S.	C 249	Imhof R.	C 659			Schwarz G.	C 431
Ensslin W.	C 249			Nakagawa M.	B 470, 471	Schwertnerowá E.	B 75
Ernst R. R.	A 53	Jakober P.	D 35, 89	Neudecker T. J.	C 84	Schwyzler R.	C 657
Eschenmoser A.	C 320, 658	Jaunin R.	C 318	Neuenschwander M.	B 194	Seiler J. P.	B 140
Eugster C. H.	B 134	Javet Ph.	B 19	Neukom H.	B 366	Seitz G.	B 368
Exner O.	B 524	Jefford C. W.	C 653, 654	Neumann P.	A 64	Selye H.	C 370
		Jenny W.	B 420	Nguyen Q. T.	C 656	Seydel J. K.	C 321
Fallab S.	B 422	Jollès J.	B 646			Shatzmiller S.	C 658
Fatiadi A. J.	B 70	Jollès P.	B 646	Obata N.	C 320	Siegfried B.	C 654
Fauchère J.-L.	C 660	Jørgensen C. K.	C 252	Ogura F.	B 470, 471	Simon W.	B 573
Felkin H.	C 478	Jost W.	C 322	Oswald H. R.	C 648	Smith G. A.	C 430
Fernandez-Garcia J. G.	B 624	Jung G.	B 136			Stadler P. A.	C 321
Feuz P.	D 39, 210, 386, 547, 549			Parisod G.	C 651	Stahl D.	B 243
Fiaux A.	C 651	Kaden Th. A.	C 317, 649	Peter J.	D 533	Staub U.	B 524, 572
Fráter G.	C 657	Kahr G.	A 287	Peter-Katalinić J.	C 659	Stegemeyer H.	C 83
Friedli H.	B 25	Karrer J.	B 643	Petrzilka M. jr.	C 658	Steiger R.	B 624

IV

Steinmann W.	C 649	Treibs W.	B 629	Völker Th.	A 345	Wild U. P.	B 309
Straub E.	D 323	Troe J.	C 28			Williams D. H.	C 430
Stürmer E.	C 321	Trottmann M.	D 199	Wagner G.	C 249	Wittig G.	C 433
Szente A.	C 319	Troxler F.	C 651	Wagner H.	C 475	Wuhrmann H.-R.	A 287
		Tun-Kyi A.	C 657	Wagnerová D. M.	B 75	Wunderli A.	B 645
Tanaka J.	B 471	Tursch B.	B 74	Walther F.	D 435	Wüthrich K.	C 657
Tanner A.	D 205			Wangersky P. J.	A 559		
v. Tavel P.	A 187	Vajna S.	B 7	Wehrli H.	C 659	Zech K.	B 313
Textor M.	C 648	Vale W.	B 300	Weil R.	C 477	Zimmer H.	B 131
Thang H. D.	C 650	Vepřek-Šiška J.	B 75	Wenck H.	B 361	Zollinger H.	A 179
Thornton D. A.	B 72	Vetter M.	D 85	Wendlandt W. W.	A 2	Zsindely J.	B 645, C 659
Timpe H.-J.	B 473	Voelter W.	B 136, 313	Wentrup C.	C 654	Zweifel H.	A 345
Tobler H.	C 658	Vogel A.	C 319	Weyde E.	C 28	Zwicky H.	D 667
Tochtermann W.	A 565	Vogler K.	E 172	Wibberley D. G.	D 485		
Trautweiler F.	D 661	Vögtle F.	A 64	Widmer H.-R.	A 287		

Sachverzeichnis Table des matières Subject Index

- A Forschung Wissenschaft
B Kleine Mitteilungen
C Vortragsreferate
D Praxis – Technik – Industrie
E Chronik
- Abwassersanierung einer Sulfitzellstoff-Fabrik am Beispiel der Cellulose Attisholz AG D 157
- Acethydraziden, Die Stereochemie von – B 524
- acide iodhydrique par l'air en présence de lumière, Oxydation de solutions d' – B 19
- Aerosoldosenssätze, Weiterhin günstige Prognose für – D 384
- Albumin by Gel Filtration B 25
- Aluminium, Anodische Oxidation von – D 438
- Antibiotika, Konformationsanalyse und Kinetik der Konformationsänderungen von membranaktiven – B 632
- Arenologieprinzip und seine erste präparative Anwendungen, Das – A 511
- Aromatic Azines with Periodic Acid, Oxidative Cleavage of –; MO Model for the Reaction Intermediate B 70
- Asparaginase aus *E.coli*, Modellreaktionen zum Mechanismus der – B 576
- Basler Chemische Gesellschaft C 84, 148, 426
- Battelle de Genève, De l'activité en 1971 de recherche – D 449
- Benzhydrylamine Resin of LRF (Luteinizing Hormone Releasing Factor) and Analogues Including Antagonists, Solid Phase Peptide Synthesis on a – B 300
- Benzinspaltanlage der LONZA AG, Die – D 586
- Benzyl-1-alkinyl-äthern in Gegenwart von Aminen, Thermische Umlagerung von – B 643
- Berichte – Informationen E 46, 100, 172, 214, 274, 337, 395, 453, 493, 554, 603, 678
- Berner Chemische Gesellschaft C 314
- Biochemische Vereinigung Bern C 143, 149, 370, 477
- Biometrie → angewandte Statistik: Computereinsatz C 88
- Biozentrum in Basel, Das neue – D 448
- bizyklischer 2-Vinyl-aziridine, Umlagerungen – B 629
- Bücher E 50, 101, 174, 218, 283, 341, 399, 458, 497, 557, 607, 682
- Carcinogenese, Informationstheoretisches Modell der – D 303
- Chemie-Dissertationen 1971 (Universität Basel, Bern, Fribourg, Genève, Lausanne, Neuchâtel, Zürich, ETH Zürich, EPF Lausanne) A 255
- Chemische «Beharrlichkeit» zwingt uns ein neues Denken auf D 389
- Chemische Gesellschaft Freiburg C 144, 148, 249, 647
- Chemische Gesellschaft Zürich C 28, 148, 248, 314
- chemische Industrie und der Umweltschutz, Die – D 672
- Chemisches Kolloquium der Universität Zürich C 27, 83, 144, 252, 428, 475
- Chemotherapy and the Quality of Life D 485
- Cholesterin in *Hosta undulata* (Liliaceen), Zum Vorkommen von – B 22
- Chronik E 45, 99, 171, 213, 273, 337, 395, 453, 493, 553, 602, 677
- CIBA-GEIGY, Einblick hinter die Kulissen eines Chemieunternehmens D 200
- CIBA-GEIGY AG in Kaisten, Das jüngste Stammwerk der – D 387
- CIBA-GEIGY AG und der Umweltschutz, Das Werk Monthey der – D 442
- Cobalt (II)Tetrakisulfophthalocyanine with Molecular Oxygen, Reversible Reaction of – B 75
- cow α -Casein, Studies on the primary structure of –: the primary sequence of cow para- α -casein B 645
- Cyclodepsipeptid-Antibiotika, Kinetik und Mechanismus der selektiven Bindung von Ionen durch – B 637
- Dekapeptides mit der biologischen Aktivität des Schweine-LH-Releasing-Faktors, Synthese eines – D 313
- Development as Determined by a Chemical Criterion, Introduction of – B 641
- Dibenzoyldioxy-Iodobenzenes, Structural Features of – B 370
- Differenzthermoanalyse-System, Ein neues, computerkompatibles – D 36
- Digitalrechnern zur Steuerung und Datenverarbeitung im spektroskopischen Laboratorium, Die Anwendung von – A 53
- 2,7-Disubstituted Triptycenes, The Circular Dichroism and the Absolute Configuration of – B 471
- Doping-Kontrolle in München mit Gaschromatographen, Computergesteuerte – D 490
- Drug Design—Possibilities and Limitations A 355
- EAWAG, Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz an der Eidgenössischen Technischen Hochschule D 152
- Effets biologiques des radiations ionisantes et radioprotection D 539
- John-Eggert-Preis-Stiftung E 677
- Eidgenössische Technische Hochschule Zürich C 81, 525
- Eiweiß für die Zukunft D 589
- ENDOR of Organic Radicals in Solution A 461
- énergie lumineuse naturelle, Détermination de l' – D 670
- Energieversorgung ohne Alternative D 527
- Environnement: un nouveau programme de coopération internationale D 488
- Epoxidharz für lösungsmittelfreie Beschichtungssysteme, Neues – D 326
- ETH-Kolloquium für Materialwissenschaften C 147
- évolution chimique prébiologique, Sur le rôle du phosphore au cours de l' – A 350
- Farbphotographie D 661
- Fe²⁺ par O₃ en réacteur semi-continu parfaitement agité, Oxydation de – B 77
- Ferredoxine erhellen die Entwicklungsgeschichte der Pflanzen D 674
- Fibre Structure, Some Physical-chemical Transitions in – A 240
- Forschung an der Hochschule, Wege und Ziele der chemischen – A 179
- Forschungsplanung, Zum aktuellen Stand der – A 415
- Generalversammlungen CIBA-GEIGY AG D 335
- SANDOZ AG D 335
- Gesellschaft Deutscher Chemiker zwischen Tradition und Zukunft D 166
- Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte, 150-Jahr-Feier D 595
- Gesellschaft Schweizerischer Mikroanalytiker C 475
- «Gewässer, Eutrophierung und Phosphate» D 446
- Gewässerschutz in der chemischen Industrie D 154
- Glycoproteins, Recent Advances in the Study of – A 405
- Grenzflächenaktive Stoffe D 593
- H-Atom-Reaktionen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen in der Gasphase, Massenspektrometrische Untersuchung der Kinetik von – B 624
- ¹H {¹⁴N} Nuclear Magnetic Double Resonance, Transient Nutations in – B 573
- Hämoglobin-Haptoglobin-Assoziat, Zum Komplexeleichgewicht Häm/Cyanid im – B 140
- Heptafulven und Sesquifulvalen B 194
- nichtbenzoiden Heteroaromaten; 1,2-Diazaazulene und 1,2-Diazapentalene, zwei neue Klassen von – B 627
- High-Temperature Molecules, Mass Spectrometric Determination of Bond Energies of – A 619
- hochmolekularen Stoffen und von Zellfragmenten in flüssigen Phasenpaaren zur Fraktionierung, Die Verteilung von – A 187
- Hydrogen Bonds, Spectroscopic and Structural Aspects of Very Strong – A 7
- IKS-Vorschriften aus der Sicht des Analytikers, Die Revision der – D 479
- images photolytique sur des macrocristaux d'halogénures de plomb, Développement d' – B 623
- Imidazole, Kondensierte –; Versuche zur Synthese des 13,16- und 14,16-Diazasterin-Gerüsts B 131
- industrie des vernis et peintures, Le chimiste et l' – D 325
- Informationssysteme, Technisch-wissenschaftliche – D 85
- Instrumentalanalyse, Entwicklungstendenzen in der – D 29
8. Interfinish-Kongreß D 436
- International Union of Pure and Applied Chemistry D 487
- Ionenaustausch, Graphische Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzung im – B 14
- Ionenselektive Sensoren A 287
- Paul-Karrer-Vorlesung, Zürich C 433
- Kernbrennstoffe D 533
- Kernenergie-Streiflichter 39, 210, 386, 549
- Kernkraftwerke, die Lösung unseres Energieproblems D 529
- Kernzerfall, Provozierter – D 527

- Kobalt(II)-Chelate als O₂-Träger, Neue -- B 422
- Korrosionsfachleute, Aus der Tätigkeit Schweizerischer -- D 206
- Kunststoffen mit Hilfe eines neuen Torsions-schwingungsprüfgeräts, Die Bestimmung der thermo-mechanischen Eigenschaften von -- D 259
- Kurze Mitteilungen A 14, 70, 131, 194, 243, 299, 361, 420, 470, 524, 572, 623
- Lack- und Farbenindustrie im Dienste der Oberflächenveredelung, Die schweizerische -- D 323
- Lehrwald der ETH in Zürich, Ein Besuch im -- D 165
- Lithentwicklung und ihre Bedeutung für die Reproduktionstechnik, Die -- D 667
- Luftthygiene, Die Eidgenössische Kommission für -- D 151
- Luftüberwachungssystem im Fricktal, Computerisiertes -- D 672
- Mass Spectrometric Determination of Bond Energies of High-Temperature Molecules A 619
- Maßsystem (SI), Das internationale I D 35 II D 89
- Metallisieren von Kunststoffen, Vereinfachtes Verfahren zum -- D 268
- [2.2] Metaparacyclophane, Stereochemie der -- A 64
- (Meth)acryl-Monomeren in Anwesenheit von Polymeren, Methode zur Bestimmung von -- D 262
- 8-Methyl-F-norsteranthren B 246
- Mitteilungen aus Industrie und Handel D 41, 97, 169, 270, 335, 392, 450, 491, 551, 676
- 1-N-Morpholino-3,4-dihydro-naphthalin und 2-N-Morpholino-3,4-dihydro-naphthalin (Literaturberichtigung) B 572
- Mustermesse, Chemische Industrie und -- D 199
- Naturfasern, Anwendung neuerer Verfahrenstechnik in der Veredelung von -- D 205
- Nicht-Olefinischen Monomeren, Asymmetrisch-selektive Polymerisation von -- A 501
- Notizen D 42, 211, 272, 393, 452, 552, 599
- Nuclex 72 D 527
- Das Ausland an der -- D 548
- Fachtagungen D 528
- Oberflächenbehandlung nach dem Pulver-Sprühverfahren D 437
- Olefines Hydroformylation, Asymmetric -- B 141
- Organic Carbon in Sea Water, The Cycle of -- A 559
- Organic Radicals in Solution, ENDOR of -- A 461
- Packmitteln, Sicherheitsaspekte beim Einkauf von -- D 378
- Paint Machinery, Developments in British -- D 331
- [2] Paracyclo[2] (2,5) pyridinophan B 420
- Perl- und Perlmutteffekt, Lacke mit -- D 330
- Petrochemie, Die -- D 579
- Pharmakon D 479
- pharmazeutischer Produkte, Die Kontrolle -- D 483
- 3-Phenyl-2-H-azirinen mit Ketenen, Photochemische Cycloaddition von -- B 424
- Phosphorescence Decay Curves, Apparatus for Measuring -- D 309
- Photographie D 661
- photographischen latenten Bildes, Stabilität und Funktion des -- A 611
- Photographisches Kolloquium der ETH Zürich C 28, 80, 197, 475
- «Plastic» Material Senses Infrared Radiation D 268
- Polymerisation via Zwitterionen A 345
- Polyvinylchlorid im Lebensmittelbereich, Bedingungen zur Anwendung von weichgemachtem -- D 265
- Praxis - Technik - Industrie D 29, 85, 151, 199, 259, 323, 373, 435, 479, 527, 579, 661
- Propylaea quatuordecimpunctata* L. (Coleoptera, Coccinellidae), The Alkaloid of -- B 74
- Pulver-Sprühverfahren, Oberflächenbehandlung nach dem -- D 437
- Quadratsäure-Iminiumchloriden, Synthese und Reaktivität von --; 4. Mitteilung über Polycarbonylverbindungen B 368
- Radiopharmaceuticals D 484
- Reproduktionstechnik, Die Lithentwicklung und ihre Bedeutung für die -- D 667
- Ribofuranosiden und Ribopyranosiden, PFT-¹³C-Kernresonanz von -- B 136
- SANDOZ-Pavillon, Der -- D 201
- Schweizer Mustermesse D 199
- Schweizerische Chemische Gesellschaft C 316, 648
- Schweizerische Vereinigung für Atomenergie D 547
- Schweizerischer Chemiker-Verband 1971, Der -- E 43
- Herbsttagung 1972, Biozentrum Basel E 601
- Mitteilungen des -- E 43, 99, 171, 213, 273, 395, 493, 553, 601, 677
- Protokoll der 53. Generalversammlung E 273
- Wintertagung und Generalversammlung 1973, ETH Zürich E 677
- Sensoren, Ionenselektive -- A 287
- Siebenringssystem, Intramolekulare Beweglichkeit und chemische Reaktivität bootförmiger -- A 565
- Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Section de Chimie, Lausanne C 322
- Solvation von Ionen und Metallkomplexen in organischen Lösungsmitteln, Über die -- A 299
- spectromètre de masse; Système --, ordinateur pour l'analyse de mélanges H₂, HD, D₂ B 243
- Spectroscopy, Problems in Solid State -- B 299
- spektroskopischen Laboratorium, Die Anwendung von Digitalrechnern zur Steuerung und Datenverarbeitung im -- A 53
- Strahlungsquellen in der Chemie und Kunststoffindustrie, Stand der Anwendung starker -- D 542
- Sulphydrylverbindungen im heterogenen System durch Reaktionsspektren und Extinktionsdiagramme, Kinetische Untersuchung zur Oxidation von -- B 361
- Sulfonierungsprodukte von o-Toluidin, Präzisierung der Konstitution der -- D 307
- Surface 72 D 435
- Standbesprechungen D 439
- Swisspack 72 D 373
- Tetrakis (tropolonato) Lanthanide (III) Chelates, Infrared Spectra of --; Evidence for Crystal Field Effects B 72
- Themenplan der *Chimia* 1973 D 600, E 678
- ThO₂, Isosteric heat of adsorption for water adsorbed on -- B 247
- Thermogravimetry and Differential Thermal Analysis A 2
- tiefgekühlter Nahrungsmittel, Mobiles Temperaturneß- und -schreibsystem zur Kontrolle -- D 379
- Torsionsschwingungsprüfgeräts, Die Bestimmung der thermo-mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen mit Hilfe eines neuen -- D 259
- Transient Nutations in ¹H {¹⁴N} Nuclear Magnetic Double Resonance B 573
- Trimethylenradikals, Cycloadditionen eines intermediären -- B 16
- Umweltschutz, kein Schlagwort, sondern Verpflichtung A 107
- Umweltschutz, Verpackung und -- D 382
- Umweltschutzes für die chemische Industrie; Die Bedeutung der Probleme des -- A 115
- Umweltschutzes, Luftreinhaltung in der chemischen Industrie -- ein Teilproblem des -- A 123
- UV-Spektren von 1-Alkyl-s-triazol-4-N-acyliminen, Der Lösungsmiteleinfluß auf die -- B 473
- Vanillin, Enzymatische Oxydation von -- B 366
- Veranstaltungen E 49, 101, 174, 217, 281, 341, 457, 496, 556, 606, 682
- Verein Österreichischer Chemiker D 333
- Verfahrenstechnik, Tendenz der -- C 31
- Verpackung, Probleme der -- D 385
- Verpackung und Umweltschutz D 382
- Vortragsreferate C 27, 80, 143, 197, 248, 315, 370, 426, 475, 525, 647
- Wirtschaft
- Schweizerische chemische Industrie D 40, 97, 168
- Die Ausfuhr der schweizerischen Chemie überschritten im Jahre 1971 die 5-Milliarden-Grenze 211
- Die Chemie-Importe der Schweiz betrugen 1971 3,2 Milliarden Franken 269
- Chronique économique 334
- Zürich, Hauptstadt der Chemie? 390
- Zwei bedeutende Ansprachen an der SGGI-Generalversammlung 449
- Fast drei Milliarden erreichte der Export von chemischen Produkten in sechs Monaten 490
- Wie sieht die Zukunft für unseren Arzneiwarenexport aus? 550
- Dreimal mehr Importe als Exporte für die Schweizer Chemie 597
- Die französische chemische Industrie im Jahre 1971 und ihre Aussichten 598
- Die Entwicklung des Chemikalienhandels zwischen Januar und September 1972 675
- (+)-Xanthophylls (Luteins), Synthese von (±)-cis- und (±)-trans-3-Methoxy-α-jonon; ein weiterer experimenteller Beitrag zur Chiralität des natürlichen -- B 134
- Zeitschriften E 106, 178, 227, 286, 344, 404, 460, 500, 558, 609, 684

Buchbesprechungen Livres commentés Book Reviews

- ABRAHAM R. J., The Analysis of High Resolution NMR Spectra 105
 ALLINGER N. L. und E. L. ELIEL, Topics in Stereochemistry, Vol. 6 104
 ARDENNE M. VON, K. STEINFELDER und R. TÜMMER, Elektronen-anlagerungs-Massenspektrographie organischer Substanzen 222
 AUTERHOFF H. und K.-A. KOVAR, Identifizierung von Arznei-stoffen 101
 Autorenkollektiv, Organikum 223
 – Analytikum 682
- BARRIOL J., Elements of Quantum Mechanics with Chemical Applications 104
 BATEL W., Einführung in die Korngrößenmeßtechnik, 3. Auflage 177
 BENDER M. L., Mechanisms of Homogeneous Catalysis from Protons to Proteins 402
 BENNETT H. und R. A. REED, Chemical Methods of Silicate Analysis 558
 BESSON J. und J. GUITTON, Manipulations d'Electrochimie 401
 BIRKS L. S., Electron Probe Microanalysis 400
 BOCKRIS J. O'M. und A. K. N. REDDY, Modern Electrochemistry, Vol. 1 und 2 458
 BOCKRIS J. O'M. und B. E. CONWAY, Modern Aspects of Electro-chemistry, No. 6 223
 BORISOV S. N., M. G. VORONKOV und E. YA. LUKEVITS, Organosilicon Derivatives of Phosphorus and Sulfur 221
 BRAUER H., Grundlagen der Einphasen- und Mehrphasenströmungen 102
 BROWN D. J., The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 16, Supplementum I 282
 BROWN G. H., Photochromisms 401
- CAPON B. und C. W. REES, Organic Reaction Mechanisms, 1969/70 175
 CASH A. F., PMR Spectroscopy in Medicinal and Biological Chemistry 343
 CHIURDOGLU G., Conformational Analysis 104
 COTTON F. A., Chemical Applications of Group Theory, 2. Auflage 105
 COULSTON F. und F. KORTE, Environmental Quality and Safety, Vol. 1 607
- Dechema-Werkstoff-Tabellen, 3. Bearbeitung, 17. Lieferung der Gruppe «Chemische Beständigkeit der Werkstoffe» 458
 DICKERSON R. E. und I. GEIS, Struktur und Funktion der Proteine 282
 DIEHL P., E. FLUCK und R. KOSFELD, NMR-Basic Principles and Progress, Vol. 5 221
 – Vol. 6 401
 DORAIN P. B., Symmetrie und anorganische Strukturchemie 683
 DUNITZ J. D. und J. A. IBERS, Perspectives in Structural Chemistry, Vol. IV 499
- EHRHART G. und H. RUSCHIG, Arzneimittel. Entwicklung, Wirkung, Darstellung, 2. Auflage 498
 ELIAS H.-G., Makromoleküle 224
 ELIEL E. L., Grundlagen der Stereochemie 557
- FERRARO J. R., Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds 105
 FIESER M. und L. F. FIESER, Reagents for Organic Synthesis, Vol. 3 557
 FLASCHKA H. A. und A. J. BARNARD, Chelates in Analytical Chemistry, Vol. 3 und Vol. 4 558
- FREIFELDER M., Practical Catalytic Hydrogenation, Techniques and Applications 50
 FRESENIUS W. und G. JANDER, Handbuch der analytischen Chemie, 2. Auflage, Band III a α 2 607
- GEISS F., Die Parameter der Dünnschichtchromatographie 283
 GMELIN-DURRER, Metallurgie des Eisens, 4. Auflage, Band 4a und b, Der Hochofen, 2 497
 Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Trans-urane, C 497
 – Niob, B 3 497
 – Blei, B 2 497
 GOLD V., Advances in Physical Organic Chemistry, Vol. 9 400
 GOUW T. H., Guide to Modern Methods of Instrumental Analysis 498
 GRUNDMANN CH. und P. GRÜNANGER, The Nitrile Oxides 102
 GUTMANN V., Chemische Funktionslehre 284
- HAGUE D. N., Fast Reactions 102
 HAWKINS C. J., Absolute Configuration of Metal Complexes 498
 HITCHCOCK C. und B. W. NICHOLS, Plant Lipid Biochemistry 220
 HOLLEMAN A. F. und E. WIBERG, Lehrgang der anorganischen Chemie, 71. bis 80. Auflage 341
- INGOLD K. U. und B. P. ROBERTS, Free-Radical Substitution Reactions 104
 ISLER O., Carotenoids 221
 IUPAC, Appendices on Tentative Nomenclature, Symbols, Units and Standards, Nr. 22, 23, 24 343
- JEFFERY J. W., Methods in X-Ray Crystallography 400
 JOHNSON A. R. und J. B. DAVENPORT, Biochemistry and Methodology of Lipids 342
 JØRGENSEN C. K., Modern Aspects of Ligand Field Theory 226
 – Oxidation Numbers and Oxidation States 283
- KAISER E. T. und F. J. KÉZDY, Progress in Bioorganic Chemistry, Vol. 1 218
 KARCHMER J. H., The Analytical Chemistry of Sulfur and its Compounds, Part III 176
 KATRITZKY A. R. und J. M. LAGOWSKI, Chemistry of the Heterocyclic N-Oxides 284
 KIRRMANN A., J. CANTACUZENE et P. DUHAMEL, Chimie Organique, vol. I 219
 KOLTHOFF I. M. und P. J. ELVING, Treatise on Analytical Chemistry, Part II, Vol. 14 103
 – Part I, Vol. 9 342
 KOTIC A. und K. JANACEK, Cell Membrane Transport 51
 KRUGER P., Principles of Activation Analysis 401
 KUNZ R. M. und H. FEHR, The Challenge of Life 608
- LAMOLA A. A. und N. J. TURRO, Energy Transfer and Organic Photo-chemistry 458
 LAW J. H., Biochemical Preparations, Vol. 13 285
 LEICESTER H. M., The Historical Background of Chemistry 557
 LINDNER K., Tenside – Textilhilfsmittel – Waschrohstoffe, Band III 104
 LIPPARD S. J., Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 14 219
 LOEB A. L., Color and Symmetry 224

VIII

MACH E., Planung und Errichtung chemischer Fabriken	103	SCHILL G., Catenanes, Rotaxanes, and Knots	225
MAIRE J. C. und B. WAEGELL, Structures, Mechanisms and Spectroscopy: 120 Problems, 60 Solutions for the Organic Chemist	219	SCHMALZRIED H., Festkörperreaktionen, Chemie des festen Zustands	220
MANHAS M. S. und A. K. BOSE, Beta-Lactams. Natural and Synthetic, Part 1	342	Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie, Hochschulchemiker in der Industrie	224
MARK H. F., N. G. GAYLORD und N. M. BIKALES, Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Vol. 14	175	Schweizerische Gesellschaft für Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie, Der Lebensmittelingenieur	498
- Vol. 15	175	SIGGIA S., Instrumental Methods of Organic Functional Group Analysis	557
MARTIN D. und H. G. HAUTHAL, Dimethylsulfoxid	400	SLAVIN B., Emission Spectrochemical Analysis	218
McMURRY J. und R. B. MILLER, Annual Reports in Organic Synthesis—1970	341	SNELL F. D. und L. S. ETTRE, Encyclopedia of Chemical Analysis, Vol. 12	51
METZNER H., Die Zelle, 2. Auflage	51	- Vol. 13	223
MEYER B., Low Temperature Spectroscopy	174	- Vol. 14	402
MILNE G. W. A., Mass Spectrometry. Techniques and Applications	499	- Vol. 15	607
MOELWYN-HUGHES, Chemical Statics and Kinetics of Solutions	400	SOCHET L.-R., La Cinématique des Réactions en Chaînes	103
MÖLLER K. D. und W. G. ROTHSCILD, Far-Infrared Spectroscopy	103	SQUIRES G. L., Meßergebnisse und ihre Auswertung	177
MOODY G. J. und J. D. R. THOMAS, Selective Ion Sensitive Electrodes	558	STODDART J. F., Stereochemistry of Carbohydrates	50
MOONEY E. F., Annual Reports on NMR-Spectroscopy, Vol. 4	499	STREITWIESER A. und R. W. TAFT, Progress in Physical Organic Chemistry, Vol. 9	399
MYERS R. R. und J. S. LONG, Film-Forming Compositions, Part III, Vol. 1	608	SUHADOLNIK R. J., Nucleoside Antibiotics	102
NAKAMOTO K., Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 2. Auflage	220	THYAGARAJAN B. S., Selective Organic Transformations, Vol. 2	608
NIEDERWIESER A. und G. PATAKI, New Techniques in Amino Acid, Peptide, and Protein Analysis	285	TOBIN M. C., Laser Raman Spectroscopy	285
NYE M. J., Molecular Reality	342	UGI I., Isonitrile Chemistry	400
PARKER F. S., Applications of Infrared Spectroscopy in Biochemistry, Biology and Medicine	220	Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage	225
PATAI S., The Chemistry of Functional Groups, Part I, II, III	225	- Band 1	609
PAULING L., General Chemistry, 3. Auflage	282	Unesco Survey of Chemistry Teaching at the University Level	609
PERRIN D. D., Masking and Demasking of Chemical Reactions	175	VDI-Richtlinien, Thermische Trennverfahren	226
PERST H., Oxonium Ions in Organic Chemistry	222	Verein für wirtschaftshistorische Studien, Zwei Basler Pioniere	224
PIERCE C. und R. N. SMITH, General Chemistry Workbook, 4. Auflage	174	WAINERDI R. E. und UKEN E. A., Modern Methods of Geochemical Analysis	224
POSTGATE J. R., The Chemistry and Biochemistry of Nitrogen Fixation	557	WEISSBERGER A. und B. W. ROSSITER, Physical Methods in Chemistry, Teil II, Band A	222
PRIEZE W. J., Analytical Atomic Absorption Spectrometry	683	WESTERMANN K., K. H. NÄSER und K. H. GRUHL, Anorganische Chemie, 7. Auflage	226
REYNOLDS R. J. und K. C. THOMPSON, Atomic Absorption Spectroscopy	223	WIBERG E., Die chemische Affinität, 2. Auflage	459
RIEHL N., Einführung in die Lumineszenz	52	WICKOFF W. G., Crystal Structures, Vol. 6, Part II	50
ROBINSON P. J. und K. A. HOLBROOK, Unimolecular Reactions	402	WILLIAMS A., Enzyme. Eine Einführung in die Chemie ihrer Wirkung	683
ROCABOY F., Comportement thermique des Polymères synthétiques, Vol. 1	497	WILLIAMS D. H. und I. FLEMING, Spektroskopische Methoden der organischen Chemie	176
Römpfs Chemie-Lexikon, 7. Auflage, Band I	403	WINEFORDNER J. D., S. G. SCHULMANN und T. C. O'HAYER, Luminescence Spectrometry in Analytical Chemistry	402
		WRANGLÉN G., An Introduction to Corrosion and Protection of Metals	174
		ZLATKIS A. und V. PRETORIUS, Preparative Gas Chromatography	176

Redaktionskommission
Comité de rédaction
Editorial Board

Prof. Dr. H. Ammann, Fribourg
Prof. Dr. E. Cherbuliez, Genève
Prof. Dr. W. Feitknecht, Bern
Dr. A. Geiger, Zürich/Winterthur
Prof. Dr. C. Grob, Basel
Prof. Dr. P. Lerch, Lausanne
Prof. Dr. H. Nitschmann, Bern
Prof. Dr. H. Schmid, Zürich

Redaktoren/Rédacteurs/Editors

Prof. Dr. Hans Nitschmann
Institut für organische Chemie
Erlachstrasse 9 a
CH-3000 Bern 9 Tel. 031 65 80 75

Dr. Max Lüthi
Alpenstrasse 20
CH-3400 Burgdorf Tel. 034 2 10 62

Redaktionssekretariat
Secrétariat de rédaction/Editorial Staff

Therese Buser
Jurablickstrasse 63
CH-3028 Spiegel/Bern
Tel. 031 53 24 24 (17 bis 19 Uhr)

Sekretariat des Schweizerischen
Chemiker-Verbandes/Bureau de l'Association
Suisse des Chimistes/Secretary of the
Swiss Chemists' Association

E. A. Dünkelberg, Rechtsanwalt
Falkenstrasse 12, CH-8008 Zürich
Tel. 01 32 90 69

Verlag/Editeur/Publishers

Sauerländer AG, Postfach, CH-5001 Aarau
Tel. 064 22 12 64

Die *Chimia* erscheint am 15. jedes Monats
Paraît tous les mois/Monthly issues

Jahresabonnement/Abonnement annuel/Annual
subscription: Schweiz/Suisse/Switzerland sFr. 50.-
Ausland/Etranger/Foreign Countries sFr. 56.-
Einzelnummer/Le fascicule seul/Single issue sFr. 5.-
Für Verbandsmitglieder ist der Abonnementspreis
im Mitgliederbeitrag inbegriffen
Pour les membres le prix de l'abonnement est
compris dans la cotisation

Inserate/Annonces/Advertising:
Alleinige Anzeigenannahme/Régie des annonces/
Advertising Agency exclusive
Mosse-Annoncen AG, CH-8023 Zürich/CH-4001 Basel
Tel. 01 47 34 00

Copyright by Schweizerischer Chemiker-Verband
Abdruck von Autorzusammenfassungen ist gestattet
La reproduction de sommaires d'auteurs est permise
Authors' summaries may be reprinted

Inhalt Sommaire Contents

Wissenschaft Forschung

W. W. Wendlandt

The Automation of Thermal Analysis Instrumentation:
Thermogravimetry and Differential Thermal Analysis 2

D. Hadži

Spectroscopic and Structural Aspects of Very Strong Hydrogen Bonds 7

Kurze Mitteilungen

S. Vajna

Graphische Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzung im Ionenaustausch 14

H.-D. Martin

Cycloadditionen eines intermediären Trimethylendradikals 16

A. Schlatter, E. Plattner et Ph. Javet

Oxydation de solutions d'acide iodhydrique par l'air en présence de lumière 19

W. Eichenberger, B. Fürst und E. C. Grob

Zum Vorkommen von Cholesterin in *Hosta undulata* (Liliaceen) 22

H. Friedli and P. Kistler

Removal of Ethanol from Albumin by Gel Filtration in the Manufacturing
of Human Serum Albumin Solutions for Clinical Use 25

Vortragsreferate 27

Praxis Technik Industrie

J. T. Clerc und E. Pretsch: Entwicklungstendenzen in der Instrumentalanalyse 29

D. Hody: Tendenzen der Verfahrenstechnik 31

P. Jakober: Das Internationale Maßsystem (SI), 1. Teil 35

Ein neues, computerkompatibles Differenzthermoanalyse-System 38

P. Feuz: Kernenergie-Streiflichter 39

Wirtschaft 40

Mitteilungen aus Industrie und Handel 41

Notizen 42

Chronik Information Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes 43

Chronik 45

Berichte Informationen 46

Veranstaltungen 49

Bücher 50



Titelbild:

Das Titriergerät für Wasserbestimmungen nach Karl Fischer ist ein Beispiel für den mannigfaltigen Einsatz von Elektronik und Feinmechanik im analytisch-chemischen Laboratorium. Grundbausteine für derartige Meßeinrichtungen sind zuverlässige Dosierorgane für Titerlösungen, wie sie die Motorkolbenbüretten mit Ziffernablesung darstellen. Elektronische Steuergeräte empfangen die Signale der Meßelektroden und formen sie selbsttätig – angepaßt an den Verlauf der Titrationskurve – in Befehlsimpulse an die Motorbüretten um. Damit werden alle subjektiven Beeinflussungen der Meßresultate vermieden. Ob Probleme aus der Farbstoff-, Erdöl- oder Lebensmittelchemie zu bearbeiten sind, können stets aus dem sorgfältig zusammengestellten Zubehörsortiment meßfertige Einrichtungen aufgebaut werden.

Werkbild METROHM AG, Herisau

The Automation of Thermal Analysis Instrumentation: Thermogravimetry and Differential Thermal Analysis*

By W. W. WENDLANDT

Thermochemistry Laboratory, Department of Chemistry, University of Houston, Houston (Texas) 77004 (U.S.A.)

Abstract

The automation of the thermal analysis instruments, differential thermal analysis (DTA) and the thermobalance, is described. The DTA instrument is capable of studying eight individual samples, each contained in a glass capillary tube, in a sequential manner. The samples are automatically introduced into the furnace, pyrolyzed to a preselected temperature limit, and then removed. After cooling the furnace back to room temperature, the cycle is repeated. Operation of the sample changing mechanism, furnace temperature programming, recording, and so on, is completely automatic.

The thermobalance is capable of recording the TC curves of eight samples in a sequential manner. The instrument consists of a recording top-loading balance, a furnace and temperature programmer, and an automatic sample changer. Each sample in the sample holder disk is positioned into the furnace automatically, heated to a preselected temperature, and then removed. After the furnace is cooled back to room temperature, the cycle is repeated with a new sample. Operation of the thermobalance is completely automatic and it requires no operator attention once the cycle is begun.

Introduction

Present day thermal analysis instruments are the culmination of a long period of development. The first crude instruments were manually controlled in that the data, *e.g.*, temperature, differential temperature, mass change, and so on, were recorded point by point by the operator. With the advent of various recording techniques, this tedious task was eliminated. Further sophistication of these instruments included automatic temperature programming and control, controlled furnace and sample environment, and data manipulation (differentiation, integration, and so on). The operator may now introduce a sample into the thermal analysis instrument, press a single button to start the heating cycle, and return in several hours to examine the conveniently recorded thermal curve.

One of the major disadvantages of the modern thermal analysis instrument is its inability to change samples

automatically. The operator must still manually introduce and remove each sample from the sample holder and furnace (except for multi-sample systems). The inability to perform this simple task prevents the automation of these instruments and also the unattended operation of them for long periods of time.

I would like to present the results of our work on the automation of thermal analysis instruments, namely, that of the thermobalance and differential thermal analysis. In attaining this goal, I have had to discard some of the traditional approaches to these instruments and implement new ideas to replace them. For clarity and simplicity, the automation of each instrument will be discussed separately.

Differential Thermal Analysis (DTA)¹

The modern differential thermal analysis (DTA) instrument is derived from the two thermocouple design suggested by ROBERTS-AUSTEN² in 1899. Many instruments have been designed and constructed since that time, each slightly different in the design of the furnace, furnace programmer, recording equipment, sample holder geometry, and so on. SMOTHERS and CHIANG³ in 1958 described some 225 instruments located throughout the world. This list was deleted in the second edition⁴, but the latter included a bibliography of some 4248 references to DTA literature, many of them describing the instrumentation employed by the investigators. Modern DTA equipment is adequately summarized in various textbooks⁵⁻⁸ while specifications on commercially available instruments are described elsewhere⁹.

Present day instruments are capable of automatic operation in that after manual introduction of the sample, the temperature rise is controlled by a furnace programmer which will turn off the instrument after a preselected temperature limit is attained. After cooling

* Lecture given at the Technical Congress on the occasion of the 5th International Exhibition of Laboratory, Chemical Engineering, Measurement and Automation Techniques in Chemistry on September 15, 1971, in Basle.

the furnace back to room temperature, the pyrolyzed sample is removed from the sample holder, a new sample is introduced, and the heating cycle repeated. The automated DTA instrument reported here is capable of studying eight samples in a sequential manner. The samples are automatically introduced into the furnace, pyrolyzed to a preselected temperature limit, and then removed. After cooling the furnace back to room temperature, the cycle is repeated. Operation of the sample changing mechanism, furnace temperature rise and cooling, recording, and so on, is completely automatic.

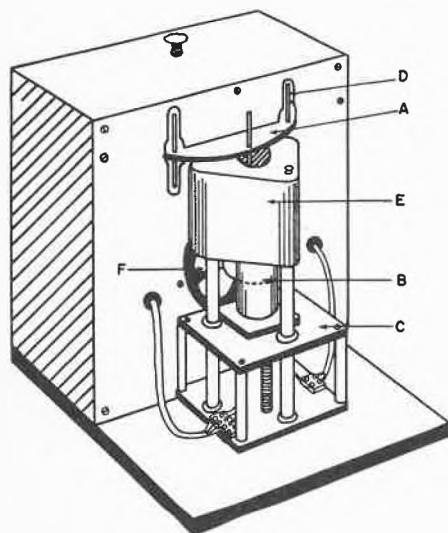


Figure 1. General view of instrument sample changer, furnace, and furnace platform. A Sample holder plate, B Furnace, C Furnace platform assembly, D Sample capillary tube, E Furnace insulation, F Cooling fan

General instrument features. A line drawing of the sample changing mechanism, furnace and furnace platform is shown in Figure 1.

The powdered samples are contained in glass capillary tubes, D, of 1.6 to 1.8 mm i.d., which are placed in the circular sample holder plate, A. The aluminum sample holder plate is 8.0 in diameter by $\frac{1}{8}$ inch thick and has provision for retaining the eight glass capillary tubes. The glass tubes are held in their respective positions by means of small spring clips. The plate is rotated by a small synchronous electric motor equipped with an electromagnetic clutch. The rotation of the plate by the motor is controlled by a lamp-slit-photocell arrangement. Adjacent to each sample holder position is a 0.50×0.06 inch slit cut in the aluminum plate. Alignment of the plate slit between the lamp and photocell by the drive motor permits exact positioning of each capillary tube with furnace cavity.

After the capillary tube is in position, the furnace platform, C, is raised so that the tube is positioned into the aluminum heat transfer sleeve, located on the sample thermojunction. Movement of the furnace platform is controlled by a reversible electric motor connected to the

platform by a screw-drive. Upper and lower limits of travel are controlled by two micro-switches. The furnace is insulated from the platform by a 0.25 inch layer of transite and while in the heating position, by a Marinite sleeve, E. Rotation interval for sample changing is 15 sec while it takes 50 sec to raise the furnace platform to the full upper limit.

After the sample has been heated to the upper temperature limit, the furnace is lowered, the sample holder plate rotates to a new position, and a cooling fan is activated to direct air on the hot furnace. Cooling time for the furnace, from 450°C to room temperature, takes about 20 minutes. After the furnace has been cooled to room temperature, the above cycle is repeated with a new sample.

Furnace and sample chamber. A schematic diagram of the furnace and sample chamber is shown in Figure 2.

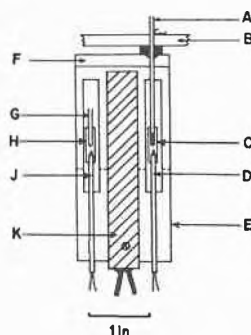


Figure 2. Furnace and sample chamber. A Glass capillary tube for sample, B Sample holder plate, C Sample heat transfer sleeve, D Sample thermocouple, E Furnace block, G Reference capillary tube, H Reference heat transfer sleeve, J Reference thermocouple, K Heater cartridge

The cylindrical furnace, E, is 1.5 inches in diameter by 3.3 inches in length, and is heated by a 210-watt stainless steel heater cartridge, K. The upper temperature limit of the furnace is about 500°C . The sample and reference cavities are about 0.25 inches in diameter by 1.5 inches in length. Thermal contact between the sample and reference capillary tubes, A and G, is made by the aluminum heat transfer sleeves, C and H. The cylindrical sleeves are about 0.7 inches in length. The

¹ W. W. WENDLANDT and W. S. BRADLEY, *Anal. Chem. Acta* 52 (1970) 397.

² W. C. ROBERTS-AUSTEN, *Metallographist* 2 (1899) 186.

³ W. J. SMOTHERS and Y. CHIANG, *Differential Thermal Analysis: Theory and Practice*, Chemical Publishing Co., New York 1958, p. 294-399.

⁴ W. J. SMOTHERS and Y. CHIANG, *Handbook of Differential Thermal Analysis*, Chemical Publishing Co., New York 1966.

⁵ W. W. WENDLANDT, *Thermal Methods of Analysis*, Interscience-Wiley, New York 1964, Chapter 6.

⁶ P. D. GARN, *Thermoanalytical Methods of Investigation*, Academic Press, New York 1965, Chapter 4.

⁷ Reference 3, Chapter 8.

⁸ E. M. BARRALL and J. F. JOHNSON, in *Techniques and Methods of Polymer Evaluation* (P. E. SLADE and L. T. JENKINS, Eds.), Dekker, New York 1966, Chapter 1.

⁹ Anon., *Industrial Research* 1969 (Nov.) 25.

ends of the sleeve are drilled out so that the sample tube and the $\frac{1}{16}$ inch in diameter ceramic insulator tube, *D* or *J*, fit closely within the sleeve. To minimize heat-leakage from the furnace to the sample holder plate, *B*, a transite cover, *F*, is used to enclose the top of the furnace.

A schematic diagram of the instrument components and the furnace programmer is shown in Figure 3.

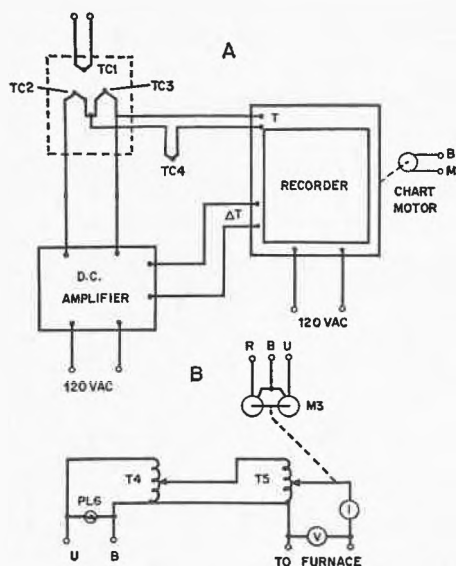


Figure 3. *A* Schematic diagram of DTA components, *B* Schematic diagram of furnace programmer. *TC2*, *TC3*, *TC4* Chromel-Alumel thermocouples; *M3* Motor, dual; *T4* and *T5* Transformer, variable voltage; *PL6* Pilot lamp; Voltmeter; Ammeter

The ΔT voltage from the differential thermocouples *TC2* and *TC3*, is amplified by a Leeds and Northrup microvolt d.c. amplifier, and is recorded on one channel of a Varian Model G-22 strip-chart potentiometric recorder. The sample temperature, as detected by thermocouple *TC3* and the 0°C reference junction thermocouple *TC4*, is recorded on the other channel. A chart-speed of 6 inches per hour was employed on all of the heating runs.

The furnace temperature programmer is similar to that previously described¹⁰. Movement of the contact wiper arm of transformer *T5* is controlled by a dual-speed motor unit. The drive motor speed is $\frac{1}{2}$ RPM while the reset motor is $\frac{1}{2}$ RPM. Reset limit of the wiper arm is controlled by a micro-switch connected in series with the reset motor. Variable furnace heating rates can be obtained by varying the output voltage from transformer *T4*. A 120 V output gives a furnace heating rate of about 7°C/min; 90 V gives a heating rate of 4°C/min.

Procedure. The procedure for a run consists of weighing out the samples into the eight glass capillary tubes. Sample sizes usually ranged in weight from 1 to 8 mg. The glass capillary tubes are placed in the sample holder plate, a convenient ΔT range is selected on the amplifier, and the meter relay activated by movement of the lower

temperature contact. Operation of the instrument is then completely automatic. All eight samples are heated in a sequential manner and after the eighth sample is run, the instrument shuts off all power to the various components *via* the latching relay.

Applications

Two sequential DTA runs of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ samples are shown in Figure 4.

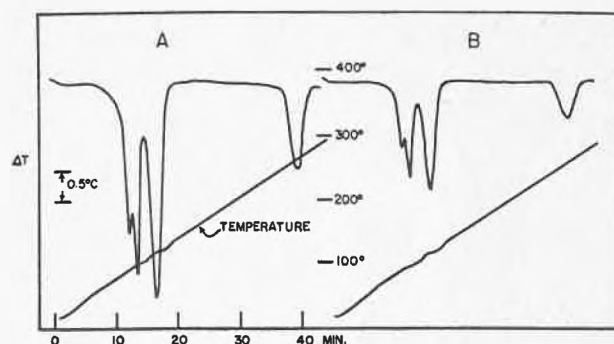


Figure 4. DTA curves of two samples of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Sample A 5.72 mg; Sample B 3.32 mg

The DTA curve and the temperature of the sample are shown by the two curves for samples *A* and *B*. The only difference in the samples is their weight. The curves show the dehydration reactions of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ very clearly. The first shoulder peak indicates the evolution of liquid water by the reaction,



while the second endothermic peak is due to the vaporization of the liquid water¹¹. The formation of the *l*-hydrate is indicated by the third endothermic peak, as given by the reaction,



The fourth endothermic peak is caused by the dehydration of the *l*-hydrate, according to,



A large number of inorganic salt hydrates have been studied by the automated instrument. The convenient size of the recorded curve permits the chart paper to be cut to fit a *E-Z* sort punched card and hence filed for easy reference at some future date. The instrument should find a wide use for the routine DTA examination of a large number of samples, both inorganic and organic. The automated features of the instrument should permit convenient computer interfacing so that reaction temperatures, peak areas, and so on, can be easily calculated or tabulated.

The Thermobalance¹²

HONDA¹³ was perhaps the first investigator to use the term "thermobalance" to describe an apparatus which was used to determine the continuous weight-change of a sample as the sample was heated to elevated temperatures in a furnace. Although the instrument was rather crude, it enabled him to obtain weight-change curves of a number of inorganic compounds and also to establish a Japanese school of thermogravimetry, the results of which have been summarized by SAITO¹⁴. In 1923, a similarly crude thermobalance was described by GUICHARD¹⁵ which was to be the first of a large number of instruments used by French workers in this field.

The historical development of the modern thermobalance has been adequately described by GORDON and CAMPBELL¹⁶, DUVAL¹⁷, WENDLANDT⁵, KEATTCH¹⁸, SAITO¹⁹, and others^{6, 20}. The modern instruments have been described in well-known textbooks in the field^{17, 5, 6} and other sources^{18, 21}. By far the most sophisticated multi-function instrument is the Mettler thermobalance, as described by WIEDEMANN²². Besides recording the weight-change curves of a sample at two different sensitivities, it also records the derivative of the weight-change and the DTA curve. Another multi-function instrument, the Derivatograph, has previously been described by PAULIK *et al.*²³

The modern thermobalance is an automatic instrument in that the weight-change of a sample can be recorded over a wide temperature range. Little attention has been given to the introduction of a new sample automatically into the furnace chamber or of studying multiple samples in a sequential manner. The automated instrument reported here is capable of automatic sample changing and temperature programming. Eight samples, contained in the rotatable sample holder disk, can be studied in an individual manner. A schematic diagram of the balance, furnace, and sample changer mechanism is shown in Figure 5, while a diagram of the furnace and sample holder configuration is given in Figure 6.

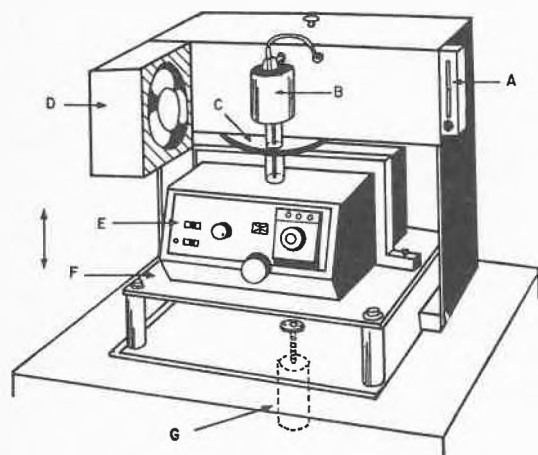


Figure 5. Schematic diagram of the balance, furnace, and sample changer mechanism. A Gas flow-meter, B Furnace, C Sample holder disk, D Cooling fan, E Cahn Model RTL recording balance, F Balance platform

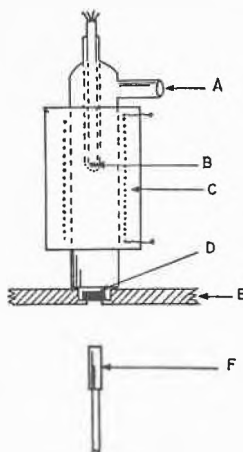


Figure 6. Schematic illustration of the furnace and sample holder. A Gas inlet tube, B Thermocouples, C Furnace heater windings and insulation, D Sample container, E Sample holder disk, F Ceramic sample probe

The thermobalance is conventional in design in that it consists of a top-loading recording balance (Cahn Model RTL balance), a Leeds and Northrup four-channel multi-point potentiometric recorder (0 to 5 mV full-scale), a small tube furnace, a sample changer mechanism, and an automatic furnace temperature programmer. Perhaps the most novel feature of the instrument is the automatic sample changing mechanism which operates in the following manner: The samples to be investigated are placed into small cylindrical platinum containers, Fig. 6 (D), (5.0 mm in diameter by 2.0 mm in height). Eight such containers are placed in the circular indentations cut in the periphery of the 0.25 in. thick by 8.0 in. in diameter aluminum sample holder disk, Fig. 6 (E). The sample containers are positioned directly below the opening of the tube furnace, Fig. 6 (C), by the rotation of a small electric motor connected to a micro-switch which is tripped by an indentation in the circumference of the disk. The positioned sample is picked up by the ceramic sample probe, Fig. 6 (F), which is attached to the beam of the balance. Movement of the entire balance

¹⁰ W. W. WENDLANDT, *J. Chem. Educat.* 38 (1961) 571.

¹¹ W. W. WENDLANDT, *Thermochim. Acta* 1 (1970) 11.

¹² W. S. BRADLEY and W. W. WENDLANDT, *Anal. Chem.* 43 (1971) 223.

¹³ K. HONDA, *Sci. Rep. Tohoku Univ.* 4 (1915) 97.

¹⁴ H. SAITO, *Thermobalance Analysis*, Gijitsu Shoin, Tokyo 1962.

¹⁵ M. GUICHARD, *Bull. Soc. Chim. France* 33 (1923) 258.

¹⁶ S. GORDON and C. CAMPBELL, *Anal. Chem.* 32 (1960) 271 R.

¹⁷ C. DUVAL, *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, Second Edition, Elsevier, Amsterdam 1963.

¹⁸ C. KEATTCH, *An Introduction to Thermogravimetry*, Heyden, London 1969.

¹⁹ H. SAITO, *Thermal Analysis* (R. F. SCHWENKER and P. D. GARN, Eds.), Academic Press, New York 1969, p. 11-24.

²⁰ H. C. ANDERSON, *Techniques and Methods of Polymer Evaluation* (P. E. SLADE and L. T. JENKINS, Eds.), Dekker, New York 1966, Chapter 3.

²¹ W. W. WENDLANDT, *Lab. Management* 1965 (October) 26.

²² H. G. WIEDEMANN, *Achema Congress Paper, Frankfurt (Germany)* June 26, 1964.

²³ F. PAULIK, J. PAULIK, and L. ERDEY, *Z. Anal. Chem.* 160 (1958) 241.

and the balance platform, Fig. 5 (E and F), is controlled by a motor-driven screw in the base of the platform. The motor is reversible so that the platform can be raised or lowered with limits of movement in both directions controlled by micro-switches. After the sample is positioned in the central part of the furnace, the furnace is flooded with nitrogen or some other gas, and the furnace temperature programmer activated. On attaining a pre-selected furnace maximum temperature limit, the balance is lowered and the sample container retained by the sample holder disk. The disk then rotates to position a new sample at the base of the furnace. A cooling fan, Fig. 5 (D), is activated, which cools the furnace to a preselected lower temperature limit at which point the entire cycle is repeated, using a new sample. The heating and cooling cycles are performed on eight successive samples. Each sample is preweighed into the sample containers using a Mettler semi-micro printing balance. The individual sample containers are tared to within $\pm$ mg (empty weight is about 130 mg); each sample is kept under 10.0 mg so that the recorder pen deflection remains on the recorder scale. The recorder mass range is 0 to 10 mg at 1.00 mg per in. on a 10 in. wide chart; a chart speed of $1/15$ or $1/6$ inch per min was normally used.

Procedure. The eight samples were weighed out into the previously tared platinum containers, using a semi-micro balance. Sample weights usually ranged from 5 to 9 mg although larger samples could be employed if the tare control on the balance was used to keep the recorder pen on scale. The sample containers were then loaded into the sample holder disk, the positioning of the latter being controlled by the manual override switch. The number 1 sample was then positioned under the furnace and the lower-limit set point of the meter-relay activated. This caused the balance platform to rise, activated the recorder chart-drive and recording mechanism, and turned on the furnace temperature programmer. Elevation of the balance platform was limited by a micro-switch which also deactivated the platform motor circuits. After the furnace reached a preselected upper furnace temperature limit, as set by the meter-relay, the balance platform was automatically lowered. The spent sample and container were retained by the sample holder disk, and the cooling fan was activated. A new sample was then positioned beneath the furnace. This entire cycle was then repeated for all of the samples retained in the sample holder disk. Operation of the instrument was completely automatic and it required no operator attention after it was started. All samples were studied under dynamic nitrogen atmosphere whose gas flow-rate was 50 ml per min.

The precision and accuracy of the weight recording were estimated at about $\pm 1\%$ while the temperature recording was estimated at about $\pm 5\%$. Full scale recorder deflection for the temperature measurement was about 1000°C , which was roughly the upper temperature limit of the Vycor tube furnace employed.

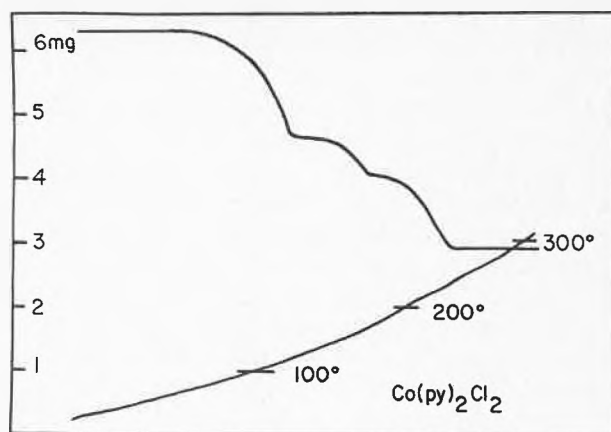
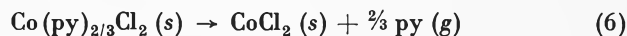
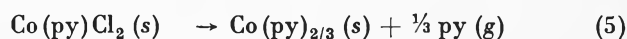
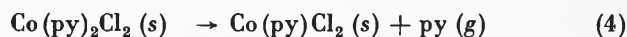


Figure 7. TG curve of $\text{Co}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ in N_2 atmosphere. Sample size 6.26 mg. Furnace temperature curve illustrated

Applications

The TG curve of $\text{Co}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ is illustrated in Figure 7. The TG curve of this compound has previously been described by ALLAN *et al.*²⁴ and OCONE *et al.*²⁵. The curve obtained here agrees well with the thermal dissociation reaction, as given by the equations:



Three successive TG curves of various nickel(II) salt hydrates are illustrated in Figure 8. In the case of $\text{Ni}(\text{CHO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, the first weight-losses in each curve were due to the hydrate water evolution. The resulting anhydrous nickel(II) salts then dissociated to yield a residue of NiO . In the case of $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, the first weight-loss was due to the evolution of water followed closely by the sublimation of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. The residue obtained was NiSO_4 .

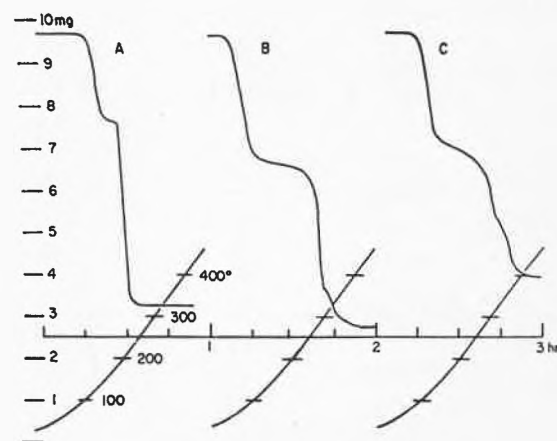


Figure 8. Successive TG curves of some hydrated nickel(II) salts. A $\text{Ni}(\text{CHO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 9.87 mg; B $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 9.24 mg; C $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 9.60 mg; furnace temperature indicated; nitrogen atmosphere

The obvious advantage of the automated thermobalance system over existing instruments is the ability to determine the weight-loss curves of eight successive samples. Operation of the instrument is completely automatic and once the cycle is begun, the instrument does not require the attention of the operator until the eighth sample curve is completed. The instrument should find use for the routine TG examination of a large number of samples, each to be studied under identical thermal conditions. Being completely automated, data reduction or control by a small digital computer could easily be accomplished.

Acknowledgments

The author would like to acknowledge the assistance of Mr. W. SHERMAN BRADLEY who so ably constructed these instruments and made other contributions to their development, and to the ROBERT A. WELCH Foundation of Houston (Texas) for their financial support.

²⁴ J. R. ALLAN, D. H. BROWN, R. H. NUTTALL, and D. W. A. SHARP, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26 (1964) 1895.

²⁵ L. R. OCONE, J. R. SOULEN, and B. P. BLOCK, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 15 (1960) 76.

Spectroscopic and Structural Aspects of Very Strong Hydrogen Bonds*

By D. HADŽI

Department of Chemistry, University of Ljubljana, Murnikova 6, Ljubljana (Yugoslavia)

Abstract

Features in vibrational spectra of systems with very short and strong hydrogen bonds are discussed with respect to possible types of the hydrogen bond potential. Particular attention is devoted to possibly symmetrical hydrogen bonds. Informations about some other physical properties and the structural characteristics are also considered.

Introduction

Most of the knowledge about hydrogen bonding stems from data gathered by various experimental methods on weak to medium strong bonds. Correlations between characteristic quantities such as X—H and X—H...Y distances, infrared frequency shifts, enthalpies, NMR shifts, acidities, etc. have been established for such bonds and theoretical treatments usually adopt corresponding parameters. In recent years data on strong bonds are becoming increasingly available showing that they are rather widespread in nature and, moreover, responsible for many important phenomena of the solid and liquid state, and possibly in biological systems. The strong hydrogen bonds present peculiar and challenging problems which often are not straight extrapolations of those appearing with weaker bonds. We shall be concerned in the following with some of those problems following the lead of infrared spectra.

Infrared spectroscopy has been in the past a source of most important informations on hydrogen bonding and still is the easiest method for their detection and characterisation. The most general manifestations of hydrogen bonding appearing in infrared spectra—band shifts and broadening, increase of absorption intensity—are well known. Very often, and particularly when the shift is of the order of 500 cm⁻¹, the X—H stretching band develops an irregular structure and more or less distinct

submaxima. This is particularly well documented with dimeric and polymeric carboxylic acids¹. The origin of the submaxima has been treated in terms of FERMI resonance of the ν X—H fundamental mode with combinations of internal modes¹ and good evidence for this has been recently presented². More sophisticated approaches based on the interaction of ν X—H with the low frequency “intermolecular” mode of the hydrogen bond have also been advanced^{3,4}.

Very strong hydrogen bonds-spectral and other characteristics

With hydrogen bonds stronger than, for instance, those in carboxylic dimers the absorption pattern in the region above 1600 cm⁻¹ is very peculiar. Instead of one, more or less structured, X—H stretching band there appear several, most often three bands (Fig. 1) which are connected with proton vibrations. This type of spectra has been designated (i) and the bands A, B, C⁵ may be taken as characteristic of a class of very strong hydrogen bonds. As an excuse for this classification the fact may be taken that with type (i) spectra the usual correlations based on ν X—H shifts and other band characteristics lose their meaning since it simply cannot be decided which peak represents actually the stretching mode.

* Partly based on a lecture given to the *Société Vaudoise des Sciences Naturelles*, Lausanne, 29 Octobre, 1970.

¹ S. BRATOŽ, D. HADŽI, and N. SHEPPARD, *Spectrochim. Acta* 8 (1956) 249.

² A. M. BELLOCQ, C. PERCHARD, A. NOVAK, and M. L. JOSIEN, *J. Chim. Physique* 1965, 1334.

³ Y. MARÉCHAL and A. WITKOWSKI, *J. Chem. Physics* 48 (1968) 3697.

⁴ S. F. FISHER, G. L. HOFACKER, and M. A. RATNER, *J. Chem. Physics* 52 (1970) 1934.

⁵ D. HADŽI, *J. Pure & Appl. Chem.* 11 (1965) 435.

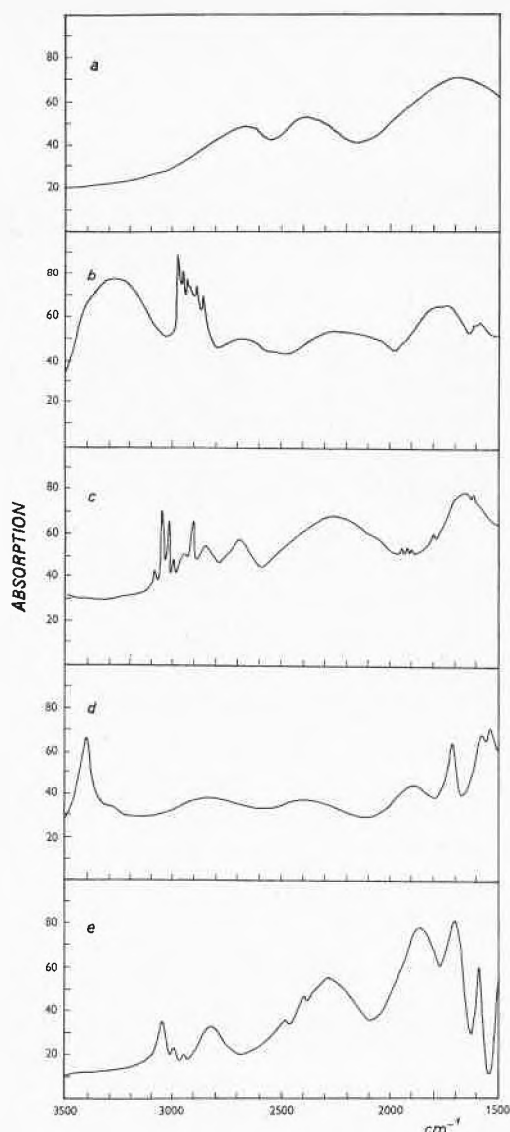


Fig. 1. Examples of (i) type spectra

- a KH_2PO_4
 b 2,3,4-trimethyl-pentane-2,4-phosphinic acid hydrate
 c *p*-toluene seleninic acid
 d acetylglycine
 e adduct of trichloroacetic acid with dimethylsulphoxide

There are many one and two component, solid and liquid systems which exhibit this type of spectra. Examples (Table 1) of single component systems are inorganic and organic hydrogen phosphates and arsenates, arsenic, seleninic and phosphinic acids, and certain acid salts of carboxylic acids (type B⁶). The two component systems are in general adducts of acids with appropriate bases⁷.

Before analysing the features in type (i) spectra we shall briefly review the informations obtained by other methods. An illustration of the strength of these bonds is given by the equilibrium constants and enthalpies of formation for some acid-base systems in solution (Table 2). The data were obtained⁸ by infrared spectrophotometry and the values of the thermodynamic quantities

Table 1. Examples of hydrogen bonded crystals exhibiting type (i) infrared spectra

Compound	$R_{O...O}$ (Å)	Frequencies of A, B, C bands (in cm^{-1})	Ref.
KH_2PO_4	2.48	2750, 2400, 1600	a
KH_2AsO_4	2.49	2700, 2350, 1680	b
$\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$	2.55	2750, 2350, 1600	c
KH-di- <i>p</i> -nitrobenzoate	2.48	2800, 2450, 1920	d
2,3,4-trimethyl-pentane-2,4-phosphinic acid hydrate	2.49	2600, 2120, 1630	e
Dibenzyl phosphate	2.49	2650, 2280, 1700	f
Phenylseleninic acid	2.52	2720, 2270, 1660	g
KH-phthalate	2.546	2900, 2450, 1900	h
Acetylglycine	2.558	2800, 2400, 1924	i
Dimethylarsinic acid	2.57	2700, 2350, 1740	j

- a G. E. BACON and R. S. PEASE, *Proc. Roy. Soc. A* 230 (1955) 359.
 b D. H. DICKSON and A. R. ÜBBELOHDE, *Acta Crystallogr.* 3 (1950) 6.
 c S. S. CAPLAN, M. I. KAY, and B. MOROSIN, *Ferroelectrics* 1 (1970) 31.
 d H. N. SHRIVASTAVA and J. C. SPEAKMAN, *J. Chem. Soc.* 1961, 1151.
 e D. D. SWANK and C. N. CAUGHLAN, *Chem. Comm.* 1968, 1051.
 f J. D. DUNITZ and J. S. ROLLETT, *Acta Crystallogr.* 9 (1956) 327.
 g J. H. BRYDEN and J. D. McCULLOUGH, *Acta Crystallogr.* 7 (1954) 833.
 h Y. OKAYA, *Acta Crystallogr.* 19 (1965) 879.
 i J. DONOHUE and J. MARSH, *Acta Crystallogr.* 15 (1962) 961.
 j J. TROTTER and T. ZOBEL, *J. Chem. Soc.* 1965, 4466.

Table 2. Equilibrium constants and enthalpies of association of chloroacetic acids with some oxo bases (in CCl_4 , 25°C)

Acid	Base*	K_{as} ($1 \cdot \text{mol}^{-1}$)	ΔH ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Monochloroacetic	DPSO	$1.55 \cdot 10^3$	6.5
	DMSO	$5.63 \cdot 10^3$	8.6
	TPPO	$7.16 \cdot 10^3$	10.2
	TOPO	$1.60 \cdot 10^5$	13.4
Dichloroacetic	DPSO	$2.37 \cdot 10^3$	6.9
	DMSO	$1.9 \cdot 10^4$	9.4
	TPPO	$4.36 \cdot 10^4$	12.2
	TOPO	$3.14 \cdot 10^5$	23.7
Trichloroacetic	DPSO	$4.77 \cdot 10^3$	7.4
	DMSO	$4.53 \cdot 10^4$	10.1
	TPPO	$7.00 \cdot 10^4$	13.9
	TOPO	$8.20 \cdot 10^5$	29.2

- * DPSO = diphenylsulphoxide
 DMSO = dimethylsulphoxide
 TPPO = triphenylphosphine oxide
 TOPO = trioctylphosphine oxide

are much higher than the often quoted "average" hydrogen bond energies.

Crystal structure data are available for a score of substances exhibiting type (i) spectra. They show that $R_{O...O}$ (the hydrogen bond lengths) are in the broad range of 2.57 Å to 2.45 Å (Table 1). Representatives of any type of association by hydrogen bonds are found in this small collection: open and ring dimers (acid salts of carboxylic acids and dimethylarsinic acid, respectively) chains and networks (phosphates), and even bonds between unlike molecules. Some are formally charged but others are neutral.

Semitheoretical potential functions^{9,10} for O—H ... O hydrogen bonds of 2.55 Å or less predict the existence of two rather closely spaced minima separated by a small barrier which allows the proton to tunnel between the minima nearer to one or the other oxygen (or other corresponding heavy atom). The minima may be equally deep or otherwise (Fig. 2) which depends on difference between the proton donating and accepting atoms or groups and their protonic energy levels. In general, it is expected that the structures of the type (AHA)⁻ where AH is a BRÖNSTED acid and A⁻ its conjugate base (mono or polyatomic) and similarly (BHB)⁺ will have hydrogen bonds with equally deep minima which, however, may be distorted to unlike ones particularly in crystals under the influence of cooperative effects.

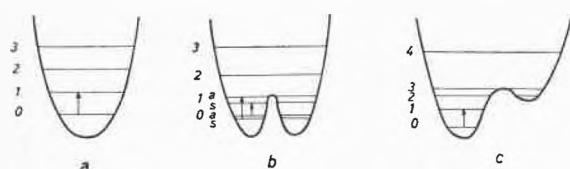


Fig. 2. Some schematic potentials with vibrational levels

- a single minimum
b symmetric double minimum
c asymmetric double minimum

The X-ray diffraction studies and even those using neutron beams are not very helpful in providing detailed information about the type of potential and the proton motions. What can be learned from neutron diffraction measurements are the probable distances between the two minima after the corrections for thermal motions have been taken. However, even this is possible only to a lower limit of about 0.16 Å since at this limit the diffraction effects of a proton moving with a large amplitude in a flat central minimum are the same as for a proton tunneling between minima of this spacing¹¹. Symmetrically divided proton densities i.e. half-density near to each oxygen may indicate either a statically disordered structure or tunneling. Such cases are e.g. ice¹² and boric acid¹³. However, the barrier is here too large to allow tunneling neither is there any other evidence for it except in connection with defects. If the distances between the heavy atoms around the bridging proton are unequivalent then it is clear that the proton has no equal probability of dwelling, i.e. the potential is asymmetric. For instance, the C—O bonds in one molecule of glycolic acid in rubidium hydrogen bisglycolate¹⁴ are 1.212 and 1.308 Å, and in the other 1.241 and 1.264 Å, respectively. The proton is certainly fixed near the oxygen with the longest distance and the potential is considered to be asymmetric even without locating the proton. KH₂PO₄ (KDP) is a more difficult case. The neutron diffractions¹⁵ show an elongated spot along the O ... O axis in which the protons may be placed about 0.30 Å apart. This is compatible either with a true or

statistical equality of the potential minima as well as with a flat, central potential. KDP is representative of a large family of ferroelectrics and is undergoing the transition at 121°K. This property prompted extensive investigations of which particularly those using nuclear magnetic resonance and relaxation methods have given more detailed information about proton dynamics. The proton motions are closely related to the mechanism of the spontaneous polarization and the changes near the transition are well reflected in the proton (and deuteron) correlation times. It is not possible to enter here the details, but for the present purpose it is enough to note that the potential is asymmetric so that the proton executes many oscillations in the deeper well before it jumps over to the other well. The mean time between the jumps in KD₂PO₄ is estimated to be 10⁻¹² sec¹⁶. The jumps are assisted by energy from lattice vibrations and the jumps of a series of protons are correlated so that the potential wells exchange their depth. On the time scale of the diffraction experiment the minima are equalised and the diffraction picture shows an equal probability for the proton on both sides of the bond. In the ferroelectric phase the frequency of the vibrational mode assisting the protons goes to zero and the protons are practically frozen in on one side of the bonds. This is shown also in the diffraction picture¹⁵. KDP and RbDP have a third, high temperature phase¹⁷, in which there is no appreciable proton jumping. For the following discussion of the infrared spectra it is important to note that the spectra of all three phases are essentially similar in the high frequency region i.e. each phase exhibits the A, B, C bands at about 2750, 2400 and 1600 cm⁻¹. There are, of course, important differences in the lower frequency regions. Informations about proton motions corresponding to those from the ferroelectrics are not available for other materials exhibiting type (i) spectra to which we are now coming back and will examine preferably in the two component systems.

The study of two component systems offers the advantage that with the choice of suitable acid-base pairs the strength of the hydrogen bonding can gradually be changed and thus its influence on spectral and other features may be systematically observed. Two such series were investigated; in one mono-, di-, and trichloro-

⁹ M. CURRIE and J. C. SPEAKMAN, *J. Chem. Soc. A* 1970, 1923.

⁷ D. HADŽI and N. KOBILAROV, *J. Chem. Soc. A* 1966, 439.

⁸ J. RAJNVAJN, Thesis, University of Ljubljana, 1971.

⁹ E. R. LIPPINCOTT, I. N. FINCH, and R. SCHROEDER, in *Hydrogen Bonding*, p. 361, Pergamon, Oxford 1959.

¹⁰ C. REID, *J. Chem. Physics* 30 (1959) 182.

¹¹ W. C. HAMILTON and J. A. IBERS, *Hydrogen Bonding in Solids*, p. 110, Benjamin, New York 1968.

¹² S. W. PETERSON and H. A. LEVY, *Acta Crystallogr.* 10 (1957) 70.

¹³ B. M. CRAVEN and T. M. SABINE, *Acta Crystallogr.* 20 (1966) 214.

¹⁴ L. GOLIC and J. C. SPEAKMAN, *J. Chem. Soc.* 1965, 2521.

¹⁵ G. E. BACON and R. S. PEASE, *Proc. Roy. Soc. A* 230 (1955) 359.

¹⁶ R. BLINC, in *Advances in Magnetic Resonance*, Vol. 3, p. 141, Academic Press, New York 1968.

¹⁷ R. BLINC, V. DIMIC, D. KOLAR, G. LAHAJNAR, J. STEPISNIK, S. ŽUMER, N. VENE, and D. HADŽI, *J. Chem. Physics* 49 (1968) 4996.

acetic acids were the proton donors and as acceptors sulphoxides, phosphine oxides and similar oxo bases were used⁷. In the other series isothiocyanic acid was the donor and the bases were extended towards the weaker extreme¹⁸. The main results of these investigations combined with those on single component, solid systems will be here only summarised since the details are already published. The pattern of the A, B, C bands seems to be rather characteristic of the proton donor; the band frequency and the intensity are but little influenced by changes of phase or temperature. If the bond strength is increased the higher frequency band (A) will move to lower frequencies whereas those of bands B and C change very little. The intensity of A decreases whereas B, and particularly C, increases. This can be well observed with adducts of isothiocyanic acid which cover the range from the weakest bonds where the ν NH band has a simple contour to well developed (i) type spectra. This is due to the weak self association of HNCS which, in turn, is a strong donor of protons. The shift and intensity increase of the NH stretching band are linearly related¹⁸. This trend holds for the main peak up to the point where the extra bands B and C begin to appear, but also further on if the sum of the intensities of all three bands is considered. This point is of importance for the explanation of the origin of these bands.

Since the systems with (i) type spectra have $R_{O...O}$ distances for which potentials with comparably deep minima and low barriers are expected it was tempting to seek the explanation for the multiplicity of bands in terms of transitions between the split vibrational levels in such potentials¹⁹. This is shown schematically in Fig. 2. Moreover, it was possible to fit the observed frequencies of KDP to a reasonable potential²⁰. However, it is this very example which casts the strongest doubts on this explanation because the bands A, B, C change very little throughout the crystalline phase changes where the potential must be changing considerably. At any rate, the instantaneous potential in KDP as seen by the proton is too asymmetric to give rise to such strong splitting as the A, B, C bands suggest. In the acid-base adducts the potential is estimated to change much more than the frequencies of the A, B, C bands reflect. The comparison of the frequencies predicted from model potentials with the observed bands is, however, not very reliable because of many factors which complicate the actual spectra, but nevertheless the trends in the A, B, C bands are too different from what one is expecting on hand of model potentials²¹. It is actually surprising that nothing like typical double minimum energy terms is in fact observed amongst the many examples. Probably in systems exhibiting type (i) spectra the difference between the two minima of potential energy exceeds the spacing between the ground and first excited level. The proton is thus located in the deeper well and this explains why the A, B, C bands are to some extent influenced by the structure of the proton donor. The location of the

proton is shown also by other spectral features e.g. carbonyl frequencies.

Since the explanation based on proton tunneling appears unlikely an alternative one was proposed⁷. The bands B and C are believed to be due to an intensity contributing interaction between the X-H fundamental, represented by band A, and overtones which are most likely those of X-H deformation vibrations. This is supported by the fact that the frequencies of the bands B and C roughly correspond to twice the δ X-H frequencies. It is also supported by the before mentioned intensity behaviour of all the three bands and by the fact that the bands appear in the RAMAN spectrum with a very similar pattern as in the infrared²². The necessary condition for the interaction between the fundamental and the overtones leading to the intensification of the latter is strong anharmonicity. This has now been proved beyond doubts^{23,8}. A quantitative background for this explanation is still lacking but, on the other hand, no strong objections against it exist amongst the known examples. An interesting explanation also involving overtones, has been proposed by CLAYDON and SHEPARD²⁴. They assume a single, broad ν OH absorption dissected by transmission regions in a pattern which foreshadows three separate bands. The generality of this hypothesis has been questioned⁸.

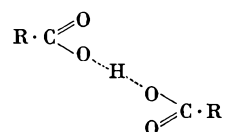
Possibly symmetrical hydrogen bonds

From semi-theoretical model calculations as well as from non-empirical calculations of energy surfaces symmetrical hydrogen bonds should be formed when $R_{O...O}$ is shortened beyond 2.5 Å. By "symmetrical" are understood bonds with a single, central minimum of potential energy for the proton between two heavy atoms. The minimum may be more or less flat or may even have a small hump at the bottom and thus being more accurately considered a double minimum potential. However, if the top of the barrier is well below the lowest vibrational level the potential will be for all practical purposes indistinguishable from a flat bottomed one without barrier.

The best known representative of symmetrical hydrogen bonds is in the $(FHF)^-$ ion. The F...F distance was determined by diffraction methods to be 2.264 Å (in $NaHF_2$ ²⁵) and also an approximate central position of the proton was found but, as mentioned before, it is not possible to differentiate by these methods between the single minimum potential and one with closely spaced double minima. In principle it should be possible to deduce this from the vibrational energy levels which, however, requires a reliable assignment of the bands. For example, the infrared spectrum of KHF_2 shows fundamental bands at 1225 and 1450 cm^{-1} , and a probable overtone at 5099 cm^{-1} . A RAMAN active band is at 600 cm^{-1} . The first proposed assignment²⁶ of the two infrared bands was to the two allowed transitions be-

tween the split levels ($\nu_{0s} \rightarrow \nu_{1a}$ and $\nu_{0a} \rightarrow \nu_{1s}$), but this has been later changed in favour of the alternative assuming a single minimum. The 1450 cm^{-1} band would thus be the asymmetric stretching and that at 1225 cm^{-1} the deformation vibration²⁷. Alternative assignments have also been discussed²⁸ showing the difficulties which arise even in such a simple case. The solution to the problem of the potential function in the $(\text{FHF})^-$ ion has been obtained by combining the isotope effect both in the vibrational spectra and on the $\text{F} \dots \text{F}$ distance²⁹. In fact, model calculations in which both the proton and the heavy atom vibrations are taken in account show that with symmetrical potentials there should be no change in the distance between the heavy atoms on deuterium substitution whereas double minimum potentials should cause an elongation of the hydrogen bond³⁰.

Another interesting example of symmetrical hydrogen bonding is HCrO_2^{31} which changes to a double minimum potential on replacing H by D. Potentially symmetrical hydrogen bonds are frequently encountered amongst the acid salts of carboxylic acids having the structure:



There are two main types of them. One, termed B by SPEAKMAN⁶, contains pairs of molecules in which the C—O bond lengths are close to those found with neutral salts and undissociated acids, respectively. They typically exhibit infrared spectra of type (i)⁵. In the other type, A in SPEAKMAN's classification⁶, the two molecules are equivalent and, most often, related by a centre of inversion or a two fold axis of rotation. The coincidence of the centre of the hydrogen bond with a crystallographic centre of symmetry is not a prerequisite for the equivalence of the molecules as shown, for instance, by the dileucine ion³². Neutron diffraction studies of a few acid salts have shown that the proton is indeed at or near the center of the hydrogen bond^{33,34,35} but, again, they cannot exclude the possibility that the potential has two minima and a low barrier in between. Even before the results of neutron diffractions were known it was concluded from the infrared spectra that the symmetry followed from X-ray diffraction analyses was not merely statistical but that the hydrogen bond in type A acid salts must be very nearly symmetrical³⁶. These spectra classified⁵ as (ii) are in fact so characteristic that they were often used as a lead to later following diffraction studies. The most striking feature in these spectra is a very strong and broad absorption culminating somewhere between 600 and 1200 cm^{-1} which appears instead of the usual OH stretching band in the higher frequency region of the spectra (Fig. 3).

The spectroscopic approach to the problem of the symmetry of the hydrogen bond in type A acid salts is

more difficult than in $(\text{FHF})^-$ since the spectra are far more complex. The most important step is to locate the bands concerned with the vibrations of the $\text{O} \dots \text{H} \dots \text{O}$ grupation, in particular the asymmetric stretching, and to study their behaviour on deuterium substitution and on cooling to low temperatures.

The assignment of the ν_{as} OHO vibration to the before mentioned strong absorption is considered to be now fairly certain. It is based on its dichroism in transmission and reflection (ATR) spectra of oriented samples, its absence from RAMAN spectra, and the mass effect³⁷. Indeed, in some acid salts, e.g. those of trichloroacetic acids and in $\text{NaH}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, the ν_{as} OHO band moves to lower frequencies by a factor close to that in harmonic oscillators whereas in others e.g. potassium hydrogen anisate, it moves very little. There are also differences in trends on cooling. No appreciable shift of ν_{as} OHO in the acid acetates is observed when the samples are cooled to liquid nitrogen temperature, but in others this band moves to lower frequencies by as much as 30 p.c. From this it is quite evident that the potential is not the same in all type A acid salts. Concentrating on the mass effect some comparisons can be made with the results of calculations on model potentials. For the cases where the frequency ratio of the proton and deuterium stretching bands is close to 1.4 it is very likely that the potential is a single minimum one whereas for cases showing a ratio close to 1 an asymmetric double minimum one is more probable^{21,30}. For any more definite and reliable statements about the shape of the potential function it would be necessary to observe several bands due to transitions between higher levels but the prospects of assigning these are not bright at all. However, there is some additional evidence in favour of the genuine symmetry of the hydrogen bond in certain acid salts or otherwise. A qualitative argument for the assymetry in those cases

¹⁸ S. DETONI, D. HADŽI, R. SMERKOLJ, J. HAWRANEK, and L. SOB-CZYK, *J. Chem. Soc. A* 1970, 2851.

¹⁹ R. BLINC and D. HADŽI, in *Hydrogen Bonding*, p. 147, Pergamon, Oxford 1959.

²⁰ R. BLINC and D. HADŽI, *Mol. Physics* 1 (1958) 391.

²¹ R. SOMORJAI, Thesis, Princeton University, 1963.

²² D. HADŽI and A. NOVAK, unpublished.

²³ A. FOLDES and C. SANDORFY, *J. Mol. Spectroscopy* 20 (1966) 262.

²⁴ M. F. CLAYDON and N. SHEPPARD, *Chem. Comm.* 1969, 1431.

²⁵ J. A. IBERS, *J. Chem. Physics* 40 (1964) 402.

²⁶ J. A. A. KETELAAR, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 50 (1941) 523.

²⁷ G. L. COTÉ and H. W. THOMPSON, *Proc. Roy. Soc. A* 210 (1951) 206.

²⁸ R. BLINC, *Nature* 182 (1958) 1016.

²⁹ J. A. IBERS, *J. Chem. Physics* 41 (1964) 25.

³⁰ T. R. SINGH and J. L. WOOD, *J. Chem. Physics* 50 (1969) 3572.

³¹ R. G. DELAPLANE, J. R. FERRARO, J. A. IBERS, and J. J. RUSH, *J. Chem. Physics* 50 (1969) 1920.

³² L. GOLIĆ and W. HAMILTON, *Acta Crystallogr.*, in print.

³³ G. E. BACON and N. A. CURRY, *Acta Crystallogr.* 13 (1960) 717.

³⁴ A. SEQUEIRA, C. A. BERKEBILE and W. C. HAMILTON, *J. Mol. Struct.* 1 (1967/68) 283.

³⁵ A. MCADAM, M. CURRIE, and J. C. SPEAKMAN, *J. Chem. Soc. A* 1971, 1994.

³⁶ D. HADŽI and A. NOVAK, *Nuovo Cimento Suppl.* 2 (1955) 715.

³⁷ D. HADŽI, A. NOVAK, and B. OREL, unpublished.

in which there is no or very little mass effect on the ν_{as} OHO frequency is offered by the crystallised adduct between pyridine-N-oxide and trichloroacetic acid³⁸. The acid is connected to the base by an extremely short hydrogen bond of 2.41 Å which cannot possibly be symmetrical because of the structural differences of the two respective oxygens. The infrared spectrum is of type (i) and the ν_{as} OHO band does not move on deuterium substitution, but becomes weaker.

Evidence in favour of the symmetrical hydrogen bond in potassium hydrogen bistrifluoroacetate³⁹—a representative of the acid salts of which the vibrational spectra are not contrary to such a bond—is derived from two other sources. One is the mass effect on the O...O distance. Careful neutron diffraction analysis shows⁴⁰ that the distance is the same for hydrogen as for deuterium. This is a very strong argument. The other is less direct and is based on the deuterium quadrupole coupling constant (DQCC). This can be determined, *inter alia*, from measurements of the quadrupole perturbed deuteron magnetic resonance on single crystals and reflects the gradient of the electric field at the site of the deuteron. Thus DQCC is very sensitive to the charge distribution in the hydrogen bond which eventually determines the potential. The DQCC is correlated to the O...O distance⁴¹, and also to the OH stretching frequency⁴², and assumes values between 315 (free OD in D₂O) and 56.0 kc/s. The latter value was obtained with potassium hydrogen maleate which contains most likely an intramolecular symmetric hydrogen bond⁴³. A value even slightly smaller—55.6 kc/s—was obtained for the bistrifluoroacetate⁴⁴. The DQCC calculated from charges obtained by the CNDO/II method under the assumption of a centrally placed proton are in good agreement with the observed values⁴⁵. It should be emphasized that the DQCC for similarly short but asymmetric hydrogen bonds such as in the ferroelectric triglycine sulphate are considerably larger (79 kc/s⁴⁶).

Besides the acid salts of carboxylic acids there are candidates for symmetrical hydrogen bonding to be found amongst other acid salts such as acid phenolates⁴⁷, oximates⁴⁸, and of inorganic acids. The dinitrate ion seems to be controversial. The infrared spectrum is of type (ii)⁴⁹, but X-ray structural data indicate a very large distance between the oxygens⁵⁰. The halides besides fluorine and pseudohalides (NCS⁻) are also prone to form dihalide ions in association with large cations (tetraalkyl ammonium, tetraphenyl arsonium and phosphonium, cesium), but the evidence of symmetry of hydrogen bonding in these salts comes only from vibrational spectra^{51, 52}, except for CsCl · ½ (H₃O⁺·HCl₂⁻) for which only X-ray structural data are available⁵³. A very short and potentially symmetrical hydrogen bond has been recently found in KH₂PO₄ · H₃PO₄⁵⁴.

Contrasting the acid salts in formal charge of the hydrogen bonded ion are the half neutralized bases such as acetamide hemihydrochloride⁵⁵, picoline-N-oxide he-

mihydrobromide⁵⁶ and antipyrine hemiperchlorate⁵⁷ which have also extremely short hydrogen bonds and exhibit (ii) type infrared spectra. Particularly important amongst these positively charged complexes is the hydrated hydroxonium ion H₅O₂⁺ which appears in dihydrates of hydrogen chloride⁵⁸, bromide⁵⁹ and of the perchloric acid⁶⁰. By crystallographic criteria the hydrogen bond in these compounds might be symmetrical. The infrared spectrum of H₅O₂⁺ in perchloric acid dihydrate has been treated in terms of such bonding although it is more similar to that of the H₃O⁺ ion than to type (ii) spectra⁶¹. A representative of the intramolecular symmetrical hydrogen bond has already been mentioned—the acid ion of maleic acid. There is every reason to believe the genuine symmetry which seems to be undisturbed even if the whole molecule is made asymmetric by replacing one skeletal hydrogen by chlorine⁶². Interestingly enough, the spectrum cannot be classified under (ii) and the ν_a OHO stretching has not been located⁶³. Another often quoted example of a short intramolecular bond is nickel dimethylglyoxime. The assignment of the ν_a OHO mode was controversial⁶⁴, but a recent reexamination of the infrared spectrum using a better instrument revealed that it is actually of type (ii) and that the ν_a OHO band moves on deuteration to lower frequencies⁶⁵ which puts this compound in line with others likely to contain symmetrical hydrogen bonds.

So far we have mentioned only two main types of infrared spectra of strongly hydrogen bonded compounds with a subdivision of type (ii) according to deuteration behaviour. This does not mean that there is a discontinuity in spectral features as the bonding increases in strength and that there is a gap between type (i) and (ii) spectra. Indeed, there are examples in which there are still bands A and B indicated, but the band C has taken over most of the intensity and has spread out to lower frequencies assuming the appearance of the ν_a OHO band of type (ii) spectra, but is centered at higher frequencies. This occurs in some acid-base adducts⁵ and also acid salts such as potassium hydrogen oxalate⁶⁶ and fumarate⁶⁷ (Fig. 3). From structure determination we know that the bond is not symmetric⁶⁸. This is true also for the potassium hydrogen formate where the differences in the C—O bond lengths of both molecules are very small⁶⁹. The spectrum⁶⁷ is in this case even closer to type (ii). The diffraction and the spectral data may be interpreted in terms of a strongly anharmonic and asymmetric potential rather than a double minimum one with a potential barrier. However, more experimental work is required before better founded conclusions can be offered.

The examples with extremely short or even symmetrical hydrogen bonds mentioned here are formally ions with either positive or negative overall charge. This might mislead to the conclusion that these charges are of major importance for the existence of such

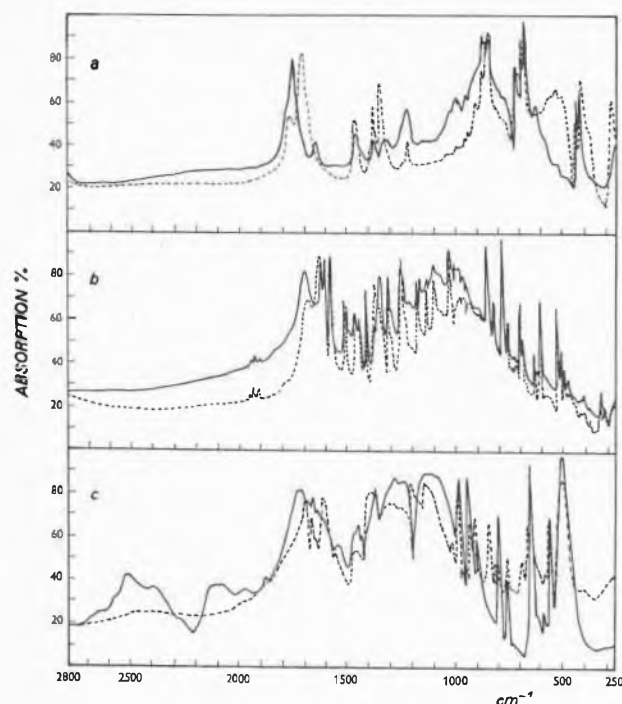


Fig. 3. Examples of (ii) and transition type spectra

a potassium hydrogen trichloroacetate

b potassium hydrogen dianisate

c sodium hydrogen fumarate

(— normal; ... deuterated; all solids at -180°C)

bonds. One exemption, although not symmetrical, has been mentioned—the adduct of pyridine-N-oxide with trichloroacetic acid—and there are several more related ones at least from the spectroscopic point of view^{7,18}. Di(*p*-chlor)diphenylhydrogenphosphate is also formally neutral but in the crystalline state the molecules are bonded to chains through extremely short bonds the centres of which coincide with a twofold axis⁷⁰. The infrared spectrum⁷¹ is also of type (ii) and thus the hydrogen bonding might indeed be symmetrical.

This brings us to the question about the factors favouring the formation of symmetrical hydrogen bonds or otherwise. In spite of the considerable number of examples no simple answer can be given. It is clear that a certain electronic and nuclear charge distribution is a prerequisite for the formation of very short hydrogen bonds. This is not only intuitively reached but can also be concluded from *ab initio* quantum mechanical calculations⁷². A very "soft" potential is likely to result which will easily be influenced by intermolecular factors—either squeezed to symmetrical or deformed to an asymmetrical one. This is shown by the fact that the acid salts of carboxylic acids of type A which can be melted or dissolved change radically their spectra from type (ii) to (i)⁷³ i.e. in the liquid state the hydrogen bond is not even approximately symmetrical. It is rather difficult to decide without further evidence whether

the interactions in the crystal force the hydrogen bond into the symmetrical shape or whether the potential tends primarily to be symmetrical and exist as such in the crystal but is deformed in the liquid state. It would be necessary to have the hydrogen bonded entity in gaseous phase but this is not possible with the existing examples.

One further observation should be noted in connection with the structural influences on the type of potential. Apparently the O...O distance has but little influence on it. The (ii) and transition type spectra are found within a wide range of at least 0.1 Å ($R_{O...O}$ between 2.45 and 2.57 Å) and the variety of nearly symmetrical potentials giving (ii) type spectra covers the range of 2.40 to 2.46 Å. This has been realised earlier⁷⁴ and is confirmed by new examples and more accurate length determinations.

The author and his associates are grateful to the BORIS KIDRIČ Fund for financial support.

- ³⁸ L. GOLIC, D. HADŽI, and F. LAZARINI, *Chem. Comm.* 1971, 860.
- ³⁹ L. GOLIC and J. C. SPEAKMAN, *J. Chem. Soc.* 1965, 2530.
- ⁴⁰ A. MCADAM, J. C. SPEAKMAN and D. HADŽI, unpublished.
- ⁴¹ T. CHIBA and G. SODA, *J. Chem. Physics* 50 (1969) 439.
- ⁴² R. BLINC and D. HADŽI, *Nature* 212 (1966) 1307.
- ⁴³ S. W. PETERSON and H. A. LEVY, *J. Chem. Physics* 29 (1958) 948.
- ⁴⁴ R. BLINC, D. HADŽI and V. STEPŠNIK, unpublished.
- ⁴⁵ M. ŽAUČER, E. ZAKRAJŠEK, J. KOLLER, D. HADŽI, and A. AŽMAN, *Mol. Physics* 21 (1971) 461.
- ⁴⁶ R. BLINC, M. PINTAR, and I. ZUPANČIČ, *J. Physic. Chem. Solids* 28 (1968) 405.
- ⁴⁷ J. GORDON, D. HADŽI, and A. NOVAK, *J. Physic. Chem.* 67 (1963) 1118.
- ⁴⁸ M. A. BUSH, L. LÜTH, and M. R. TRUTER, *J. Chem. Soc. A* 1971, 740.
- ⁴⁹ B. D. FAITHFUL, R. D. GILLARD, D. G. TUCK, and R. UGO, *J. Chem. Soc. A* 1966, 1185.
- ⁵⁰ G. C. DOBRINSKI, R. MASON, and D. R. RUSSEL, *Chem. Comm.* 1967, 62.
- ⁵¹ J. C. EVANS and G. Y.-S. LO, *J. Physic. Chem.* 72 (1967) 3942.
- ⁵² S. DETONI and D. HADŽI, unpublished.
- ⁵³ L. W. SCHROEDER and J. A. IBERS, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 594.
- ⁵⁴ E. PHILIPOT and O. LINDQUIST, *Acta Chem. Scand.* 25 (1971) 512.
- ⁵⁵ S. W. PETERSON and J. E. WORSHAM, U.S. Atomic Energy Commission, ORNL 2782 (1959).
- ⁵⁶ H. H. MILLS and J. C. SPEAKMAN, *Proc. Chem. Soc.* 1963, 216.
- ⁵⁷ P. RAMAMURTHY, V. V. SAVANT, and C. C. PATEL, *Indian J. Chem.* 7 (1969) 917.
- ⁵⁸ J. O. LUNDGREN and I. OLOVSSON, *Acta Crystallogr.* 23 (1967) 966.
- ⁵⁹ J. O. LUNDGREN, *Acta Crystallogr. B* 26 (1971) 1893.
- ⁶⁰ I. OLOVSSON, *J. Chem. Physics* 49 (1968) 1063.
- ⁶¹ E. CHEMOUNI, M. FOURNIER, J. ROZIERE, and J. TOTIER, *J. Chim. Physique* 67 (1970) 517.
- ⁶² R. D. ELLISON and H. A. LEVY, *Acta Crystallogr.* 19 (1965) 260.
- ⁶³ K. NAKAMOTO, Y. A. SARMA, and G. T. BEHNKE, *J. Chem. Physics* 42 (1945) 1662.
- ⁶⁴ R. BLINC and D. HADŽI, *J. Chem. Soc.* 1968, 4536.
- ⁶⁵ D. HADŽI, unpublished.
- ⁶⁶ J. DEVILLEPIN and A. NOVAK, *Spectroscopy Letters* 4 (1971) 1.
- ⁶⁷ D. HADŽI and B. OREL, unpublished.
- ⁶⁸ M. P. GUPTA and R. G. SAKU, *Acta Crystallogr. B* 26 (1971) 1964.
- ⁶⁹ G. LARSSON and I. NAHRINGBAUER, *Acta Crystallogr. B* 24 (1967) 666.
- ⁷⁰ M. CALLERI and J. C. SPEAKMAN, *Acta Crystallogr.* 17 (1964) 1097.
- ⁷¹ D. HADŽI and A. NOVAK, *Proc. Chem. Soc.* 1960, 241.
- ⁷² G. DIERCKSEN, private communication.
- ⁷³ D. HADŽI and A. NOVAK, *Spectrochim. Acta* 18 (1962) 1059.
- ⁷⁴ R. BLINC, D. HADŽI and A. NOVAK, *Z. Electrochem.* 64 (1960) 567.

Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen. Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen)

Graphische Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzung im Ionenaustausch*

Summary

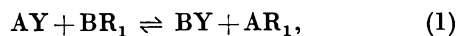
If an ion exchanger is contacted with a dilute solution the amount of ions, adsorbed by the exchanger together with the co-ions, is negligible. In a stationary system (batch system) of determined amounts of the solid phase, the exchanger, and the liquid phase, the dilute solution, the momentary increase of the absolute quantity of one ion, f.i. of the A-ion, in one of the phases is equal to the momentary decrease of the absolute quantity of the same ion in the other phase. The relation between the changes of the equivalent ionic fractions in the phases is consequently reciprocal to the relation between the total ion contents of the phases. The total ion content of the exchanger is its total capacity, RC_R , that of the solution is LC_L . This relation is valid during the whole ion exchange reaction.

The coordinates in the usual ion exchange phase diagram are the equivalent ionic fractions in the phases. The composition of a certain system is represented by a point with the corresponding coordinates and the change of the composition by a line. As consequence of the relation above, in the present case this line is a straight one, the slope of which having the tangent equal to the relation between the ion content of the solution to the total capacity of the exchanger. To determine the equilibrium composition of a given system a straight line with the predetermined slope has to be drawn through the point, corresponding to the initial state of the system. This line cuts the exchange isotherm in the point, the coordinates of which are the equivalent ionic fractions in the equilibrium.

Unlike to the mathematical method of the determination of the equilibrium composition this graphical method is independent of the shape of the isotherm.

Im statischen Ionenaustausch wird eine bestimmte Menge eines Ionenaustauschers mit einer bestimmten Menge einer Lösung, die solche Ionen enthält, welche gegen die Ionen des Ionenaustauschers ausgetauscht werden können, solange gerührt, bis sich ein Gleichgewicht einstellt. Nachfolgend soll das einfachste System betrachtet werden, in dem nur zwei einwertige gleichnamige Ionen, A und B, vorhanden sind. Im Gleichgewicht verteilen sich diese Ionen zwischen der festen und der flüssigen Phase; wenn die Bedingungen identisch sind, so stellt sich immer dasselbe Gleichgewicht ein. A und B können beide Kationen oder beide Anionen sein.

In einem Kationenaustausch findet folgende Reaktion statt:

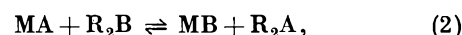


wo A und B einwertige Kationen (Gegenionen**),

Y ein einwertiges Anion in der flüssigen Phase (Co-Ion),

R_1 das Anion der festen Phase (Festion) sind.

Handelt es sich um einen Anionenaustausch, so läßt sich die Reaktion wie folgt beschreiben:



wo A und B einwertige Anionen (Gegenionen),

M ein einwertiges Kation in der flüssigen Phase (Co-Ion),

R_2 das Kation der festen Phase (Festion) sind.

Die nachfolgenden Betrachtungen beziehen sich auf praktisch vollständig dissoziierte Ionenaustauscher; die man als «stark» zu bezeichnen pflegt. Ihre Totalkapazität ist von der Konzentration der Lösung, vom pH und von anderen Versuchsbedingungen unabhängig. Weiterhin soll die Konzentration der Lösung so niedrig sein, daß die Menge der in die feste Phase eindiffundierenden Co-Ionen vernachlässigbar ist.

In dem sich einstellenden Gleichgewicht sind in der festen Phase $\bar{m}_A$ -A-Ionen und $\bar{m}_B$ -B-Ionen, in der flüssigen Phase m_A - und m_B -Ionen enthalten, alle in Äquivalenten gemessen. Da nur die beiden Ionen zugegen sind, gilt für die feste Phase:

$$\bar{m}_A + \bar{m}_B = RC_R, \quad (3)$$

wo R die Menge des wasserfrei getrockneten Kationenaustauschers in kg, beim Kationenaustauscher mit H-Ionen, beim Anionenaustauscher mit OH-Ionen beladen und

C_R die Gesamtkapazität des Austauschers in Äquivalenten pro kg getrockneten Ionenaustauscher

und für die flüssige Phase:

$$m_A + m_B = LC_L, \quad (4)$$

wo L die Menge des Lösungsmittels in kg,

C_L ihre Konzentration in Äquivalenten pro kg Lösungsmittel angeben.

Mit γ soll der Äquivalentanteil eines Ions bezeichnet werden, wobei für die Lösung folgendes gilt:

$$\gamma_A = \frac{m_A}{m_A + m_B} \quad \text{und} \quad \gamma_B = \frac{m_B}{m_A + m_B}. \quad (5)$$

* Eingegangen am 25. August 1971.

** Definitionen und Bezeichnungen entsprechen weitgehend denen von HELFFERICH, *Ionenaustauscher*, Verlag Chemie, Weinheim 1959.

Analoge Beziehungen bestehen für den Ionenaustauscher.

Daraus folgt folgendes:

$$\gamma_A + \gamma_B = 1 \quad \text{und} \quad \bar{\gamma}_A + \bar{\gamma}_B = 1. \quad (6)$$

Das Gleichgewicht ist charakterisiert durch folgenden Zusammenhang

$$T_B^A = \frac{\bar{\gamma}_A \cdot \gamma_B}{\bar{\gamma}_B \cdot \gamma_A}. \quad (7)$$

T_B^A ist die Trennkonstante, die nur innerhalb eines bestimmten Bereichs konstant ist. Ihr Wert hängt von $\bar{\gamma}_A$ ab. Die experimentell bestimmten Werte von T_B^A werden deshalb anhand der Austauschisotherme benutzt, die auf der Figur dargestellt ist. Als Abszisse gilt γ_A , als Ordinate $\bar{\gamma}_A$.

Oft steht man vor der Aufgabe, in einem durch den Anfangszustand charakterisierten System die Zusammensetzung der Phasen im Gleichgewicht berechnen zu müssen. Man geht dabei von den Gleichungen (6) und (7) aus und erhält:

$$T_B^A = \frac{\bar{\gamma}_A (1 - \gamma_A)}{(1 - \bar{\gamma}_A) \cdot \gamma_A}. \quad (8)$$

Da in dieser Gleichung zwei Unbekannte, γ_A und $\bar{\gamma}_A$, enthalten sind, braucht man noch eine zweite Gleichung. Dies ergibt sich aus der Tatsache, daß die Abnahme der absoluten Menge des einen Ions in der einen Phase mit der Zunahme der absoluten Menge desselben Ions in der anderen Phase gleich ist.

Die Menge der von einer in die andere Phase überwechselnden Ionenart A soll mit g'_A bezeichnet werden, so daß für ihre absoluten Werte gilt:

$$[g'_A] = [\bar{g}'_A]. \quad (9)$$

Beide Werte sind in Äquivalenten gemessen. Wenn man sie in Äquivalentanteilen ausdrücken will, so erhält man

$$g_A = \frac{g'_A}{LC_L} \quad \text{und} \quad \bar{g}_A = \frac{\bar{g}'_A}{RC_R}. \quad (10)$$

Daraus ergibt sich folgendes:

$$g_A LC_L = \bar{g}_A RC_R. \quad (11)$$

Der Anfangszustand ist durch die Werte $\bar{\gamma}_{A,0}$ und $\gamma_{A,0}$ in der festen bzw. in der flüssigen Phase ausreichend charakterisiert. Im Gleichgewicht wird also die Zusammensetzung der Phasen sein:

$$\bar{\gamma}_A = \bar{\gamma}_{A,0} - \bar{g}_A \quad \text{und} \quad \gamma_A = \gamma_{A,0} - g_A. \quad (12)$$

Durch Benützung der Gleichungen (8), (11) und (12) ergibt sich eine Gleichung zweiten Grades mit einer Unbekannten, die sich leicht lösen läßt.

Wenn T_B^A konstant ist, so erhält man zwar in einer relativ einfachen Rechnung die Zusammensetzung der Phasen im Gleichgewicht. Muß man aber in einer speziellen Aufgabe diese Zusammensetzung nacheinander mehrmals berechnen, so wird sie doch zeitraubend. Natürlich kann man mit Hilfe eines Computers schnell vorankommen. Ist aber T_B^A nicht konstant, so geht man von einem wahrscheinlichen Wert aus, führt die Rechnung durch und vergleicht die erhaltenen Werte der Zusammensetzung der Phasen mit der Isothermen, ob für sie der angenommene Wert noch gilt. Wenn nicht, so kann man durch Iteration den endgültigen Wert erhalten. Man kann auch so vorgehen, daß man die Austauschisotherme durch eine Annäherungsfunktion ersetzt, die dann, vor allem mit Hilfe eines Computers, direkt zum Endergebnis führt.

Viel einfacher gelangt man zum Endergebnis graphisch, unbeachtet dessen, ob T_B^A konstant oder variabel ist. Der Zusammenhang (11) gilt in jedem Zeitpunkt, da er nichts anderes darstellt als die Erhaltung der Masse während der Austauschreaktion. Nach einer Umformung erhält man:

$$\bar{g}_A = g_A \frac{LC_L}{RC_R}. \quad (13)$$

Gl. (13) stellt eine Gerade mit einem Neigungswinkel zu der Abszissenachse dar, dessen Tangens $\frac{LC_L}{RC_R}$ ist. Man trägt in das Phasendiagramm den Anfangszustand als einen Punkt ein, dessen Ordinaten $\gamma_{A,0}$ und $\bar{\gamma}_{A,0}$ sind. Aus diesem zieht man die Gerade mit dem bestimmten Neigungswinkel bis zur Austauschisothermen durch. Der Schnittpunkt beider Linien ergibt mit seinen Ordinaten die Zusammensetzung der Phasen im Gleichgewicht.

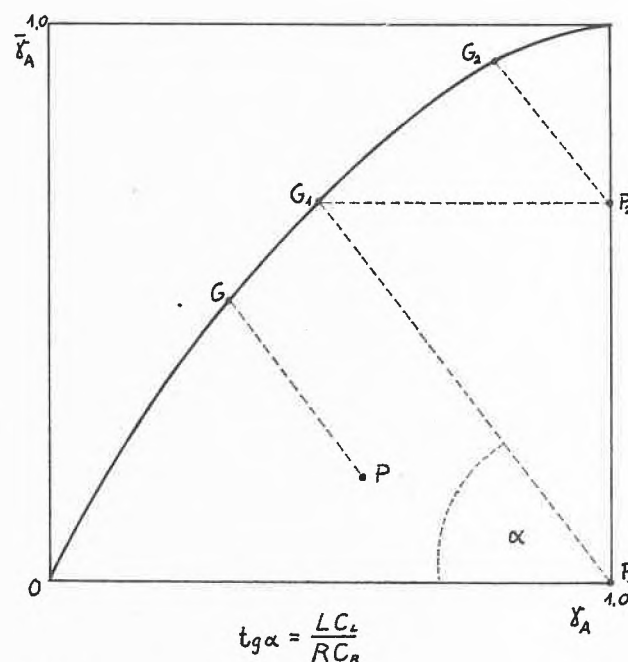


Abb. 1

Das Verfahren läßt sich dann vorteilhaft anwenden, wenn man in einem System mit einem konstanten Verhältnis zwischen RC_R und LC_L mehrmals hintereinander die Gleichgewichtszusammensetzungen bestimmen will. Die die Anfangszustände charakterisierenden Punkte werden in das Diagramm eingetragen und die Geraden parallel zueinander gezogen.

In Abb. 1 sind drei Beispiele dargestellt. Im ersten betragen die Werte von $\bar{\gamma}_{A,0}0$, von $\gamma_{A,0}1$. P_1 entspricht dem Anfangszustand. G_1 gibt die Gleichgewichtszusammensetzung bei dem angenommenen Verhältnis zwischen RC_R und LC_L an. Wenn Lösung und Austauscher nach Einstellung dieses Gleichgewichtes getrennt und der Austauscher mit frischer Lösung derselben Menge und Zusammensetzung versetzt werden, so wird die Zu-

sammensetzung des neuen Systems zu Beginn durch den Punkt P_2 gegeben. Daraus erhält man die Gleichgewichtszusammensetzung mit Hilfe des Punktes G_2 . Auf diese Weise kann man die analog aufgebauten nacheinanderfolgenden Systeme behandeln, ohne daß dazu viel Zeit notwendig wäre. Ein drittes System mit einem beliebig liegenden Anfangspunkt P ergibt im Gleichgewicht anhand des Punktes G die Zusammensetzung der Phasen.

Es soll versucht werden, mit Hilfe dieses Verfahrens verschiedene Fragen des technischen Ionenaustausches zu klären.

SANDOR VAJNA

Chemisches Forschungslaboratorium, 534 Bad Honnef (BRD)

Cycloadditionen eines intermediären Trimethylen-diradikals*

Summary

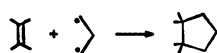
It has been shown possible to trap the intermediate in cyclopropane thermolysis, the ring-opened form or trimethylene diradical, in an intramolecular formal $[2\pi + 2\sigma]$ -cycloaddition reaction. The resulting bishomocyclopentadienes have been characterized by their behaviour towards strong bases. A forbidden thermal disrotatory opening of a cyclopropyl anion is also described. In case of the DIELS-ALDER adducts of cyclopropenes with fulvenes the $[2\pi + 2\sigma]$ -cycloaddition has not been realized. However, when the adducts of cyclopropenes and cyclopentadienone ketals are submitted to this intramolecular valence isomerization, tetracyclooctanones are available in high yields. The mechanistic aspects are discussed, and on the basis of extended HÜCKEL calculations a stepwise cycloaddition has been shown to be the most probable pathway.

Für die geometrische und strukturelle Isomerisierung des Cyclopropan wird heute der folgende Mechanismus allgemein akzeptiert.



Das Auftreten des Trimethylen-diradikals 1 als Zwischenstufe wird durch zahlreiche experimentelle und theoretische Untersuchungen gestützt¹. Jedoch ist die Frage nach der Natur dieses geöffneten Cyclopropan bis jetzt noch nicht geklärt².

Versuche, das intermediäre Trimethylen-diradikal 1 durch Abfangreaktionen im Sinne einer – möglicherweise konzertierten³ – Cycloaddition



nachzuweisen, hatten bisher keinen Erfolg⁴. Die geringe Lebensdauer dieses Diradikals, seine niedrige stationäre Konzentration⁵ und seine Instabilität, die aus Berechnungen des Diradikalcharakters folgt⁶, lassen dieses Verhalten nicht ungewöhnlich erscheinen.

Die Wahrscheinlichkeit, Cycloadditionen des Trimethylen-diradikals zu beobachten, sollte sich durch Berücksichtigung der folgenden zwei Punkte erhöhen lassen:

- Beide Reaktionspartner befinden sich in ein und derselben Molekel. Man wählt also den intramolekularen Reaktionsweg und gewährleistet so «äquimolare» Mengen der reagierenden Zentren.
- Der Abstand der zu verknüpfenden Atome wird relativ klein gehalten, um auch sehr kurzlebige Gebilde abfangen zu können.

Aus diesen Gründen untersuchten wir das thermische Verhalten geeignet substituierter Derivate des Tricyclo [3.2.1.0^{2,4}] oct-6-ens,



eines Systems, das die oben gestellten Forderungen in nahezu idealer Weise erfüllen sollte.

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen auf der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 9. Oktober 1971 in Freiburg.

¹ a) H. E. O'NEAL und S. W. BENSON, *J. Physic. Chem.* 72 (1968) 1866; b) R. G. BERGMAN und W. L. CARTER, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 7411; dort weitere Literatur.

² a) R. HOFFMANN, *Theory of the Structure and Reactivity of Small Rings*, in Vorbereitung; b) E. F. HAYES und A. K. Q. SIU, *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1971) 2090; c) L. SALEM, *Chem. Comm.* 1970, 981; Y. JEAN und L. SALEM, *Chem. Comm.* 1971, 382.

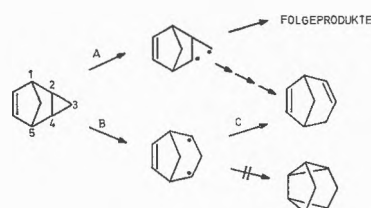
³ R. HOFFMANN, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 1475.

⁴ a) R. J. CRAWFORD und A. MISHRA, ebenda 88 (1966) 3963; b) M. C. FLOWERS und H. M. FREY, *J. Chem. Soc. (London)* 1960, 2758.

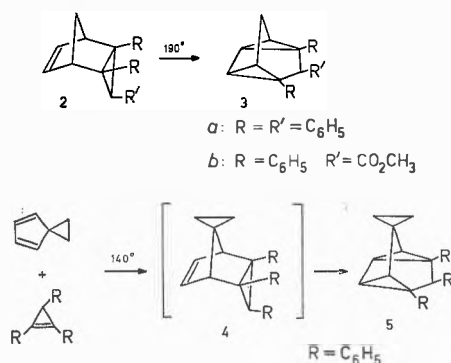
⁵ S. W. BENSON, *J. Chem. Physics* 34 (1961) 521.

⁶ Siehe Zitat 2b und 2c.

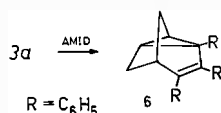
Thermische Umwandlungen sind an diesen Trizyklen beschrieben worden⁷, in keinem Fall jedoch wurde Valenzisomerisierung zum Tetracyklus beobachtet. Vielmehr scheint der Primärschritt der Thermolyse in einer Öffnung einer äußeren Dreiringbindung (Weg A) zu bestehen, bzw. Wasserstoffwanderung (Weg C) konkurriert erfolgreich mit der Cycloaddition.



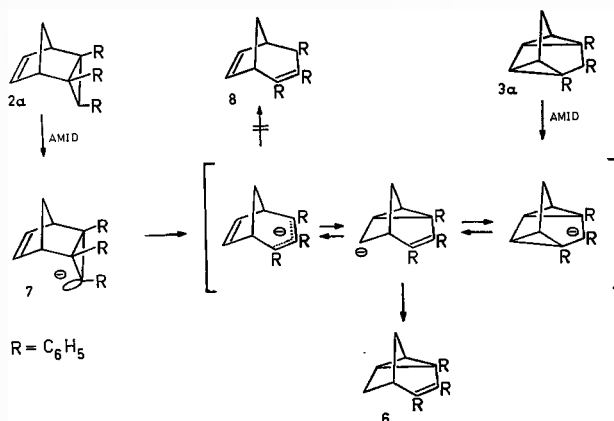
Die Voraussage, mit Hilfe aktivierender Substituenten in 2,4-Position eine Spaltung nach B begünstigen zu können, wurde von uns am Beispiel der Triphenyltricyclooctene 2 bzw. 4 bestätigt und somit eine intramolekulare $[2\pi + 2\sigma]$ -Cycloaddition realisiert⁸.



Die Strukturen 3 bzw. 5 sind durch zahlreiche spektrale Daten gesichert. Jedoch erschien es wünschenswert, zusätzliche Information aufgrund charakteristischer Reaktionen zu gewinnen. Setzt man 3a mit Lithium-Äthylen-diamid⁹ um, so tritt augenblicklich eine tiefviolette Farbe auf. Als einziges Produkt wird 6 isoliert.



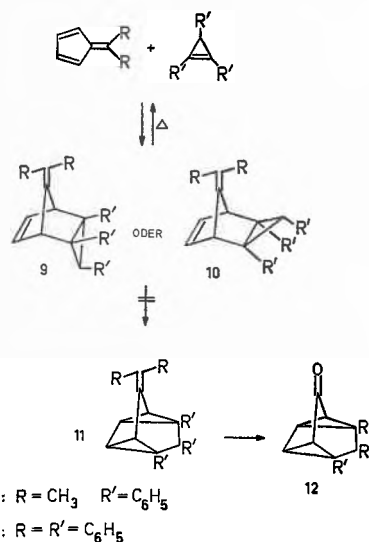
Die bevorzugte Bildung von 6 bei Baseneinwirkung auf 3a ist nicht unerwartet¹⁰. Überraschend jedoch ist, daß sich auch Trizyklus 2a unter den gleichen Bedingungen zu 6 isomerisiert. Dies ist nur möglich über eine disrotatorische Öffnung des Cyclopropylanions 7¹¹, die durch die relativ hohe Reaktionstemperatur (100°C) begünstigt sein kann. 2 fügt sich somit in die Reihe der basisch ineinander überführbaren Kohlenwasserstoffe vom Typ 3, 6 und 8 ein. Formelschema 1 könnte einen möglichen Reaktionsweg repräsentieren. Einen Hinweis für das Auftreten nichtklassischer Ionen haben wir im Augenblick nicht.



Formelschema 1

Eine wichtige synthetische Anwendung dieser intramolekularen Cycloaddition erhofften wir uns von den Diels-Alder-Addukten des Triphenylcyclopropens an Fulvene. Über diese Valenzisomerisierung würde ein bequemer Weg zu 3-Methylen-tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]octanen 11 eröffnet und somit, durch anschließende Ozonolyse, zu Tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]octan-3-onen 12.

Triphenylcyclopropen vereinigt sich mit Dimethyl- und Diphenylfulven zu 1:1-Addukten, für die sich die



Formelschema 2

⁷ z. B. H. PRINZBACH, W. EBERBACH, M. KLAUS und G. V. VEH, *Chem. Ber.* 101 (1968) 4066.

⁸ a) H. PRINZBACH und H.-D. MARTIN, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 438; auch in allen später aufgefundenen Reaktionen dieser Art ist der Substituenteneinfluß zu erkennen^{8b-8d}; b) P. B. SARGEANT, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 3061; c) D. T. LONGONE und D. M. STEROUWER, *Tetrahedron Letters* 1970, 1017; d) L. A. PAQUETTE und L. M. LEICHTER, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 1765.

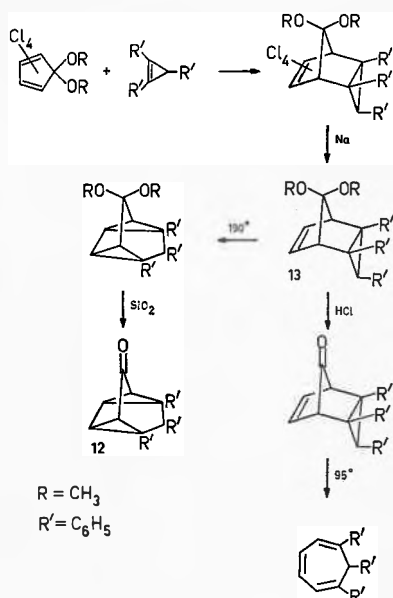
⁹ L. REGGEL, S. FRIEDMAN und I. WENDER, *J. Org. Chemistry* 23 (1958) 1136.

¹⁰ a) S. WINSTEIN in *Nonclassical Ions and Homoaromaticity*, Chemical Society Special Publ. No. 21 (1967) 5; b) W. EBERBACH und H. PRINZBACH, *Chem. Ber.* 102 (1969) 4164.

¹¹ a) G. WITTIG, V. RAUTENSTRAUCH und F. WINGLER, *Tetrahedron Suppl.* 7 (1966) 189. b) Die in Zitat 10b durch H/D-Austausch nachgewiesenen Cyclopropylanionen sind nicht zur disrotatorischen Öffnung befähigt.

Strukturen 9 bzw. 10 anbieten. Die thermische Behandlung führt jedoch nicht in der gewünschten Weise zu 11 (und somit auch zu 12), sondern ergibt unter Retro-Dien-Zerfall lediglich die Ausgangsprodukte (Formelschema 2).

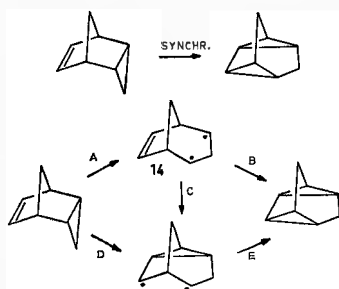
Carbonylverbindungen vom Typ 12 beanspruchen erhebliches Interesse, gestatten sie es doch, Cyclopropylkonjugation unter nahezu idealen Verhältnissen zu studieren¹². Während für das unsubstituierte Keton ein bequemer Zugang eröffnet wurde^{12a}, mangelte es an vergleichbar einfachen Synthesen für spezifisch substituierte Derivate. Über eine $[2\pi + 2\sigma]$ -Thermocycloaddition, ausgehend vom Ketal 13, wird 12 in sehr guten Ausbeuten zugänglich (Formelschema 3).



Formelschema 3

Unsere Spekulationen über den Reaktionsverlauf dieser Cycloaddition haben zu folgender Hypothese geführt. *A priori* sind die Wege A–B, D–E bzw. A–C–E denkbar. Ein konzertierter Mechanismus steht im Widerspruch zu gängigen Vorstellungen (siehe auch Abb. 2)¹³.

Weg A–B beinhaltet die konzertierte Cycloaddition eines Trimethylenliradikals 14, A–C–E wäre die schrittweise Addition desselben, und D–E stellt den tany-cyclophilen¹⁴ Angriff der Doppelbindung dar. Nach Berechnungen von HOFFMANN³ wird die synchrone Cyclo-



addition von 1 aufgrund eines Niveau-Kreuzens möglich, durch welches das antisymmetrische Orbital A bei Winkeln $\alpha > 100^\circ$ unterhalb des symmetrischen S zu liegen kommt.



Jedoch lassen zwei Gesichtspunkte Zweifel daran aufkommen, ob es sich bei 14 um ein Hoffmannsches π -Cyclopropan handelt. Zum einen scheint es sicher, daß die bei der Cyclopropanthermolyse entstehende Zwischenstufe sich in wesentlichen Punkten von der Spezies unterscheidet, die intermediär bei der Pyrolyse von Pyrazolinen auftritt und auf die sich die Hoffmannschen Berechnungen zwanglos anwenden lassen¹⁵. Zum andern zeigen von uns durchgeführte erweiterte Hückel-Rechnungen, daß die Verhältnisse bei 14 gegenüber 1 etwas zu modifizieren sind (Abb. 1). 14 kann, im Gegensatz zu 1, nur durch disrotatorische Dreiringöffnung gebildet werden.

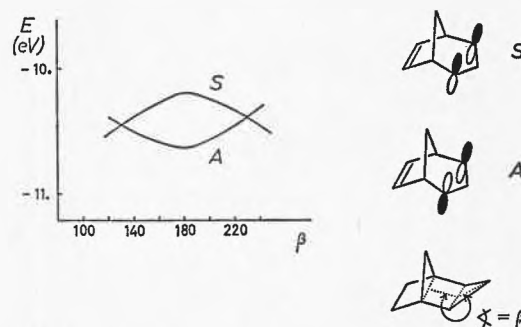


Abb. 1

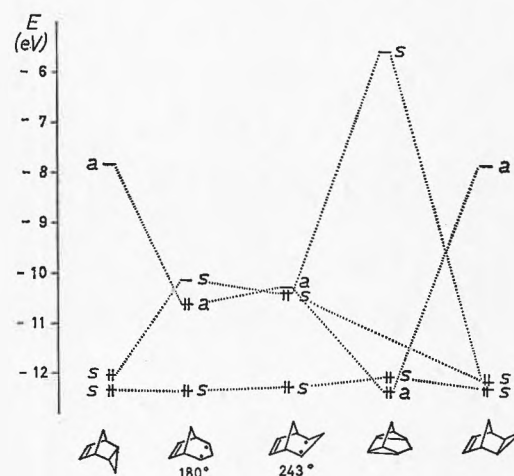


Abb. 2

^{12a} a) N. A. LeBEL und R. N. LIESEMER, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 4301; b) W. LOTSCH und A. S. KENDE, *Angew. Chem.* 83 (1971) 581.

¹³ R. B. WOODWARD und R. HOFFMANN, *Angew. Chem.* 81 (1969) 797.

¹⁴ P. G. GASSMAN, *Accounts Chem. Res.* 4 (1971) 128.

¹⁵ a) P. B. CONDIT und R. G. BERGMAN, *Chem. Comm.* 1971, 4; dort weitere Literatur; b) L. M. STEPHENSON und J. I. BRAUMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1971) 1988.

In Abb. 2 haben wir die obersten besetzten Orbitale einiger repräsentativer Zwischenstufen mit denen der Edukte und Produkte korreliert. Die zum Ringschluß befähigte Spezies sollte einen Winkel $\beta > 180^\circ$ aufweisen. Eine konzertierte Addition von 14 ist im Rahmen dieses Modells möglich, die Frage aber aufgrund der geringen Energiedifferenz zwischen S- und A-Orbital bei höheren Winkeln β nicht mehr relevant^{2b,c}.

Zusammenfassend sei gesagt, daß wir Mechanismus A-B bzw. A-C-E den Vorzug geben gegenüber D-E. Jedoch spricht die offensichtlich notwendige Substitu-

tion mit radikalstabilisierenden Gruppen nicht gegen Weg D-E.

Mit Methoden zur Differenzierung zwischen diesen A-priori-Möglichkeiten haben wir begonnen.

Herrn Professor H. PRINZBACH möchte ich für die Unterstützung dieser Arbeiten und Herrn R. GLEITER, Basel, für viele Diskussionen sehr herzlich danken.

HANS-DIETER MARTIN

Chemisches Laboratorium der Universität, Albertstraße 21,
78 Freiburg im Breisgau (BRD)

Oxydation de solutions d'acide iodhydrique par l'air en présence de lumière*

Summary

The reaction $4\text{HI} + \text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$ has been studied as a possibility of regeneration of the cathodic fuel in a cell using the cathodic reaction $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$. The influence on the rate of reaction of the following factors has been quantitatively investigated:

- iodide, oxygen, and acid concentrations,
- light intensity,
- ratio $\frac{\text{surface}}{\text{volume}}$ of the cylindrical reactor.

An equation allowing the computation of the rate of iodine formation under various conditions is proposed. - Wave length of the incident light and temperature are other parameters influencing the rate of oxydation.

1. Approche du problème

Les solutions aqueuses de KI sont oxydées par l'oxygène (formation d'une coloration brune) très lentement dans l'obscurité, plus rapidement si elles sont exposées à la lumière. La recherche bibliographique nous a menés à quelques publications datant d'avant 1927^{3,4}, dont tous les résultats ont été repris et discutés par BERTHOUD et NICOLET^{1,2}. Pour eux la vitesse de la réaction photochimique en lumière rouge est exprimée par la relation:

$$\frac{d[\text{I}_3]}{dt} = k \Phi^{0,5} [\text{I}_2]^{0,5} [\text{H}_2\text{SO}_4]^{0,5} [\text{KI}]^* [\text{O}_2]^{**}$$

Ces auteurs cherchaient une cinétique de réaction, et certaines de leurs conditions de mesure (p.ex. la source de lumière) sont insuffisamment précisées pour le but que nous voulions atteindre.

Notre but était de déterminer les conditions expérimentales sous lesquelles la quantité d'iode - combustible cathodique - la plus élevée pourra être obtenue. Pour cette détermination, il nous fallait étendre les conditions expérimentales de¹, car ce maximum de la vitesse de formation ne se trouve pas à l'intérieur des domaines que ces auteurs ont pris en considération.

2. Appareillage

La source de lumière est un tube Philips TLD 55, 15 W, «lumière du jour», $\varnothing$ 26 mm.

Le réacteur photochimique (fig. 1) est formé par deux tubes concentriques 1 et 2, en Pyrex, $\varnothing$ extérieur du tube intérieur 65 mm, $\varnothing$ intérieur du tube extérieur 142 mm, placés autour du tube fluorescent 3. Le fond 4 et le couvercle 5 sont en verre acrylique. L'étanchéité est assurée par des joints toriques. L'air (ou l'oxygène) est introduit par un tuyau PVC 6, percé de petits trous, placé au fond du réacteur.

L'espace entre le tube fluorescent et le tube de verre intérieur peut recevoir une solution colorée fonctionnant comme filtre optique. Un tube en aluminium, dont on a enlevé un secteur de 90° resp. 180° , peut être placé autour du tube fluorescent pour supprimer 75% resp. 50% de l'énergie lumineuse. Ces tubes aluminium sont montés sur le mandrin creux d'un moteur (pour laisser passer les fils d'alimentation du tube fluorescent), ce qui permet leur rotation et la répartition d'une fraction déterminée de la lumière dans la totalité du milieu réactionnel.

3. Conditions de mesure

Les mesures ont été faites à la température ambiante. La quantité d'iode formée a été déterminée par titrage avec $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Le pH est mesuré avec une électrode de verre.

L'air (ou l'oxygène) a toujours été introduit en grand excès (au moins 100 fois plus) pour saturer le milieu réactionnel.

Nous avons préparé nos solutions avec KI Ph.H.V., puis acidifié avec H_2SO_4 .

* Reçu le 8 novembre 1971.

** Symboles et unités utilisés

k_T	vitesse de formation de l'iode	még $\text{I}_2/\text{l} \cdot \text{h}$
T	température	$^\circ\text{C}$
Φ	intensité lumineuse	W/m^2
Φ_0	intensité lumineuse en lumière blanche	W/m^2
P_{O_2}	pression d'oxygène	atm
G	facteur de forme	m^{-1}
$[\text{H}_2\text{SO}_4]$	concentration en acide	a_{H^+} ou eq/l
$[\text{KI}]$	concentration en KI	$[\text{KI}]^*$ (voir fig. 2)
k, k', k''	constantes de proportionnalité entre vitesse de formation et diverses concentrations. Les dimensions de ces constantes ne sont pas données ici, elles dépendent des termes présents dans les équations.	

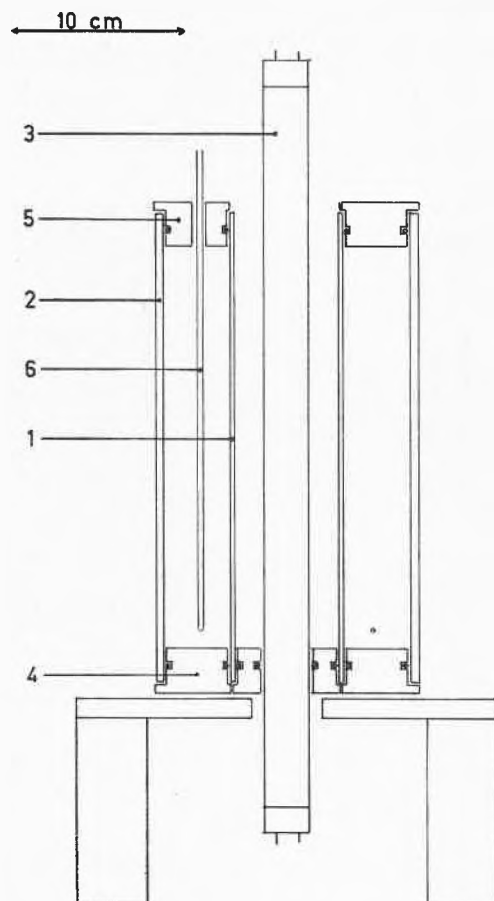


Fig. 1. Coupe du réacteur photochimique

4. Résultats

4.1. Réaction thermique

Cette réaction sans lumière a été étudiée par ¹. Nous avons vérifié que la vitesse de la réaction thermique est environ 10^2 fois plus petite que celle de la réaction photochimique.

Avec une solution KI 2N, H₂SO₄ 2N, de l'air on forme environ 0,1 méq I₂/l·h dans l'obscurité, et environ 9 m éq I₂/l·h avec une intensité lumineuse de 20 W/m². (Pour notre tube, ⁵ donne 4,1m W/lumen et 580 lumen. Ceci correspond donc à 2,38 W, répartis sur un cylindre de hauteur 41 cm et de rayon moyen 9,74 cm.)

Tableau 1. Influence de la géométrie du réacteur (dimensions en m)

Réacteur	Ø intérieur	Ø extérieur	Moyenne log. des Ø	$\frac{dI_2}{dt}$ méq/l·h	$\frac{dI_2}{dt} r_{\text{moyen}}$	G	$\epsilon^{0,5}_{\text{I}_2}$	$\frac{\frac{dI_2}{dt} r_{\text{moyen}}}{G^{0,5}}$
1	0,130	0,142	0,136	6,8	0,46	384	19,6	0,023
2	0,026	0,059	0,040	9,9	0,20	58	7,6	0,026
3	0,065	0,142	0,099	2,3	0,12	25	5,0	0,023
4	0,026	0,142	0,068	2,4	0,08	14	3,8	0,022

4.2. Réaction photochimique à pH voisin de 1

L'équation cinétique que nous proposons correspond à

$$\frac{dI_2}{dt} = k \Phi^{0,5} G^{0,5} [a_{H^+}]^{0,5} P_{O_2}^{0,9} [KI]^x. \quad (1)$$

Nous arrivons aux mêmes résultats que ¹ pour l'influence des paramètres suivants:

- Intensité lumineuse Φ
- Concentration en oxygène
- Concentration en KI de 0,5 à 2N
- Influence de la température
- Concentration en H₂SO₄ de 0,5 à 2N

Pour ce dernier paramètre nous avons pris comme facteur l'activité de H⁺ et non comme ¹ la concentration en éq/l.

Le pH est plus représentatif de l'acidité que la concentration en acide. En effet, pour une même quantité d'acide, une solution fortement saline présente un pH plus bas qu'une solution faiblement saline (DEBYE-HÜCKEL).

Pour le domaine plus étendu de pH 6 à 0, la formation d'iode est proportionnelle à $[a_{H^+}]^{0,5}$.

Les mesures nouvelles, où nous n'avons pas de correspondance avec ¹, ou des compléments à donner, sont les suivantes:

4.2.1. Facteur de géométrie G

Nos essais portant sur quatre réacteurs cylindriques différents ont fait apparaître une dépendance très claire entre la vitesse de réaction et le rapport $G = \frac{\text{surface}}{\text{volume}}$ du réacteur photochimique.

La solution utilisée était 2N KI, environ 1N H₂SO₄.

Dans le tableau 1 nous avons reporté toutes les valeurs utiles.

L'intensité lumineuse varie proportionnellement à $1/r^2$. La vitesse de réaction est proportionnelle à $\Phi^{0,5}$. Pour ne faire varier qu'un seul paramètre, c'est-à-dire G, il faut multiplier les vitesses de réaction obtenues expérimentalement par le r_{moyen} du réacteur correspondant. Ainsi les différences d'intensité lumineuse sont éliminées.

Le rapport G est calculé comme suit:

$$G = \frac{2\pi r_{\text{moyen}} h}{\pi (r_e^2 - r_i^2) h} \quad \text{avec } r_{\text{moyen}} = \frac{r_1 - r_2}{\ln r_1 - \ln r_2}.$$

Toutes les mesures pour déterminer l'influence des autres facteurs que G ont été faites avec le réacteur 3.

4.2.2 Concentration en iode

Pour un domaine de mesure allant de $[I^-]$ 0,05 N à 8 N (saturation) nous avons représenté directement $[KI]^x$ en fonction de $[KI]$ (fig. 2).

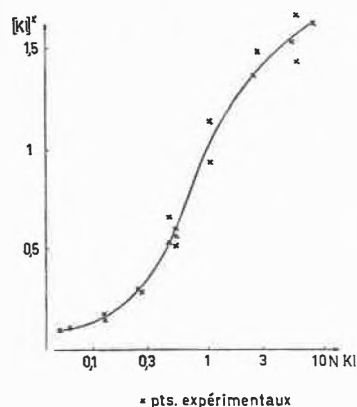


Fig. 2. Terme $[KI]^x$ de l'équation (1)

4.3. Réaction photochimique en présence de H_2SO_4 de 1 N à 18 N

L'équation cinétique proposée est la suivante:

$$\frac{dI_2}{dt} = k' \Phi^{0.5} G^{0.5} (1 + k'' [H_2SO_4]^{0.5}) P_{O_2}^{0.9}. \quad (2)$$

La concentration en iode n'intervient plus si elle est supérieure à 0,5 N.

La concentration en acide est exprimé en eq/l .

La vitesse de formation d'iode n'augmente plus que faiblement avec la concentration en acide.

4.4. Influence de la longueur d'onde

Avec une solution KI 1 N, H_2SO_4 2 N, de l'air et $\Phi = 18 \text{ W/m}^2$, nous avons obtenu les résultats reportés au tableau 2.

On a constaté qu'à énergie incidente égale, la réaction en lumière bleue est plus rapide.

Tableau 2. Influence de la longueur d'onde sur le taux de formation d'iode

Filtre	Lumière	$\frac{\Phi}{\Phi_0}$ %	$\frac{dI_2}{dt}$ méq/l·h	$\frac{dI_2}{dt} \cdot \left(\frac{\Phi_0}{\Phi}\right)^{0.5}$
—	blanche	100	5,0	0,58
$CuSO_4$ 0,5 M	bleue	61	5,2	0,67
I_2 0,1 N	rouge	11	1,2	0,36
I_2 0,01 N	rouge	36	2,6	0,43

4.5. Influence de l'iode

Contrairement à ¹ qui mentionnent le facteur $[I_2]^{0.5}$ (pour $[I_2]$ de 0 à 0,03 N), correspondant à une réaction autocatalytique, nous avons constaté que la réaction est pratiquement indépendante de $[I_2]$.

Pour un réacteur mince (tableau 1, réacteurs 1 et 3) la formation d' I_2 est proportionnelle au temps, jusqu'à I_2 environ 0,04 N. Pour un réacteur épais (tableau 1, réacteurs 2 et 4) jusqu'à environ 0,02 N.

Si la concentration en iode augmente au-delà de cette limite la vitesse apparente de la réaction diminue. Ceci est dû à l'absorption de la lumière par les premières couches de la solution, ce qui diminue l'intensité lumineuse réellement disponible pour la réaction.

4.6. Influence de la température

L'énergie d'activation moyenne pour l'ensemble des réactions thermique et photochimique peut être calculée selon:

$$E_A = \frac{\ln k_{T_1} - \ln k_{T_2}}{\frac{1}{RT_1} - \frac{1}{RT_2}}, \quad \text{ce qui donne } E_A = 4 \text{ kcal/mole.}$$

L'augmentation des taux de formation de l'iode ne peut pas être expliqué uniquement par l'élévation de la vitesse de la réaction thermique (10 à 15% pour une élévation de température de 10°C). On doit donc supposer que la réaction photochimique procède par plusieurs étapes, dont au moins une est une réaction chimique, influencée par la température.

5. Discussion

Nous avons déjà comparé les exposants obtenus par ¹ et les nôtres. Nous pouvons maintenant comparer les quantités d'iode obtenues.

Solution utilisée: KI 1 N, H_2SO_4 2 N, air, en lumière blanche: ¹ tableau XII, série 2: en moyenne 5,9 méq $I_2/l \cdot h$.

Après correction, pour adapter ce résultat à nos conditions d'expérience: 8 méq $I_2/l \cdot h$.*

Notre résultat: 5,8 méq $I_2/l \cdot h$.

En lumière rouge (filtre I_2 0,1 N sur 1 cm):

¹ tableau VI, série 1: en moyenne 1 méq $I_2/l \cdot h$.

Après correction: 1,1 méq $I_2/l \cdot h$.

Notre résultat: 1,2 méq $I_2/l \cdot h$.

* Corrections à effectuer:

a) Température: ¹ à 15°C, nous: à 20°C (voir 4.6).

b) Facteur de forme: ¹ cuve à faces parallèles, épaisseur de la couche 2,5 cm. Nous réacteur cylindrique, épaisseur de la couche 3,8 cm (voir 4.2.1).

c) Flux lumineux: ¹: 2000 bougies à 30 cm, soit

$$\frac{2000}{4\pi \cdot 30^2} = 0,177 \text{ lumen/cm}^2.$$

Nous: 580 lumen pour le tube de 41 cm de longueur, rayon moyen 4,95 cm soit $\frac{580}{2\pi \cdot 4,95 \cdot 41} = 0,455 \text{ lumen/cm}^2$.

Les résultats sont donc du même ordre de grandeur. Les différences proviennent probablement du fait que nous n'avons aucune indication sur le spectre utilisée par ¹. Nos résultats sembleraient indiquer que leur lampe émette une proportion d'énergie plus grande dans le bleu que la nôtre.

Une vérification de cette hypothèse n'est pas possible par comparaison des résultats en lumière bleue, car ¹ n'indiquent pas la composition de leurs filtres bleus.

6. Valeur des coefficients

Au pH voisin de 1, on trouve pour l'équation 1:

$$k = 1,4.$$

En milieu très acide, on obtient pour l'équation 2:

$$k' = 1,2,$$

$$k'' = 0,3.$$

7. Conclusions

A l'aide des données fournies par ^{6,7,8} on peut estimer la quantité de lumière naturelle reçue en Suisse par une surface horizontale. Elle est de l'ordre de 80 W/m² (moyenne sur les heures de jour) dans le domaine correspondant à celui du tube fluorescent (3100 Å à 7800 Å).

Si nous prenons un réacteur photochimique qui travaille dans ces conditions d'éclairage, d'une épaisseur de 1 cm, et avec des concentrations élevées en KI et H₂SO₄, les équations données ci-dessus permettent de calculer qu'il produit 20 méq I₂/l·h (moyenne sur 24 heures), ce qui correspondrait à une densité de courant à la cathode de la pile à combustible de 0,5 mA/cm².

Nos premiers essais de pile à combustible utilisant une cathode à iode ont permis d'atteindre des densités de courant d'un ordre de grandeur supérieures, ce qui indiquerait que le réacteur photochimique nécessaire pour régénérer la solution d'alimentation de la pile serait trop important pour arriver à des densités de puissance du système total comparables à celles de réalisations existantes.

Du point de vue économique, un système de production d'électricité associant un réacteur photochimique de grandes dimensions à une cellule à combustible ne semble donc pas être économiquement compétitif.

Il reste la solution d'étudier l'oxydation de iodures sous d'autres conditions que celles de cette publication, telles que par exemple oxydation avec O₂ sous pression, oxydation catalysée, oxydation en phase gazeuse, etc.

8. Bibliographie

- ¹ A. BERTHOUD et G. NICOLET, *Helv. Chim. Acta* 10 (1927) 475.
- ² A. BERTHOUD et G. NICOLET, *J. Chim. Physique* 25 (1928) 163.
- ³ CH. WINTER, *Z. physik. Chem.* 108 (1924) 236, 113 (1926) 275.
- ⁴ J. PLOTNIKOW, *Lehrbuch der Photochemie*, p. 210, 298, 388 (1920).
- ⁵ Philips S.A., CH-1196 Gland, Fiche technique sur les tubes TLD 55.
- ⁶ Institut Suisse de Météorologie, Kräbühlstrasse 58, 8044 Zürich.
- ⁷ F. KREITH, *Transmission de la chaleur et Thermodynamique*, Masson, Paris 1967.
- ⁸ M. SCHÜEPF, *Klimatologie der Schweiz*, Heft I (1962).

A. SCHLATTER, E. PLATNER et PH. JAVET
Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne
Institut de Génie chimique
CH-1025 St-Sulpice

Zum Vorkommen von Cholesterin in *Hosta undulata* (Liliaceen)*

Summary

The free sterols from leaves of *Hosta undulata* (Liliaceae) contain cholesterol, stigmasterol, and sitosterol in a ratio of approximately 16:51:33. Traces of campesterol are probably also present. The identification was accomplished by gas-liquid chromatography and mass spectrometry.

Seit TSUDA¹ 1958 erstmals Cholesterin in Rotalgen nachweisen konnte, ist dieses früher als ausschließlich tierisches Produkt betrachtete Sterin in vielen Pflanzen gefunden worden². Bereits existieren in der Literatur mehr als 80 Angaben über die Anwesenheit dieser Verbindung in Bakterien, Algen, Pilzen, Farnen und Blütenpflanzen. Innerhalb der Blütenpflanzen wurde Cholesterin in Vertretern von mehr als zwanzig Familien nachgewiesen. Da sich bis jetzt keine Korrelation zwischen dem Vorkommen von Cholesterin und der systematischen Stellung der Pflanzen abzeichnet, ist anzunehmen, daß die meisten Pflanzen zu dessen Bildung befähigt sind. In diesen tritt Cholesterin – im Gegensatz

zur tierischen Zelle – mengenmäßig nur als Nebenkompone in Erscheinung. Ausnahmen bilden gewisse Rotalgen, die fast ausschließlich Cholesterin produzieren⁴. In Blütenpflanzen treten größere Mengen nur selten, z.B. in *Cheiranthus cheiri*⁵ (Cruciferen) und *Nicotiana glauca*⁶ (Solanaceen) auf.

Wir berichten im folgenden über die Isolierung und Identifizierung von Cholesterin in den freien Sterinen von *Hosta undulata* (OTTO und DIETR.) BAILEY (Liliaceen)**, einer Zierpflanze mit genetisch bedingter Blattscheckung.

Die Gewinnung der freien Sterine aus gefriergetrockneten Blättern erfolgte nach früher beschriebenen Verfahren durch Fraktionierung der ätherlöslichen Lipide

* Eingegangen am 29. November 1971.

** Das Pflanzenmaterial wurde freundlicherweise vom Botanischen Garten zur Verfügung gestellt.

an Kieselsäure⁷, anschließende alkalische Verseifung der Sterinfraktion und Fällung der Sterine aus dem Unverseifbaren als Digitonide⁸. Das Steringemisch wurde mit Hexamethyldisilazan und Chlortrimethylsilan in Trimethylsilyläther übergeführt⁹ und gaschromatographisch getrennt (Perkin-Elmer Modell 990 mit FID, Glas-kolonne 6 ft., 1/8 in., 2 1/2% E-301 auf Chromosorb G, 227°C, 75 ml N₂/min). Als Referenzsubstanzen wurden Cholesterin (Merck), Stigmasterin [24(R)-24-Äthylcholesta-5,trans-22-dien-3 β -ol] (Fluka) und Sitosterin [24(R)-24-Äthylcholest-5-en-3 β -ol] (Fluka) verwendet.

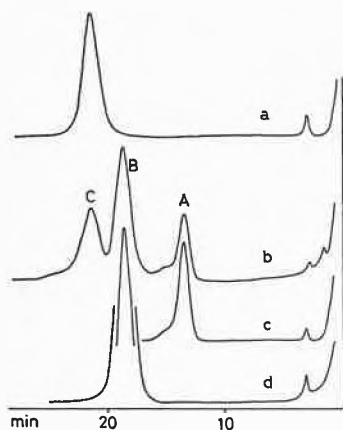


Abb. 1. Gaschromatogramm der freien Sterine (als TMS-Verbindungen) aus Blättern von *Hosta undulata* (Bedingungen siehe Text). a) Sitosterin, b) Steringemisch aus *H.undulata*, c) Cholesterin, d) Stigmasterin

Die gaschromatographische Auftrennung des Gemisches, die in Abb. 1 dargestellt ist, führt zu den drei Komponenten A, B und C, deren Retentionsdaten mit denen von Cholesterin, Stigmasterin und Sitosterin übereinstimmen. Eine gleichwertige Übereinstimmung wurde erzielt, wenn anstelle der Trimethylsilyläther die freien Sterinalkohole chromatographiert wurden. Die zur weiteren Identifizierung der einzelnen Komponenten erforderliche Zerlegung des Gemisches gelang durch Phasenumkehrchromatographie auf Kieselgel-G-Platten^{10,11}. Die isolierten und gaschromatographisch nahezu einheitlichen Verbindungen wurden massenspektrometrisch untersucht*. Die Ergebnisse sind in Abb. 2 dargestellt.

Daraus geht hervor, daß das Spektrum von Komponente A (b) in jeder Beziehung mit dem von Cholesterin (a) übereinstimmt. Ebenso steht das Spektrum von Komponente B (d) mit dem von Stigmasterin (c) und das von Komponente C (f) mit dem von Sitosterin (e) in gutem Einklang. Eine Zuordnung der wichtigsten Bruchstücke ist durch die in Abb. 3 dargestellte Fragmentierung der Sterinmolekel möglich^{12,26}.

Die Masse des Moleküliions ist für Cholesterin m/e 386, für Stigmasterin m/e 412 und für Sitosterin m/e 414. Bei Cholesterin lassen sich die Massen m/e 371 durch Abspaltung einer Methylgruppe (a), m/e 368 durch

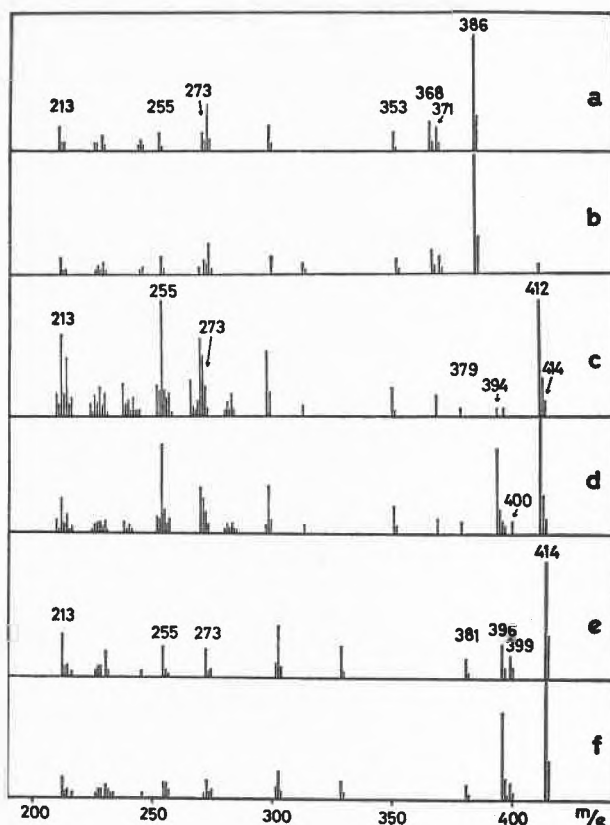


Abb. 2. Massenspektren der freien Sterine aus *H.undulata* a) Cholesterin, b) Komponente A, c) Stigmasterin, d) Komponente B, e) Sitosterin, f) Komponente C

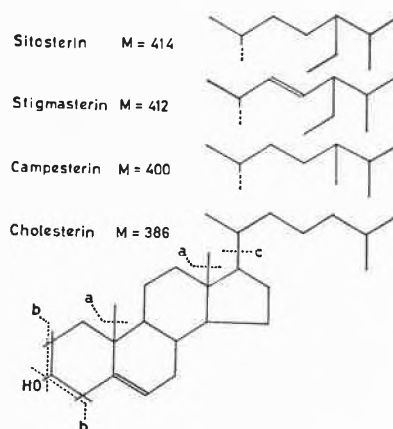


Abb. 3. Möglichkeiten der Fragmentierung am Steringerüst

Dehydratisierung (b) und m/e 353 durch beide Vorgänge zusammen (a + b) erklären. Die entsprechenden Bruchstücke sind bei Stigmasterin um m/e 26 und bei Sitosterin um m/e 28 höher. Da sich die drei Sterine nur durch den Aufbau ihrer Seitenkette unterscheiden, entstehen bei deren vollständigen Abspaltung (c) typische

* Die Massenspektren wurden durch PD Dr. U. SCHLUNEGGER vom Gerichtlich-Medizinischen Institut auf einem Varian MAT CH-5 aufgenommen.

Bruchstücke der Massen m/e 273, 255 und 213, die für alle Komponenten identisch sind.

Die ungleiche Intensität der Massen m/e 394 (Abb. 2c + d) und m/e 396 (Abb. 2e + f) ist auf unterschiedliche Dehydratisierung zurückzuführen. Die Masse m/e 400 in Abb. 2d deutet darauf hin, daß das Gemisch geringe Mengen Campesterin [24(R)-24-Methylcholest-5-en-3 β -ol] enthält, das sich von Stigmasterin schlecht abtrennen läßt.

Aus den Peakflächen verschiedener Gaschromatogramme wurde ein durchschnittliches Mengenverhältnis von Cholesterin – Stigmasterin – Sitosterin von näherungsweise 16:51:33 errechnet.

Ein Anteil von 16% Cholesterin, bezogen auf die Gesamtsterine, ist für eine höhere Pflanze ungewöhnlich. HEFTMANN³ vermutet, daß Phytosterine, darunter auch Cholesterin, biologisch inaktive Vorstufen darstellen, aus denen bei Bedarf weitere Steroide gebildet werden können. Solche Umwandlungen von Cholesterin in Pregnenolon^{13, 14}, Sapogenine^{15, 16}, Steroidalkaloide^{17, 18}, Ecdyson¹⁹ und Cardenolide²⁰ sind in verschiedenen Pflanzen beobachtet worden. Ob Cholesterin auch in *H. undulata* eine Vorstufe für weitere Steroide darstellt, ist noch nicht untersucht worden. Da in nahe verwandten Arten (*H. montana* und *H. kiyosumiensis*) Saponine gefunden wurden^{21, 22}, ist zu erwarten, daß solche auch in *H. undulata* gebildet werden.

Nach Untersuchungen von MERCER²³ et al. an *Phaseolus vulgaris* ist Cholesterin in den Chloroplasten konzentriert. Da sich diese Befunde an 8 weiteren Pflanzen bestätigen ließen²⁴, wurde die Vermutung ausgesprochen, Cholesterin könnte bei der Entwicklung und Funktion der Chloroplasten eine spezifische Rolle spielen. Andererseits sind die in Chloroplastenpräparaten gefundenen Sterinmengen, verglichen mit den Mengen in der gesamten Zelle, so gering, daß sie auch mit anderen Zellbestandteilen eingeschleppt worden sein könnten^{8, 25}. Die Frage, ob Cholesterin in der Zelle an besonderen Stellen lokalisiert ist und außer seiner Rolle als biogenetische Vorstufe noch weitere Funktionen besitzt, kann somit noch nicht endgültig beantwortet werden. Wir sind im Begriffe, an *Hosta undulata*, die gleichzeitig photosynthetisch aktive und inaktive Blattbezirke aufweist, den Zusammenhang zwischen Cholesterin und der Steroidbiogenese einerseits und Cholesterin und der Funktion der Chloroplasten andererseits weiter zu untersuchen.

Die Arbeiten wurden durch den Schweizerischen Nationalfonds unterstützt.

Literatur

1. K. TSUDA, S. AGAKI, Y. KISHIDA, R. HAIATSU und K. SAKAI, *Chem. Pharm. Bull.* 6 (1958) 724.
2. E. HEFTMANN, *Lloydia* 31 (1968) 293.
3. E. HEFTMANN, *Lipids* 6 (1971) 128.
4. D. R. IDLER, A. SAITO und P. WISEMAN, *Steroids* 11 (1968) 465.
5. D. S. INGRAM, B. A. KNIGHTS, I. J. McEVoy und P. McKAY, *Phytochemistry* 7 (1968) 1241.
6. A. L. S. CHENG, M. J. KASPERBAUER und L. G. RICE, *Phytochemistry* 10 (1971) 1481.
7. W. EICHENBERGER und E. C. GROB, *FEBS Letters*, im Druck.
8. W. EICHENBERGER und W. MENKE, *Z. Naturforsch.* 21 b (1966) 859.
9. C. C. SWEETLEY, R. BENTLEY, M. MAKITA und W. W. WELLS, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2497.
10. B. FÜRST, Lizentiatsarbeit 1971.
11. N. J. DE SOUZA und W. R. NES, *J. Lipid Res.* 10 (1969) 240.
12. B. A. KNIGHTS, *J. Gas Chromatography* 5 (1967) 273.
13. E. CASPI, D. O. LEWIS, D. M. PIATAK, K. V. THIMANN und A. WINTER, *Experientia* 22 (1966) 506.
14. R. D. BENNETT und E. HEFTMANN, *Phytochemistry* 5 (1966) 747.
15. R. D. BENNETT und E. HEFTMANN, *Phytochemistry* 4 (1965) 577.
16. K. R. VARMA, J. A. F. WICKRAMASINGHE und E. CASPI, *J. Biol. Chem.* 244 (1969) 3951.
17. R. D. BENNETT und E. HEFTMANN, *Arch. Biochem. Biophys.* 112 (1965) 616.
18. E. HEFTMANN, E. R. LIEBER und R. D. BENNETT, *Phytochemistry* 6 (1967) 225.
19. E. HEFTMANN, H. H. SAUER und R. D. BENNETT, *Naturwiss.* 55 (1968) 37.
20. J. A. F. WICKRAMASINGHE, P. C. HIRSCH, S. M. MUNAVALLI und E. CASPI, *Biochemistry* 7 (1968) 3248.
21. K. TAKEDA, T. OKANISHI, H. MINATO und A. SHIMAOKA, *Chem. Pharm. Bull.* 12 (1964) 779.
22. K. TAKEDA, T. OKANISHI, H. MINATO und A. SHIMAOKA, *Tetrahedron* 21 (1965) 2089.
23. E. I. MERCER und K. J. TREHARNE, in *Biochemistry of Chloroplasts*, Vol. 1, edited by T. W. GOODWIN, Academic Press, London 1966, S. 181.
24. B. A. KNIGHTS, *Lipids* 6 (1971) 215.
25. W. EICHENBERGER und E. C. GROB, in *Progress in Photosynthesis Research*, Vol. 1, edited by H. METZNER, Tübingen 1969, S. 338.
26. M.-F. HÜGEL, W. VETTER, H. AUDIER, M. BARBIER und E. LEDERER, *Phytochemistry* 3 (1964) 7.

W. EICHENBERGER, B. FÜRST und E. C. GROB
Institut für Organische Chemie, Universität Bern,
Länggäßstraße 7, CH-3012 Bern

Removal of Ethanol from Albumin by Gel Filtration in the Manufacturing of Human Serum Albumin Solutions for Clinical Use*

Summary: By the use of gel filtration combined with reversed osmosis for water supply an efficient system for removal of ethanol from albumin solutions was obtained. The method is very economical since it does not require energy for freezing, evaporation or sublimation. It is well suited to automation for large-scale production of albumin solution for clinical use. The product is a clear, easily-filtered salt-poor albumin solution.

Until recently, lyophilization appeared to be the only safe method for removal of ethanol from proteins obtained by ethanol fractionation of plasma.^{1,2} The expense of this process prompted the search for more economic methods for large-scale preparations.

A procedure for removal of ethanol from albumin solutions by evaporation in thin layer under reduced pressure was developed by SMITH *et al.*³ In addition, the availability of large-scale gel filtration systems offers another possibility to adapt methods previously used only in experimental scale. In the past, gel filtration has been used successfully for salt removal. Its application for removal of ethanol from proteins to be used intravenously poses various problems. On one hand the use of gel filtration on a commercial scale is in question because it requires large amounts of very pure water. In addition there is the danger of introducing bacteria and pyrogens into the end product. We attempted to answer the questions of economic feasibility and end product safety by means of pilot experiments with a small-scale system.

For charge solutions we dissolved albumin paste (Precipitate C) obtained by the plasma fractionation method of KISTLER and NITSCHMANN.² This paste consists of approximately 25% albumin and 40% ethanol. After filtration and sterile-filtration the solutions contained 7 to 8% albumin and 8 to 10% ethanol.

Gel filtration was carried out in 10×100 cm columns⁴ filled with 7 l of Sephadex G-25, coarse. Flow rates were regulated with a peristaltic pump.

Protein concentrations were determined by the KJELDAHL method. Gas-liquid chromatography was used to measure ethanol content.⁵ The proportion of albumin monomers and polymers⁶ was determined by gel filtration of 5 ml samples through 5×90 cm columns of Sephadex G-150 in pH 8.0 Tris buffer, and by disc gel electrophoresis in polyacrylamide gels.

The experiments were designed to achieve an optimal capacity. The maximum input of albumin was limited by the fact that the alcohol content of the end product should be no higher than in solutions of carefully lyophilized material. About 15 mg of ethanol per g of protein was considered acceptable. If the experiments were run at less than maximum column capacity, the alcohol could be almost completely removed. To allow for ad-

dition of stabilizer to the end product, the solution should contain at least 4.5% albumin after passage through the gel.

To reduce the danger of bacterial growth, the first experiments were conducted at 2°C. However, the increased viscosity resulted in poorer separation at this temperature. After the sterility problem was solved, all gel filtrations were carried out at 17°C.

It is known that the maximum flow rate for highly crosslinked gels such as Sephadex G-25 is limited by the resistance of the gel bed. With G-25 coarse it is possible to use a flow rate of up to 5 ml/cm² min, which corresponds to 400 ml/min in a column of 10 cm diameter. When higher flow rates are used and the other conditions held constant, the resolution is decreased, as evidenced by higher concentrations of ethanol in the end product. In our experiments we were eventually able to obtain acceptably low alcohol content in the eluates even with maximum flow rates, thereby arriving at a very efficient system.

For group separations, i.e., separations of materials with molecular weights lying on the opposite sides of the fractionation range of the gel, the amount of charge solution to be applied may approach maximal volumes of up to 0.4 times the bed volume (V_i). In our system we obtained good separation with charge volumes of 1.2 l or $0.2 \cdot V_i$.

For continuous operation of the column with serial sample application, a volume of 7 l in each cycle, consisting of 1.2 l of charge solution and 5.8 l of elution water, gave sufficient separation of the alcohol. Table 1 illustrates the separation efficiency obtained in our system with serial experiments.

The capacity of the 10×100 cm column permitted application of four liters of alcohol-albumin solution per hour, which corresponds to an end product of 8 l of 4% albumin solution. 20 l of water were required for elution. Using a large scale gel filtration apparatus with a diameter of 40 cm⁷ it should be possible to obtain about

* Received december 6, 1971.

¹ E. J. COHN, L. E. STRONG, W. L. HUGHES, D. J. MULFORD, N. J. ASHWORTH, M. MELIN and H. L. TAYLOR *J. Amer. Chem. Soc.* **68** (1946) 459.

² Hs. NITSCHMANN, P. KISTLER and W. LERCIER, *Helv. Chim. Acta* **37** (1954) 867; P. KISTLER and Hs. NITSCHMANN, *Vox Sang.* **7** (1962) 414.

³ J. K. SMITH, J. G. WATT, C. N. WATSON and G. G. A. MASTENBROEK, in press.

⁴ Column K 100/100, Pharmacia Fine Chemicals, Uppsala (Sweden).

⁵ We are indebted to Dr. U. SCHLUNEGGER of the Gerichtlich-Medizinisches Institut, Universität Bern (Dir. Professor E. LÄUPPI) for determination of the alcohol contents.

⁶ H. FRIEDLI and P. KISTLER, *Vox Sang.* **18** (1970) 542.

⁷ For instance gel filter GF 04-10, Pharmacia Fine Chemicals, Uppsala (Sweden).

Table 1. Separation with serial sample applications in continuous operation

Gel type		G-25 coarse
Bed dimensions	diameter	10 cm
	height	90 cm
	volume	6.4 l
Flow rate		400 ml/min
Temperature		17°C
Cycle	volume	7 l
	time	17.5 min
Charge solution	protein content	8.00% albumin
	ethanol content	9.55% = 1.2 g/g albumin
	volume	1175 ml per cycle
Output solution *	protein content	4.63% albumin
	ethanol content	0.048% = 10.4 mg/g albumin
	volume	2030 ml per cycle
	dilution factor	1.7
	sterility	sterile
	pyrogenicity	non-pyrogenic

* Mean values for 17 cycles.

125 l of 4% albumin solution per hour with a water utilization of 320 l/hour.

After addition of caprylate as stabilizer, the eluates were processed as usual for pasteurized protein solution. They were then tested for stability (50 hours at 57°, 10 days at 50°, and 6 hours shaking at 57°), for viscosity and for turbidity, as well as by acetate- and immunoelectrophoresis. No differences were found between the processed eluates and the equivalent solutions of lyophilized albumin. Disc electrophoresis and gel filtration revealed somewhat lower proportions of albumin dimers. The products were pyrogen-free and non-toxic.

As mentioned earlier, sterilization and inhibition of bacterial growth in the apparatus present a main problem. A solution of 0.5% formalin is an effective sterilizer, but large quantities of pure water are needed to remove the last traces of this reagent. Therefore this method is unsatisfactory if the time interval between runs is limited. Maintaining a continuous flow of sterile water through the system is also effective in preventing bacterial growth. In fact when sterile water was used as the washing medium, we observed a continuous decrease in bacterial count in a series of albumin eluates from a column which had been accidentally contaminated:

Eluate No.	1	2	3	4	5
Germs/ml	1600	150	31	22	13

For maintenance of a flow of sterile water between runs, the installation of a circulation system fitted with a sterile filter allows significant reduction in water consumption. If possible, the circulation system should be arranged to include all connecting tubing to avoid the

possibility of bacterial growth in "dead spaces". Although we used an improvised arrangement, we found no bacterial growth in such a system after 54 hours of circulation.

A second problem concerns the expense of gel filtration due to the use of large amounts of water. Since part of the water arrives in the end product, it is necessary to use water of the highest quality with respect to non-pyrogenicity and sterility. In our experience, five volumes of elution water are required per volume of sample. Since a diluted albumin solution is obtained, the water ordinarily required for dilution is saved. This reduces the water required for gel filtration to four times that needed with lyophilized preparations. Water used for column preparation and washing between runs is not included in this calculation. The quantities required for the latter depend largely on the frequency of gel filtration operations.

From these observations it is evident that the gel filtration method is quite feasible economically if large quantities of pure water can be obtained at low cost. One solution which is distinctly more economic than the usual vacuum distillation apparatus is the so-called permeator.⁸ This works by the principle of reversed osmosis: water is forced under high pressure through semi-permeable membranes made of porous polyamide fibers. Spores, bacteria and a large part of the salts are removed and drawn off as the "concentrate". A low-salt, pyrogen-free sterile water ("permeate") is obtained in yields of up to 90% of the water input. One permeator unit supplies about 340 l of permeate per hour. The only energy required is that needed for pumping.

We had the opportunity to carry out experiments with a transportable permeator.⁹ When deionized water was fed into the permeator input, sterile, pyrogen-free water containing no reducing impurities was obtained in 90% yield. Utilization of this water in gel filtration of albumin solutions gave an excellent end product.

The use of a permeator offers an inexpensive solution to the problem of water circulation for maintenance of sterility between experiments. The wash water can be returned to the input of the permeator, thereby allowing continuous sterile filtration and removal of pyrogens and other impurities. The water needed for washing between runs is thus re-used and the only water lost is the outflow "concentrate" from the permeator. Maximum permeator efficiency of 340 l per hour in the circulating system requires an hourly input of approximately 30 l of ion-free water. A possible arrangement for this system is presented in figure 1.

⁸ «Permasep», E. I. DuPont de Nemours & Company, Wilmington (U.S.A.).

⁹ Reverse Osmosis apparatus, System DuPont, assembled by Pfaudler (U.S.A.). The apparatus was kindly loaned to us for trial experiments by Sybron (Europe) AG, Basle (Switzerland).

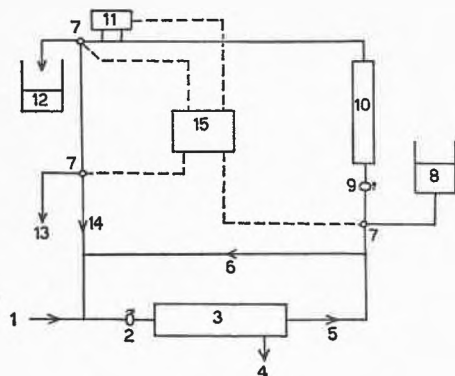


Fig. 1. Schematic set-up for large-scale gel filtration process

- 1 Water input
- 2 High pressure pump
- 3 Permeator
- 4 Concentrate
- 5 Permeate
- 6 Permeate overflow
- 7 Three-way stopcocks
- 8 Albumin charge solution
- 9 Pump
- 10 Gel filter
- 11 UV detector
- 12 Albumin eluate
- 13 Alcohol eluate
- 14 Return flow of water between experiments
- 15 Automator

A disadvantage of the gel filtration method is that it cannot be used for preparing albumin solutions of more than five percent concentration. If higher albumin concentrations are required, lyophilization or thin-layer evaporation must also be used. However, this drawback applies to only a minor fraction of the total albumin production.

By the use of gel filtration combined with reversed osmosis for water supply, we obtained an efficient system for removal of ethanol from albumin solutions. The method seems to be very economical since it does not require energy for freezing, evaporation or sublimation. It is well suited to automation for large-scale production of albumin solutions.¹⁰ The production of one volume of four percent albumin solution from alcohol-albumin paste requires about 4.5 volumes of ion-free water. The product is a clear, easily-filtered albumin solution. Moreover, since salts are removed as well as ethanol, the preparation is also salt-poor.

H. FRIEDLI¹¹ and P. KISTLER¹¹

¹⁰ Accurate costs for the process can not yet be given.

¹¹ Adresse: Zentrallaboratorium des Blutspendedienstes des Schweizerischen Roten Kreuzes, Wankdorfstraße 10, CH-3000 Bern 22.

Vortragsreferate

Chemisches Kolloquium der Universität Zürich

9. November 1971

Prof. Dr. M. SCHMIDT (Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg), *Aktuelle Fragen und Antworten aus dem Bereich der Schwefel-Chemie*

Die nur noch vom Kohlenstoff übertroffene Fähigkeit der Schwefelatome, mit sich selbst Ketten- und Ringmoleküle zu bilden, bewirkt eine ungewöhnlich komplizierte Zusammensetzung des chemischen Systems «elementarer Schwefel», S_x . Obwohl bei Raumtemperatur nur Cyclooctaschwefel, S_8 , thermodynamisch stabil ist, kann x in S_x durch Temperaturveränderung verhältnismäßig leicht von 2 bis 10^6 (!) variiert werden. Dies bedingt ein unter allen Elementen einzigartiges Spektrum von Eigenschaften, bedingt durch verschiedene Molekülgrößen. Dafür einige Beispiele: das dem Sauerstoffmolekül entsprechende blaue und paramagnetische S_2 -Molekül, das in jüngster Zeit wie O_2 an Rhodium und Iridium komplex gebunden werden konnte; der je nach Temperatur weiße oder «schwefelgelbe» spröde Cyclooctaschwefel; die bis 160°C hellgelbe dünnflüssige Schmelze, die sich für bestimmte Reaktionen als Lösungsmittel eignet; das tief dunkelrote und extrem viskose Polymerisat im Temperaturbereich ~ 170 bis 250°C ; der in CS_2 unlösliche und – frisch dargestellt – gummielastische «plastische Schwefel»; die unter hohem Druck erhältliche Schwefelmodifikation mit Halbleitereigenschaften.

Besonders kompliziert ist die Zusammensetzung von flüsigem Schwefel. Die bisherige Beschreibung dieser Phase als reversibles Monomer-Polymer-Gleichgewicht mit Cycloocta-

schwefel als «Monomerem», das über Catena-oktaschwefel mit Polycatenaschwefel, $-(S_8)_x-$, im Gleichgewicht steht, muß erheblich revidiert werden, da neue Experimentalbefunde das Vorliegen anderer Moleküle als Vielfache von S_8 in der Schmelze ergeben haben. So ist etwa die rote Farbe heißer Schmelzen durch S_3 -Ketten bedingt.

Auch die Prognosen über die Instabilität anderer Ringe als des Cyclooctaschwefels und des extrem lichtempfindlichen orangefarbenen Cyclohexaschwefels wurden widerlegt: die erstmalige Ausarbeitung von Verfahren zur kinetisch kontrollierten Synthese thermodynamisch instabiler Elementmodifikationen ermöglichte in den vergangenen Jahren die gezielte Darstellung der Ringverbindungen S_6 , S_7 , S_9 , S_{10} , S_{12} und S_{18} . Das erste Syntheseverfahren ist eine zweistufige Redoxreaktion zwischen Sulfanen und Chlorsulfanen. Der dabei erstmals erhaltene Cyclododekaschwefel, S_{12} , ist entgegen theoretischen Voraussagen überraschend beständig und schmilzt erst bei 148°C . Die in CS_2 nur schwer lösliche neue Modifikation kann auch aus Schwefelschmelzen isoliert werden.

Das neue Syntheseprinzip ist insofern nur begrenzt anwendbar, als die Reindarstellung höherer Sulfane erhebliche Schwierigkeiten bereitet und eine chromatographische Trennung verschiedener Schwefelringe an der Empfindlichkeit der Schwefel-Schwefel-Bindung scheitert. Ein besseres Ausgangsmaterial für neue Schwefelringe stellen die bis vor kurzem noch unbekannten, sehr beständigen Ringverbindungen aus 5 Schwefelatomen und einem komplexierten Übergangsmetallatom wie etwa Titan dar. Sie bilden mit Chlorsulfanen neben dem Metallchlorid ebenfalls elementaren Schwefel. Besonders erwähnenswert ist davon der bei 37°C schmelzende Cycloheptaschwefel,

S₇. In diesem ungeradzahligem Molekül haben die einzelnen Atome nicht mehr den gleichen Energieinhalt, da die Diederwinkel unterschiedlich sind.

Es werden typische Beispiele für die nukleophile, radikalische und elektrophile Spaltung von Schwefel-Schwefel-Bindungen besprochen, besonders die Umsetzung von Schwefel mit Borjodiden, die einen einfachen Zugang zu neuen Bor-Schwefel-Verbindungen eröffnet hat.

Die Frage nach dem eigentlichen Verbrennungsprodukt von elementarem Schwefel wurde durch neue Versuche wieder aktuell, bei denen ohne Katalysator bis zu 40% SO₃ neben SO₂ isoliert werden konnten.

Das Problem der Beseitigung von Schwefeldioxid aus Abgasen wird anschließend behandelt, dessen nur scheinbar einfache chemische Aspekte noch ein erhebliches Studium erforderlich machen. Die durch diese Maßnahmen in absehbarer Zeit zwangsläufig anfallenden riesigen Mengen an elementarem Schwefel fordern zu Untersuchungen heraus, das System «elementarer Schwefel» noch besser zu verstehen und zu beherrschen, um es durch geeignete Beeinflussung seiner Eigenschaften zu einem sehr billigen Werkstoff der Zukunft zu machen, etwa auch für den Hochbau und Straßenbau. Jeder Erfolg in dieser Richtung wird automatisch ein positiver Beitrag zum so drängenden Problem des Umweltschutzes, im speziellen Fall der Reinhaltung der Luft. Autoreferat

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich

2. Dezember 1971

Dr. E. WEYDE, Dr. E. RANZ, Dr. R. MEYER, vorgetragen von Dr. R. MEYER (Agfa-Gevaert AG, Leverkusen), *Die Erzeugung von Vesikularbildern am Bildsilber photographischer Schichten*

Bei Arbeiten von Dr. E. WEYDE über die Zerstörung von Silberbildern durch oxydierende Gase wurde gelegentlich beobachtet, daß auf verarbeiteten Filmschichten durch Wasserstoffperoxyddämpfe schwarze Punkte von einer ungewöhnlich hohen Dichte entstehen können, bedingt durch kleine Vesiculae, die sich in der Schicht gebildet haben.

Offenbar wurde an bestimmten Stellen der Schicht das Peroxyd katalytisch zerstört, und das entstehende Sauerstoffgas bildete in der Schicht eine neue Phase. Die Zersetzung erfolgte wahrscheinlich am Bildsilber der Schicht, ein seit langem bekannter Prozeß.

Diese Erscheinung kann nun so gesteuert werden, daß die Erzeugung von Vesiculae bildmäßig erfolgt, d.h. proportional zu vorhandenen Silberkonzentrationen entsteht zusätzlich eine entsprechende Vesiculae-Konzentration.

Durch das sogenannte Kalvar-Verfahren ist es allgemein bekannt, daß in Schichten erzeugte Vesiculae zu gut gedeckten Bildern führen.

Die bildmäßige Lichtmodulation erfolgt bei dieser Art von Bildern nicht durch Absorption, sondern durch Lichtstreuung.

Es ist relativ einfach, zusätzliche Vesikularbilder in Silber-schichten zu erhalten.

In die in üblicher Weise verarbeitete photographische Schicht läßt man Wasserstoffperoxyd in geeigneter Weise aus der Dampfphase oder aus Lösungen eindiffundieren.

In einem zweiten Schritt erfolgt die Bildung der Vesiculae durch kurzfristige Wärmebehandlung oder eine vorübergehende Befeuchtung der Gelatine. In beiden Fällen wird die Gelatine in einem plastischeren Zustand versetzt, der die Bildung der Vesiculae als neue Phase begünstigt.

Das Ergebnis dieses Prozesses ist eine Verstärkung des Silberbildes verbunden mit einer echten Empfindlichkeitszunahme. Der beschriebene Effekt läßt sich in zweierlei Weise ausnützen.

1. Zur Herstellung von photographischen Schichten, die nur einen Bruchteil des normalen Silberhalogenidgehaltes aufweisen. Durch den Verstärkungsprozeß wird das dann notwendigerweise zu schwach gedeckte Silberbild so weit verstärkt, daß es einem Normalbild gleichkommt. Eine Schicht mit derart wenig Silberhalogenidgehalt hat auch andere optische und Verarbeitungseigenschaften als eine normale photographische Schicht. Sie ist klar durchsichtig und streut das einfallende Licht praktisch nicht; das ist sowohl bei der Aufnahme wichtig, als keine Bildunschärfen durch Lichtstreuung auftreten, als auch für die fertige Schicht, insofern, als sie nicht fixiert und damit auch nicht gewässert werden braucht. Da die Silberhalogenidmenge gering ist, wird auch entsprechend wenig Entwickler benötigt. Er kann gleich in die Schicht inkorporiert werden. Die Verarbeitung wird insgesamt wesentlich vereinfacht.
2. Verwendet man Schichten mit normalem Silberhalogenidauftrag, so erhält man eine Schicht mit konventionellen Eigenschaften, die jedoch eine u. U. erhebliche Empfindlichkeitssteigerung bei der Vesikularverstärkung zeigt. Es sind Steigerungen bis zu 12 Grad DIN beobachtet worden.

Die optischen Eigenschaften derartiger Vesikularbilder sind stark abhängig von der Beleuchtung.

Bei Durchlichtbetrachtung erscheint ein normales Negativ. Bei Auflichtbetrachtung auf schwarzer Unterlage erscheint das Streubild als Positiv, hell auf dunklem Grund.

Die optische Dichte hängt sowohl vom Betrachtungsabstand als auch von der Art der Beleuchtung (gerichtetes oder diffuses Licht) ab.

Die höchsten Dichten erhält man bei gerichteter Beleuchtung und Betrachtung aus größerer Entfernung. Autoreferat

Chemische Gesellschaft Zürich

1. Dezember 1971

Prof. Dr. J. TROE (Département de chimie de l'Ecole Polytechnique Fédérale, Lausanne), *Thermische und photochemische Dissoziationsprozesse*

Thermische und photochemische Zerfallsreaktionen von Molekülen werden durch verschiedenartige Aktivierungsvorgänge, durch zwischenmolekulare Energieübertragung im thermischen Zerfall bzw. durch Lichtabsorption bei der Photolyse, eingeleitet. Das weitere Schicksal aktivierter Moleküle wird jedoch oft weitgehend durch gleichartige Elementarprozesse bestimmt. Dazu gehören die verschiedenen Arten innermolekularen Energieaustausches bis zur kritischen Auslenkung schwacher Bindung sowie Stoßdesaktivierungsprozesse. Aussagen über die Geschwindigkeiten des innermolekularen Energietransportes, über Lebensdauern dissoziierender Moleküle, über Geschwindigkeiten strahlungsloser Elektronenübergänge und über die Effektivität zwischenmolekularer Energieübertragung hochangeregter Moleküle lassen sich entsprechend aus Untersuchungen der Temperatur- und Druckabhängigkeit von Zerfallsgeschwindigkeiten und Quantenausbeuten ableiten. Es werden experimentelle Untersuchungen schneller thermischer Zerfälle in der Gasphase mit der Stoßwellenmethode beschrieben, wie die Dissoziation der Moleküle N₂O, H₂O₂, H₂O und N₂H₄. Primärprozesse, Folgemechanismen und Spektren von Folgeprodukten werden diskutiert. Untersuchungen der Druckabhängigkeiten von primären Quantenausbeuten in Photolyseprozessen von Molekülen wie NO₂ und O₃ gestatten Rückschlüsse über Energieabhängigkeiten der Lebensdauern photolysierender Moleküle. Aus Untersuchungen mit stationärer Photolyse, Blitzlichtphotolyse, Impuls-Laser-Photolyse bei hohen Drucken werden Lebensdauern hochangeregter Moleküle, wie NO₂, NO₃, O₃, N₂O, CH₂CO, in der thermischen Rekombination beschrieben. Die Experimente werden mit neueren Theorien über Zerfallsgeschwindigkeiten verglichen. Autoreferat

Praxis Technik Industrie

Entwicklungstendenzen in der Instrumentalanalyse

Von J. T. Clerc und E. Pretsch *

Die Fortschritte der Instrumentalanalyse haben sich in den letzten Jahren besonders auf zwei Schwerpunkte konzentriert: auf die Entwicklung spezifischer Erfassungsmethoden (z. B. Photoelektronenspektroskopie, Ionenspezifische Sensoren) und auf den Einsatz von direkt mit dem Analysengerät gekoppelten Kleinrechnern (z. B. Massenspektroskopie, Kernresonanzspektroskopie). Einige der wichtigsten Entwicklungen sind im folgenden kurz besprochen.

Eine in den letzten Jahren stark weiterentwickelte spezifische Erfassungsmethode ist die

Photoelektronen-Spektroskopie (PES),

auch induzierte Elektronenemission (IEE) oder ESCA (Elektronenspektroskopie für chemische Analyse) genannt. Im Gegensatz zur konventionellen Elektronenspektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich, zur Röntgenabsorptionsspektroskopie und zur Röntgenfluoreszenz, wo die Energiedifferenz zwischen zwei Orbitalen gemessen wird, erlaubt die Photoelektronenspektroskopie die Bestimmung der einem einzelnen Orbital zugeordneten Energie. Dazu wird die zu untersuchende Molekel mit Photonen gegebener konstanter Energie bombardiert und die Energieverteilung der aus der Elektronenhülle herausgeschleuderten Photoelektronen gemessen. Die kinetische Energie dieser Photoelektronen ist um den Betrag der Bindungsenergie kleiner als die Energie des anregenden Photons. Damit kann die Bindungsenergie durch Differenzbildung erhalten werden. Die Energieverteilung der Photoelektronen kann durch Abbremsen in einem Gegenfeld oder durch Fokussierung mittels elektrischer und magnetischer Felder auf einen Detektor erfolgen. Benützt man Photonen aus dem UV-Bereich zur Anregung (z. B. die He-Linie bei 58,4 nm mit Photonen der Energie 21,21 eV), so werden die Energieniveaus der Valenzelektronen gemessen; erfolgt die Anregung durch Röntgenstrahlen (z. B. Al-K_α -Strahlung, 1486 eV), so werden innere Elektronen herausgeschleudert. Die Energie der Photoelektronen ist für jedes Energieniveau sowohl von der Art des Atoms als auch von seiner chemischen Umgebung abhängig. Sie gibt daher einerseits Auskunft über die vorhandenen Elemente (qualitative Analyse) und läßt sich andererseits mittels semiempirischer Methoden mit der Struktur der Probe korrelieren. Im Gegensatz zur Röntgenfluoreszenz sind in der Photoelektronenspektroskopie auch leichte Elemente der Messung ohne besondere Schwierigkeiten zugänglich. Bei Anregung durch UV-Strahlung können heute erst Proben im gasförmigen Zustand untersucht werden. Die heute erreichbare Auflösung liegt in der Gegend von 0,01 eV, so daß in gewissen Fällen sogar noch Rotationsfeinstruktur feststellbar ist. Bei Anregung mit Röntgenstrahlen hingegen bestehen kaum Limitierungen bezüglich der Art der Probe; Gase, Flüssigkeiten und Festkörper können ohne weiteres vermessen werden. Da bei kondensierten Proben lediglich die aus dem Oberflächenbereich stammenden Photoelektronen erfaßt werden, sind die erhaltenen Werte allerdings nicht für die Zusammensetzung der Gesamtprobe, sondern nur für die Oberfläche repräsentativ. Dementsprechend liegt der gegenwärtige Schwerpunkt der Anwendung dieses Teilbereichs der Photoelektronenspektroskopie eher in der anorganischen Chemie bei der Katalysator-Forschung; die heute erreichbare Auflösung (etwa 1 eV) ist für die meisten Anwendungen in der organischen Chemie noch ungenügend.

Auch das Gebiet der

ionenspezifischen Sensoren

befindet sich gegenwärtig im Umbruch. Unter ionenspezifischen Sensoren versteht man Geber, die die Aktivität (für den Einfluß interionischer Wechselwirkungen korrigierte Konzentration) eines bestimmten Ions in einer Lösung verschiedener Ionen selektiv in ein meßbares elektrisches Potential umsetzen und so den potentiometrischen Bestimmungsmethoden zugänglich machen. Bei den ionenspezifischen Sensoren handelt es sich durchwegs um Membranelektroden, von denen man je nach dem Membranmaterial vier verschiedene Typen unterscheidet.

Bei der Glaselektrode besteht die Membran aus einem Spezialglas. Glaselektroden für die pH-Messung sind in der Praxis gut eingeführt; ihre Entwicklung ist, von Spezialgebieten abgesehen, weitgehend abgeschlossen. Auch zur selektiven Messung der Aktivität von Na-Ionen werden brauchbare Glaselektroden angeboten; K- bzw. Ca/Mg-spezifische Glaselektroden dagegen haben nur in Sonderfällen Eingang in die Praxis gefunden.

Festkörper-Membranelektroden weisen eine aus einem Einkristall (homogene Festkörper-Membranelektroden) oder aus einem in einer inerten Matrix eingebetteten Niederschlag (heterogene Festkörper-Membran- bzw. Niederschlags-Membranelektrode) bestehende Membran auf. Brauchbare Elektroden erhält man nur dann, wenn die aktive Komponente ein schwerlösliches Salz ist, das bei Zimmertemperatur ionenleitend ist. Praktische Anwendungen von Festkörper-Membranelektroden beschränken sich heute weitgehend auf die selektive Bestimmung von Sulfiden und Halogeniden.

In Flüssigkeits-Membranelektroden besteht die Membran aus einer Lösung der aktiven Komponente in einem geeigneten, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel, mit der ein geeigneter Träger (Filterpapier, PVC-Membran usw.) getränkt wird. Dank technologischen Fortschritten wird heute die Lebensdauer einer Flüssigkeits-Membranelektrode nicht mehr in Tagen und Wochen, sondern in Monaten und Jahren gemessen, so daß sie nun eine ernstzunehmende Konkurrenz zu den vorher genannten Elektrodentypen geworden sind. Bei der aktiven Komponente kann es sich um einen klassischen Ionenaustauscher oder um einen selektiven Komplexbildner handeln. Da für die meisten Ionen selektive lipidlösliche Komplexbildner denkbar sind, sollten sich für die entsprechenden Ionen selektive Flüssigkeits-Membranelektroden realisieren lassen. Dementsprechend dürfte die weitere Entwicklung auf dem Gebiete der Flüssigkeits-Membranelektroden auch in der nächsten Zeit noch recht stürmisch verlaufen. Für den routinemäßigen Einsatz in der Praxis reif sind Flüssigkeits-Membranelektroden, die auf Kalium-, Ammonium-, Calcium- bzw. Nitrat-Ionen ansprechen. Die intensive Erforschung der molekularen

* Dr. J. T. Clerc und Dr. E. Pretsch, Organisch-chemisches Laboratorium der ETH Zürich.

Grundlagen der Ionenselektivität hat auch zu vertiefter Einsicht in die Mechanismen der Transportvorgänge an biologischen Membranen geführt.

Enzyme, die beim selektiven Abbau eines Stoffes Ionen erzeugen, können grundsätzlich zum Aufbau von Enzymelektroden dienen. Dazu wird die Membran eines auf dieses Ion ansprechenden Sensors mit dem Enzym überzogen. Die Aktivität der beim Abbau entstandenen Ionen wird mit dem Sensor gemessen und ist ein Maß für die Aktivität des vom Enzym abgebauten Stoffes. Mit solchen Enzymelektroden können auch nichtionische Stoffe potentiometrisch erfaßt werden. Die erreichbare Selektivität ist enorm. Eine mit dem Enzym Aminosäureoxidase überzogene Glaselektrode spricht auch in Gegenwart von *D*-Aminosäuren selektiv auf *L*-Aminosäuren an.

Ionenspezifische Sensoren können heute im allgemeinen noch nicht entsprechend der «Black Box»-Philosophie eingesetzt werden, da die meist kaum ausreichende Selektivität eine individuelle Anpassung der Meßtechnik an das jeweilige Problem bedingt. Gelegentlich kann auch die mangelnde Stabilität zu zusätzlichen Schwierigkeiten führen. Diesen Nachteilen stehen aber eine ganze Reihe gewichtiger Vorteile gegenüber. So messen ionenspezifische Sensoren nicht die Konzentration, sondern direkt die meist viel fundamentalere Größe Aktivität, ihre relative Genauigkeit bleibt bei direktpotentiometrischen Bestimmungen bis zur Grenze des nutzbaren Bereichs (Größenordnung 10^{-6} molare Lösungen) weitgehend konstant, sie sind relativ billig, klein, leicht zu handhaben und ausgesprochen automatisierungsfreundlich.

Die direkte Kopplung von programmierten Kleinrechnern mit analytischen Geräten

führt zu einem wesentlich gesteigerten Bedienungskomfort, da triviale Einstellungen und Auswertearbeiten vom Rechner übernommen und die Resultate in einer der Problemstellung angepaßten Form ausgegeben werden. Oft ist damit auch eine Leistungssteigerung und dementsprechend eine bessere Ausnützung des Instruments gegeben. So wird beispielsweise zu einem vollautomatischen C, H, N-Elementaranalysator ein Spezialrechner angeboten, der den Gehalt der Probe direkt in Prozenten angibt. Ebenso existieren Computer, die – an ein geeignetes Atomabsorptionsspektrometer angeschlossen – die Anzeige des Spektrometers in Konzentrationsangaben umwandeln und selbsttätig übersichtliche Meßprotokolle erstellen. Für die Automatisierung der Gaschromatographie werden eine ganze Reihe von Computersystemen verschiedenster Größe angeboten. Ihre Hauptaufgabe ist die Integration der Peaks unter Berücksichtigung eventuell notwendiger Basislinienkorrekturen, die Bestimmung der Retentionszeiten bzw. Retentionsindizes, die quantitative Auswertung unter Bezugnahme auf interne oder externe Standards sowie das Erstellen von Meßprotokollen. Für Routinearbeiten kann auch die Identifizierung der einzelnen Komponenten aufgrund ihrer Retentionszeiten vom Rechner übernommen werden. Die stetig sinkenden Preise für elektronische Bauelemente haben dazu geführt, daß heute solche Gaschromatographie-Computersysteme oft schon bei nur etwa vier angeschlossenen Gaschromatographen wirtschaftlich eingesetzt werden können.

Steht die Verbesserung des Bedienungskomforts und/oder triviale Umformungen der Anzeige beim Anschluß eines analytischen Instrumentes an einen Computer im Vordergrund, so stellen sich kaum grundsätzliche Probleme; allerdings hat die Erfahrung gezeigt, daß der materielle und zeitliche Aufwand für die Erstellung und Ausprüfung der Programme und für den Bau der Interfaces meist stark unterschätzt wird.

Eine besonders mühsame und undankbare Arbeit ist das Auszählen von Massenspektren. Dementsprechend hat es nicht an Versuchen gefehlt, diese Aufgabe einem Kleinrechner zu überbinden; für die Routine brauchbare Systeme sind allerdings erst in letzter Zeit auf dem Markt erschienen. Besonders für die GC-MS-Kopplung ist die Möglichkeit der automatischen Auswertung niedrigaufgelöster Massenspektren von besonderer Bedeutung, da bis heute die Verarbeitung der Rohdaten den Einsatz solcher Geräte insofern begrenzte, als sie mit konventionellen Mitteln kaum zu bewältigen war.

Die automatische Erfassung der Daten eines hochauflösenden Massenspektrometers und ihre automatische Reduktion und Speicherung durch einen Kleinrechner hat die Aufnahme und Auswertung ganzer hochaufgelöster Spektren mit vertretbarem Aufwand möglich gemacht. Dazu wird das Massenspektrum einer Mischung zwischen der zu untersuchenden Probe und einer geeigneten Referenzverbindung (meist Perfluorokerosen, PFK) aufgenommen. Anstelle der konventionellen Registrierung mittels Photoplate oder Galvanometerschreiber werden die Signale des Massenspektrometers digitalisiert und durch den Computer gespeichert. Aus diesen digitalen Werten bestimmt nun der Rechner Lage und Intensität der einzelnen Peaks, wobei die Peaks der Referenzverbindung zur internen Eichung der Massenskala dienen. In hochaufgelösten Massenspektren erfolgt die Massenbestimmung mit einer Genauigkeit, die im Bereich einiger Millimasseneinheiten liegt, so daß die Elementarzusammensetzung der einzelnen Fragmente in der Mehrzahl der Fälle aus der genauen Masse eindeutig bestimmt werden kann. Bei deutlich meßbarer Intensität des Molekülions erhält man dementsprechend direkt die Bruttoformel der untersuchten Verbindung. Im weiteren kann die Interpretation der Spektren mit größerer Sicherheit und wesentlich geringerem Aufwand erfolgen.

Der Bedienungskomfort konventioneller Kernresonanzspektrometer ist heute schon so hoch, daß sich der Anschluß an einen Computer nur in Sonderfällen lohnt. Die Verbindung des Kernresonanzspektrometers mit dem Computer hat jedoch eine grundsätzlich neue Art der hochauflösenden Kernresonanzspektrometrie möglich gemacht, die Puls-Fourier-Transformations-Spektroskopie. In der konventionellen Kernresonanzspektroskopie werden die zu untersuchenden Kerne durch kontinuierliche Änderung der Anregungsenergie (bzw. des angelegten Magnetfeldes) sukzessive angeregt und ihre Signale registriert. In der Puls-Fourier-Transformations-Spektroskopie hingegen werden alle untersuchten Kerne gleichzeitig durch einen kurzen Puls angeregt. Man beobachtet nun den Zerfall des durch den Puls induzierten komplexen Signals, das dem Interferogramm aller Einzelsignale entspricht. Durch Fourier-Transformation des Interferogramms erhält man die dem Absorptionsspektrum entsprechende Darstellung. Die Aufnahmezeit für ein Pulsspektrum ist um etwa zwei Größenordnungen geringer als für ein konventionelles Spektrum. Der Zeitaufwand für die Datenverarbeitung und die Ausgabe der Resultate beträgt allerdings ein Mehrfaches der eigentlichen Meßzeit, so daß sich ein wesentlicher Zeitgewinn nur bei der Spektrenakkumulation realisieren läßt. Dementsprechend wird die Puls-Fourier-Transformations-Spektroskopie in der Protonenresonanz-Spektroskopie bei der Untersuchung sehr kleiner Probenmengen und für die ^{13}C -Kernresonanz eingesetzt. Die Registrierung brauchbarer ^{13}C -Resonanzspektren von Proben mit natürlichem ^{13}C -Gehalt bedingt die Akkumulation von einigen tausend Einzelspektren, wenn die Probemenge im für die Protonenresonanz üblichen Bereich liegt. Daher ist der Einsatz konventioneller Spektrometer mit Aufnahmezeiten von etwa 10 Minuten pro Einzelspektrum kaum sinnvoll. Erst die

durch die Kombination des Spektrometers mit dem Computer realisierbare Puls-Fourier-Transformations-Spektroskopie mit einer Aufnahmezeit von etwa einer Sekunde pro Einzelspektrum ermöglicht die routinemäßige ^{13}C -Spektro-

skopie mit vernünftigen Werten für Gesamtmeßzeit und Probemenge und wird damit dieser strukturanalytisch äußerst wertvollen Methode zum entscheidenden Durchbruch verhelfen.

Tendenzen der Verfahrenstechnik

Von D. Hody*

Die Verfahrenstechnik stellt heute ein selbständiges ingenieurwissenschaftliches Fachgebiet dar, das sich, wirtschaftlich betrachtet, in Europa im Laufe des vergangenen Jahrzehnts zur Industrie mit der größten Zuwachsrate entwickelt hat. Das bedeutendste Arbeitsfeld der Verfahrenstechnik ist die chemische Industrie, die beispielsweise in der Bundesrepublik Deutschland nach dem Maschinenbau den zweithöchsten Jahresumsatz aufweist. – Dem Laien bereitet die Einordnung der Verfahrenstechnik in die technischen Disziplinen bekanntlich große Schwierigkeiten. Trotz ihres sehr heterogenen Betätigungsfeldes läßt sich das Gebiet mit einfachen Worten umschreiben: Die Verfahrenstechnik ist die Lehre von der technischen Wandlung der Struktur der Stoffe. – Der Verfahrenstechnik kommt in Zukunft eine große Bedeutung zu, denn sie muß helfen, der stark wachsenden Menschheit durch genügende Produktion von Kunstdüngern und Schädlingsbekämpfungsmitteln eine ausreichende Ernährung zu sichern. Die Bereitstellung großer Mengen von Ersatzstoffen (Kunststoffen) für die bedrohlich abnehmenden Vorräte an Buntmetallen ist eine weitere wichtige Aufgabe. Die Schaffung und Erhaltung eines gesunden Lebensraumes in den Ballungszentren der Bevölkerung und Industrie sind ein zentrales Anliegen der Verfahrenstechnik, die Aufgaben sind vielfältig und neu und eröffnen dem Verfahrenstechniker ein faszinierendes Arbeitsfeld. – Wie kurz angedeutet, bestehen zahlreiche bedeutende Aufgaben. Wo die Schwerpunkte der Entwicklung liegen und welche Tendenzen sich abzeichnen, soll Thema dieser Abhandlung sein.

Tendenzen der Verfahrenstechnik auf wissenschaftlichem Gebiet

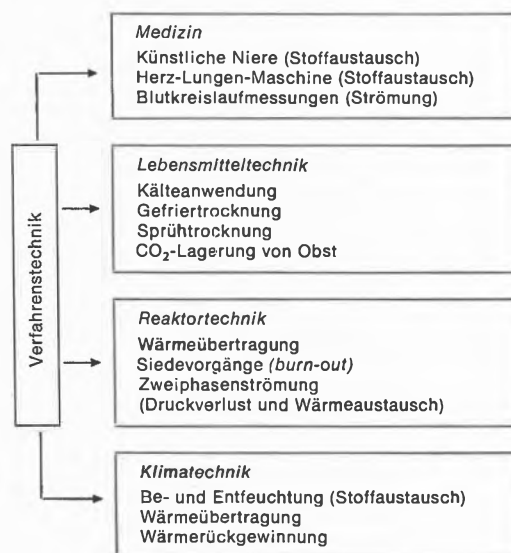
Grundlage für den echten technischen Fortschritt ist die wissenschaftliche Forschung. Seit einigen Jahren arbeiten die Wissenschaftler daran, die Phänomene der Verfahrenstechnik in das Gesamtbild der Technik einzuordnen. Es zeigt sich dabei, daß teilweise ganz neue eigene Wege beschritten werden müssen. Angedeutet seien die Ähnlichkeits- und Analogiebeziehungen mit dimensionslosen Kennzahlen oder die Tatsache, daß in der Verfahrenstechnik – anders als in der klassischen Strömungslehre – bei Stofftrennprozessen mit zwei unterschiedlichen örtlichen Geschwindigkeiten gerechnet werden muß. Obwohl in der Praxis bedeutende Erfolge vorliegen, fehlen in gewissen Teilgebieten noch die exakten Grundlagen, die eine sichere und optimale Berechnung gewisser Verfahren und Prozesse gestatten würden. In der Zerkleinerungstechnik, der Filtration und der Extraktion, um nur einige Beispiele zu nennen, wird heute mit empirischen Beziehungen gearbeitet, deren Anwendung den planenden Ingenieur vielfach zu risikoreichen Entscheidungen zwingt. Nur mit solider *Grundlagenforschung* kann man die allgemeingültigen Prinzipien erarbeiten, mit denen sich dann exakte Vorausberechnungen durchführen lassen.

Wichtige Grundlagen für die Verfahrenstechnik sind die Physik, die Mechanik und Mathematik, die Thermodynamik und Strömungslehre. Betrachtet man dieses Spektrum, so ist ersichtlich, daß dieses Fachgebiet mit vielen anderen Wissenschaftsbereichen Berührungspunkte haben muß. Es sei damit auf die Tendenz einer verstärkten interdisziplinären Zusammenarbeit hingewiesen. Einige Beispiele sind in der gegenüberstehenden Darstellung aufgeführt.

Tendenzen der Verfahrenstechnik auf industriellem Gebiet

Rohstoffe

Bekanntlich haben in Europa Erdöl und Erdgas sowohl als Rohstoffe für die Energieerzeugung als auch als Ausgangsprodukte für viele synthetische Stoffe der chemischen In-



dustrie die Kohle stark verdrängt. Diese Umstellung der Rohstoffbasis hat in der Verfahrenstechnik zwangsläufig Auswirkungen auf die Art der anwendbaren Prozesse. Dem Erdgas kommt dabei eine weit weniger wichtige Rolle zu als dem Erdöl.

Es lassen sich mehrere Gründe für diese Umstellung der Rohstoffbasis in der chemischen Industrie nennen:

- Verteuerung der Kohle seit 1945 um das Fünffache bei vergleichsweise konstanten Rohölpreisen
- abgekürzte Verfahrenswege beim Aufbau der Kohlenwasserstoffmoleküle
- Verbilligung der Produktion von Spaltprodukten aus Erdölfraktion, wie z. B. Äthylen in Großanlagen (Weltjahresproduktion etwa 15 Millionen Tonnen)

* Dipl. Ing. Dieter Hody, Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH, Sonneggstraße 3, 8006 Zürich.

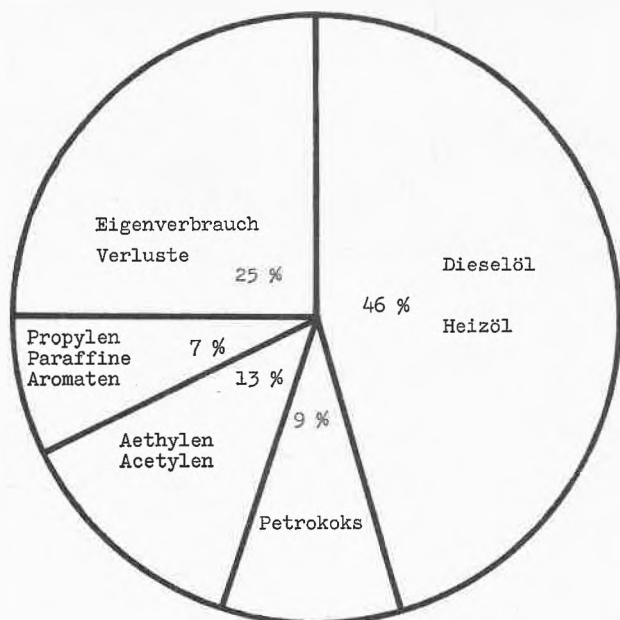


Abb. 1. Anteil der Spaltprodukte eines auf Chemie orientierten Crackprogrammes

Wie bereits angedeutet, kann man das Erdöl im allgemeinen nicht unverändert als chemischen Rohstoff einsetzen, sondern muß es einem Crackprozeß (Spaltprozeß) unter-

werfen, aus dem man die nötigen reaktionsfähigen Bruchstücke gewinnt. Abb. 1 zeigt ein speziell auf Chemie orientiertes Crackprogramm.

Die moderne chemische Fabrik betreibt sozusagen am Eingang des Werkes eine Erdöl-Crackanlage (Abb. 2), aus der die gewünschten Fraktionen entnommen werden können. Sie sind der Ausgangspunkt für eine Fülle weiterer Reaktionen, wie es das Schema für das Beispiel Äthylen zeigt.

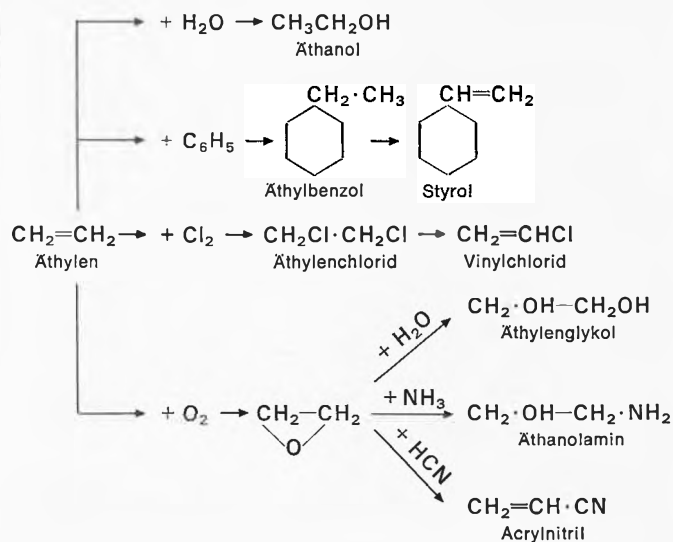


Abb. 2. Crackanlage für Erdöl (Shell-Photo)

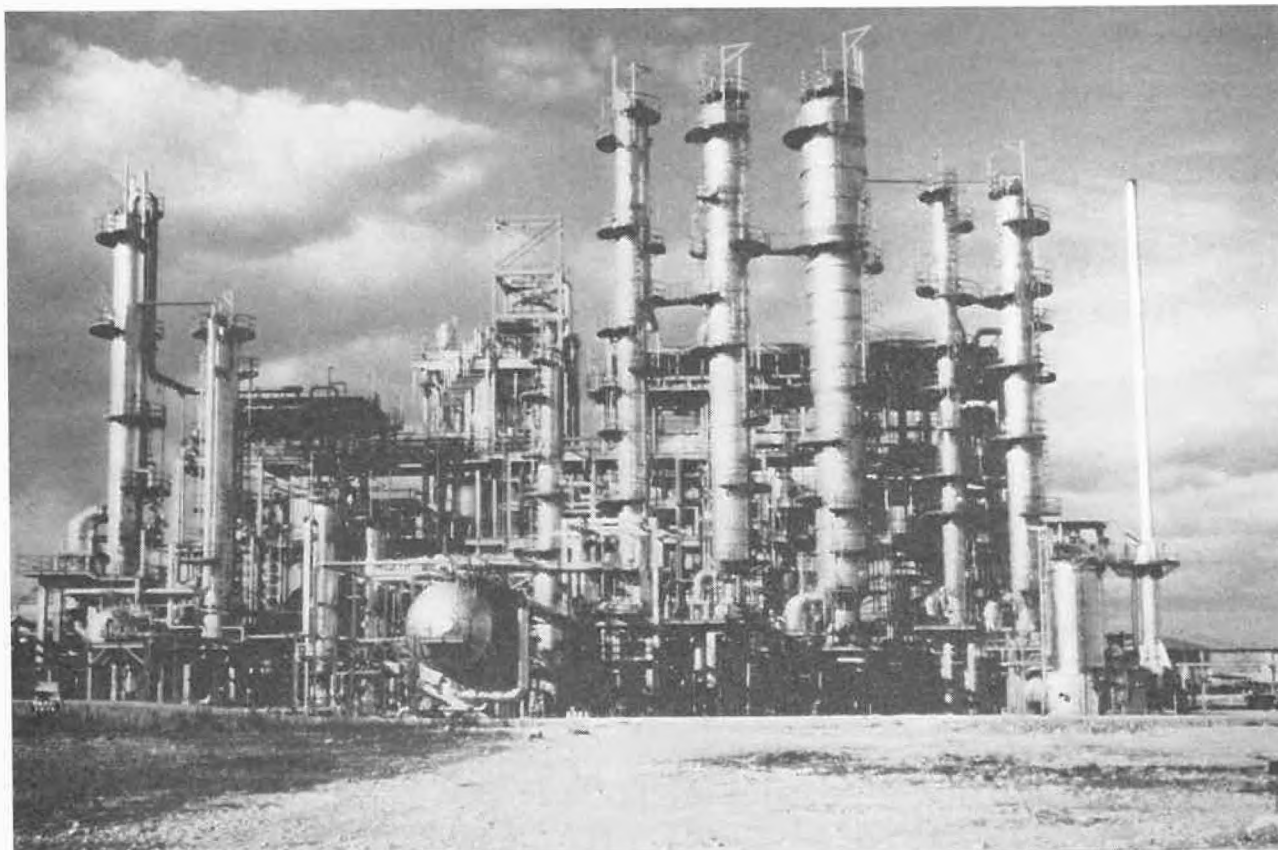


Abb. 3. Anonstufe einer Anlage zur Erzeugung von 35 000 Tonnen pro Jahr Caprolactam, einem Zwischenprodukt zur Herstellung von Kunstfasern (Investitionskosten etwa 20 Millionen Franken)

Ähnliche Stammbäume lassen sich für Stoffe wie Propylen, Benzol, Buten usw. aufstellen. Man mag daraus ersehen, welche Palette von Möglichkeiten sich nach dem Crackprozeß anbietet.

Tendenz zur Großanlage

Große Produktmengen – gedacht ist hier an Kunststoffe aller Art, Düngemittel usw. – lassen sich am wirtschaftlichsten in kontinuierlich arbeitenden Großanlagen herstellen (Abb. 3). Diese Tendenz ist maßgeblich durch Personalprobleme, die Energiewirtschaft und Transportprobleme beeinflusst. Welche Dimensionen solche Anlagen annehmen – wobei die Tendenz zu noch größeren Einheiten geht –, sei am Beispiel einer Harnstoffanlage mit einer Leistung von etwa 1000 Tagedestonnen oder einer Äthylenanlage mit einer Jahresproduktion von 350 000 Tonnen (Investitionskosten etwa 180 Millionen Franken) dargestellt.

Man kann sich leicht vorstellen, daß es sich bei diesen Größen nur um sogenannte «Einstranganlagen» handeln kann, d. h. die Apparate und Maschinen, z. B. Kolonnen und Kompressoren, sind infolge ihrer gewaltigen Abmessungen und Preise nur *einfach* in der Anlage vorhanden. Von ihrem einwandfreien Funktionieren hängt die gesamte Produktion ab. Da keine Ausweichmöglichkeiten existieren, werden hohe Anforderungen an die Zuverlässigkeit der Einzelelemente gestellt.

Aus dieser Tendenz zur Einstrang-Großanlage leiten sich eine Reihe hochaktueller Probleme der modernen Verfahrenstechnik ab:

- Für die Auslegung der Apparate müssen höhere Sicherheiten durch *bessere Berechnungsmethoden* erreicht

werden. Nur genaue Kenntnisse der Strömungsverhältnisse oder der Verweilzeiten der Reaktionspartner im Großapparat garantieren ein einwandfreies Endprodukt.

- Die Methoden der Maßstabvergrößerung (*scale up*) müssen weiterentwickelt werden.
- Die verbrauchten Energiemengen (speziell elektrische Energie und Dampf) sind so groß, daß anlageneigene Energiekreisläufe aufgebaut werden müssen. Es wird sich dabei meist um die Kombination einer Gas- und Dampfturbine handeln. Die richtige Auswahl des Systems ist mitverantwortlich für die Wirtschaftlichkeit des Prozesses.
- Gewisse Apparatekonzeptionen müssen für die Belange der Großanlage neu überdacht werden; nur kontinuierlich arbeitende Apparate sind in der Lage, die großen Produktionsmengen optimal zu verarbeiten.
- Die Beschaffung des nötigen Kühlwassers bereitet heute Schwierigkeiten. Man wird in Zukunft verfahrenstechnische Prozesse so auslegen müssen, daß Luftkühler eingesetzt werden können. Bereits wurden wirtschaftliche Lösungen dieses Problems verwirklicht (siehe auch die gleiche Problematik bei den Atomenergiewerken) (Abb. 4).

Entwicklung neuer Verfahren

Die bedeutenden Werke der chemischen Industrie betreiben alle eine intensive Forschung. Sie wenden für die Entwicklung besserer und wirtschaftlicher Verfahren und neuer Produkte Mittel auf, die 5 bis 8 % ihres Jahresumsatzes ausmachen. Oft bleiben die Pläne einer Firma ihren Konkurrenten nicht verborgen, so daß dem Faktor Geschwindigkeit in der Planung, Konstruktion, Montage und Inbe-

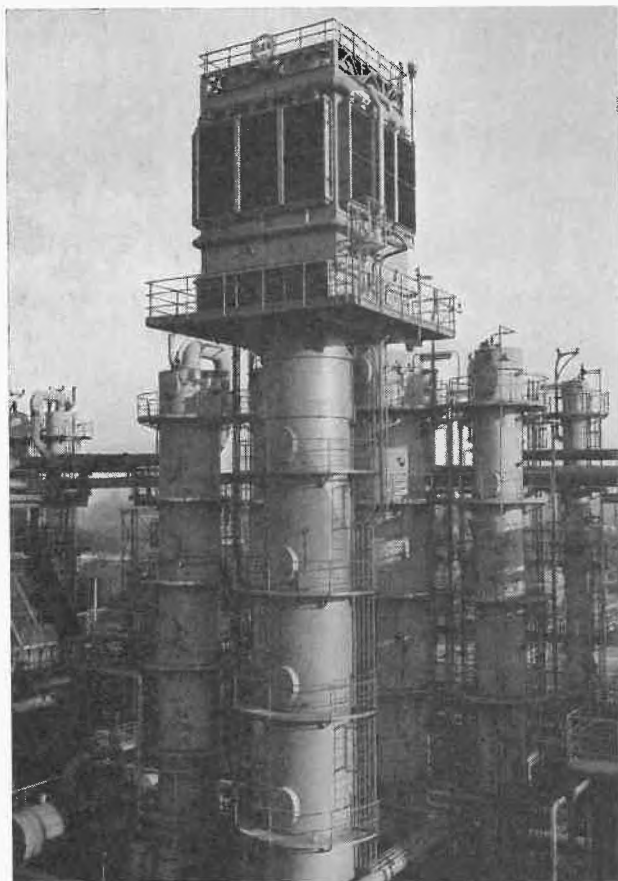


Abb. 4. Luftgekühlter GEA-Kolonnenkopf-Kondensator (GEA-Photo)

triebsetzung einer Produktionsanlage eine große Bedeutung zukommt. Wer sein Produkt zuerst auf den Markt bringen kann, sichert sich oft für lange Zeit den größeren Marktanteil.

Welche Maßnahmen zu einer beschleunigten und rationalen Abwicklung eines großen Projektes getroffen werden können, soll im folgenden angedeutet werden:

- Die Entwicklung von Computerprogrammen für die Auslegung und Optimierung von Apparaten und Maschinen (Kompressoren, Stoffaustauschkolonnen, Wärmeaustauschapparaten usw.) muß intensiviert werden. Das Anlegen von Datenbanken für physikalische und chemische Stoffwerte in Großcomputern würde zu einer erheblichen Zeitersparnis und gesteigerten Genauigkeit bei den Apparateberechnungen führen. Exakte Stoffwerte sind eine Grundvoraussetzung für eine sichere Prozeßauslegung, und wieviel Zeit die Stoffdatenermittlung benötigt, hat jeder Planungsingenieur sicher schon erfahren. Solche Stoffdatenbanken lassen sich dann sehr einfach mit den eigentlichen Berechnungsprogrammen koppeln.
- Die Anwendung der Netzplantechnik wird bei der ungeheuren Anzahl von Aktivitäten beim Bau einer Großanlage unbedingt notwendig.
- Rohrleitungen aller Art sind ein wichtiger Teil verfahrenstechnischer Anlagen. Sie können bis zu 20 % der gesamten Anlagekosten ausmachen. Die Methode der isometrischen Zeichnung der Leitungen ermöglicht es, praktisch das gesamte Rohrsystem in der Werkstatt mit hoher Genauigkeit zu fabrizieren, und die Montage auf dem Bauplatz beschränkt sich auf das Verschrauben oder gelegentliche Verschweißen der fertigen Stücke.

- Zur Vermeidung unliebsamer Überraschungen auf der Montagestelle sollte die totale Anlage maßstabgetreu in einem Modell dargestellt werden. Diese Modelle sind u. a. die Grundlage für die Erstellung der oben erwähnten Rohrleitungsisometrien.

Alle hier angeführten Punkte müssen in Zukunft vermehrt eingesetzt werden, wenn eine rationelle Programmabwicklung garantiert sein soll. Bei konsequenter Anwendung aller modernen Hilfsmittel ist es, wie Beispiele zeigen, möglich, verfahrenstechnische Anlagen mit Investitionssummen in der Größenordnung von 80 bis 100 Millionen Franken in 18 Monaten vollständig aufzubauen.

Einsatz von Prozeßrechnern

Man spricht heute in der ganzen Industrie von einem «ausgetrockneten Arbeitsmarkt»; die menschliche Arbeitskraft ist zur Mangelware geworden. Eine weitgehende Automation der Prozesse durch die Installation von Prozeßrechnern kann zu einer Entlastung führen. Der Prozeßcomputer, der aufgrund von momentanen Zustand- und Analysenwerten der Produktströme «selbständig» in den Verfahrensablauf eingreift und den Prozeß optimal regelt, steht erst am Anfang seiner Entwicklung. Er wird jedoch in Zukunft dafür sorgen, daß durch einen automatisch geregelten Ablauf sehr komplexer Prozesse Produkte von hoher und gleichmäßiger Qualität die Anlagen verlassen.

Tendenzen der Betriebsstrukturen

Gewisse Großunternehmen der chemischen Industrie entwickeln ihre Verfahren und bauen ihre Anlagen mit dem betriebseigenen Stab an Ingenieuren und Chemikern. Sie produzieren meist Rohstoffe und Zwischenprodukte in großen Mengen und verkaufen diese – oft mit dem technischen *know-how* der Weiterverarbeitung – an mittlere und kleinere Betriebe, welche die Veredlung zum Endprodukt vornehmen.

Reine Apparatebauunternehmen und Maschinenfabriken liefern genau nach den Spezifikationen des Bauherrn die einzelnen Komponenten.

Neben diesen Firmen, die sozusagen in eigener Regie Anlagen erstellen und betreiben, existieren große Ingenieurfirmen, die eigene Verfahren entwickeln und «schlüsselfertige Anlagen» verkaufen. Es ist schwierig, diesbezüglich eine Entwicklung vorauszusagen, doch haben die Ingenieurfirmen in den letzten Jahren an Bedeutung zugenommen.

Probleme des Umweltschutzes

Auf diesem sehr wichtigen Gebiet harren der Verfahrenstechnik bedeutende Aufgaben. Zunächst sollte sie für sich selbst sorgen, sei es durch die Neuentwicklung von Produktionsverfahren, welche Emissionen von Schmutz in Wasser und Luft oder auch den Lärm auf ein Minimum reduzieren, oder durch die Nachschaltung von Verfahrensstufen zur Verminderung schädlicher Emissionen.

Des weitern wird die Verfahrenstechnik helfen, Umweltschutzprobleme aller Art zu lösen. Als Beispiel sei die biologische Abwässerklärung genannt. Der Verfahrenstechniker ist in der Lage, dem Bauingenieur Angaben über die Gestaltung der Belebungsbecken zu machen. Er kann den Stoffaustausch zwischen den eingedühten Luftblasen und der umgebenden Wasserphase berechnen.

Tendenzen der Hochschulausbildung in Verfahrenstechnik

Es ist gleichermaßen für den Lehrenden wie den Lernenden schwierig, das sehr vielfältige Gebiet der Verfahrenstechnik

technik zu überblicken. Die nützlichste Methode, Kenntnisse in der Verfahrenstechnik zu vermitteln, dürfte die sein, die Grundlagen darzustellen. Es ist für den Studierenden sicherlich nicht vorteilhaft, wenn man ihm aus der Fülle der Möglichkeiten einige spezielle Beispiele vorführt, er aber jedem neuen Problem hilflos gegenübersteht.

Die Hochschule soll dem Studenten soviel Rüstzeug auf der Basis fundamentaler Kenntnisse mitgeben, daß ihm der Start zu einer Laufbahn in irgendeiner der vielen Sparten der verfahrenstechnischen Industrie möglich wird.

Wie kaum ein anderes Ingenieurgebiet ist die Verfahrenstechnik auf die Zusammenarbeit mit anderen Wissenschaftszweigen angewiesen. Der Verfahrenstechniker sollte z.B. die Gebiete der Chemie, der Konstruktion und Regelungstechnik soweit beherrschen, daß er die Sprache des Spezialisten und Teamkameraden versteht. Die Tatsache, daß Verfahrenstechnik Teamarbeit ist, muß schon während des Studiums zu einer Selbstverständlichkeit werden.

Neben dem theoretischen Wissen muß der Student eine möglichst praxisnahe Ausbildung erhalten, was speziell durch entsprechende Aufgabenstellungen in den selbständigen Arbeiten gefördert wird.

Diesen oben genannten Aspekten wird durch eine sinnvolle Gewichtsverteilung der Lehrfächer in den neuen Studienplänen der Verfahrenstechnik Rechnung getragen.

Die Möglichkeit einer weiteren vertieften Ausbildung wurde durch die Einführung des Nachdiplomstudiums an den Hochschulen geschaffen.

Die Hochschule muß in ständigem Kontakt mit der Industrie stehen und ihre Tendenzen erkennen; nur so können Ingenieure ausgebildet werden, die den zukünftigen Aufgaben gewachsen sind.

Zusammenfassung

Die Verfahrenstechnik ist ein junges, in voller Entwicklung stehendes Fachgebiet, das für den Ingenieur eine große Vielfalt interessanter Aufgaben bietet. Da in der verfahrenstechnischen Industrie bedeutende Mengen an Grundstoffen für Konsumgüter aller Art, wie Kunststoffe, Düngemittel, Pharmazeutika, Zement, Farben, Lösungsmittel usw., produziert werden, nimmt diese Disziplin eine wichtige Rolle innerhalb der Wirtschaft ein.

Das Internationale Maßsystem (SI)

1. Teil

Von P. Jakober *

1. Geschichtlicher Rückblick

Länge, Masse und Zeit sind Größenarten, die vom Menschen seit urdenklichen Zeiten zur quantitativen Beschreibung der Umwelt benützt werden. Im Ägypten des sechsten vorchristlichen Jahrhunderts findet man als Längeneinheit das Cubit und als Gewichtseinheit die Mina. Obwohl die Zeiteinteilung in Stunden als Erfindung der Araber des 13. Jahrhunderts nach Christi gilt, findet man die

Zwölfereinteilung des Tages und der Nacht bereits bei den Ägyptern. Die ersten Längeneinheiten, die vom Menschen gebraucht wurden, waren oft von den Abmessungen menschlicher Körperteile abgeleitet: so z. B. die Handbreite (engl. *palm*), der Fuß (engl. *foot*) und die Elle (engl. *yard*). Zwischen den Namen und Definitionen der alten Einheiten Ägyptens und späterer Mittelmeerkulturen und denjenigen von Einheiten, die heute vor allem noch in angelsächsischen Ländern in Gebrauch sind, bestehen enge Beziehungen. So stammt der Fuß von den Ägyptern; von den Römern übernommen, gelangte diese Längeneinheit schließlich nach England. Die Länge des *inch* (eine Daumenbreite) wurde von den Römern zu 1/12 Fuß (lat. *pes*, plural *pedes*) festgelegt; die Meile (lat. *mille passus*) war, wie der Name sagt, 1000 Doppelschritte, ein Schritt waren fünf römische Fuß.

In der Welt werden heute hauptsächlich zwei Maßsysteme verwendet: das Imperial-System in den Ländern des Britischen Commonwealth und in den Vereinigten Staaten von Amerika und das metrische System in den meisten anderen Ländern. 90 % aller Menschen brauchen das metrische System. Auch in den angelsächsischen Ländern geht die Entwicklung mehr und mehr in Richtung des metrischen Systems. Besonders in wissenschaftlichen Publikationen wird das internationale Maßsystem verwendet, und staatliche Institutionen wie das National Bureau of Standards (NBS), Washington, empfehlen dessen Gebrauch schon seit Jahren. Die NASA publiziert ihre Berichte ab Frühling 1971 im metrischen System. In Amerika und England rufen vor allem die exportorientierten Industrien und der Handel nach einer raschen Umstellung. Daß diese gewaltige Geldsummen kosten wird, ist vorauszusehen, so z. B. die Abänderung einer Milchverpackungsmaschine, die bisher Milchpackungen von einer halben Gallone (= 1,8925 Liter) herstellt hat und nun Zweiliterpackungen fabrizieren soll, den runden Betrag von 6000 Dollar. Für England wird der Übergang zum metrischen System – er soll bis 1975 realisiert sein – durch den Beitritt in die EWG beschleunigt.

Froh über die Umstellung werden ohne Zweifel die Schulkinder sein, die in Amerika z. B. lernen müssen, daß eine Meile 5280 Fuß hat, ein Acre Land 43 560 Quadratfuß, ein Pfund 16 Unzen und eine Unze 437,5 Grain ... Ergibt sich dann gar die Notwendigkeit, diese Einheiten zu Vergleichszwecken auf die metrischen Äquivalente umzurechnen, wird die Sache für viele hoffnungslos. Die Tatsache, daß oft die im Commonwealth-Bereich gebräuchlichen Definitionen nicht identisch sind mit denjenigen der Vereinigten Staaten von Amerika, läßt die Situation selbst für den Umrechnungsgewohnten zur Plage werden: die US-Gallone z. B. ist um 17 % kleiner als die britische, das Hundredweight und die Tonne sind verschieden, ja selbst die «einfachen» Längenmaße *inch*, *foot*, *yard* und *mile* sind nicht identisch definiert. Vollends unübersichtlich wird das angelsächsische System durch das Bestehen verschiedenster Spezialeinheiten, die nur für bestimmte Zwecke verwendet werden, z. B. existieren neben dem Avoirdupois-Pfund des normalen Handels, der Industrie und der Wissenschaft das Apothecary-Pfund der Apotheker, mit den kleineren Einheiten *drachm* (Imperial) bzw. *drams* (US) und *scruple*, sowie das Troy-Pfund mit der kleineren Einheit *pennyweight* – für den Edelmetall- und Edelsteinhandel sowie die staatlichen Münzen. Die Unze findet sich im Apothecary- und Troy-System, und nur gerade das *grain* ist allen drei Systemen gemeinsam. Noch verwirrender sind die Einheiten der Hohlmaße: *bushel*, *peck*, *gallon*, *quart*, *pint*, *gill*, *fluid ounce*, *fluid drachm*, *minim*, *cubic inch*, *cubic foot*, *cubic yard*, *register ton* ... meist noch verschieden definiert für das Imperial- und US-System, zum Teil sogar verschieden für Trockensubstanzen und Flüssigkeiten!

* Dr. Peter Jakober, Dozent an der Chemie-Abteilung der HTL, 3400 Burgdorf.

Die Überlegenheit des heutigen metrischen Systems basiert auf der Verwendung des Dezimalsystems. Dadurch können Vielfache von verschiedensten physikalischen Größen in Zehnerpotenzen der Grundeinheiten ausgedrückt werden. Die Schwierigkeiten in der Umrechnung verschiedener metrischer Einheiten reduziert sich von den komplizierten Divisionen und Multiplikationen bei der Umrechnung angelsächsischer Einheiten auf einfache Additionen und Subtraktionen von Zehnerpotenzen.

Simon Stevin (1548–1620)

ist der Vater des dezimalen Einheitensystems. Es dauerte zweihundert Jahre, bis dieses größere Verbreitung fand: 1790 erteilte die französische Nationalversammlung C. M. de Talleyrand (1754–1838) den Auftrag, die Vielfalt von Gewichten und Maßen zu reduzieren und neue, einheitliche Einheiten einzuführen. Eine Anfrage an das Britische Parlament zur Mitarbeit der Royal Society mit der Französischen Akademie der Wissenschaften bei der Festlegung neuer Einheiten blieb unbeantwortet. Auf Antrag der Französischen Akademie der Wissenschaften führte 1793 die Französische Republikanische Regierung den Meter ein. Dieser wurde als der zehnmillionste Teil des durch Paris laufenden Erdquadranten festgelegt. Die Vermessung war 1798 fertig, und drei Platinstandards nebst verschiedenen Kopien aus Eisen wurden erstellt. Als sich später zeigte, daß der Quadrant ungenau vermessen war, wurde die Definition des Meters geändert: 1 m = Abstand zwischen zwei Ritzmarken auf dem Platin-Iridium-Urmeter bei der Temperatur von schmelzendem Eis. Diese Definition gilt in der Schweiz auch heute noch.

Die Grundeinheit der Masse im metrischen System war das Gramm (griech. *gramma* = ein kleines Gewicht), 1795 definiert als die Masse eines tausendsten Teils eines Kubikdezimeter Wassers.

Das metrische System

wurde im Laufe des 19. Jahrhunderts schrittweise in fast der ganzen Welt eingeführt. Der 1897 vom Englischen Parlament angenommene *Weight and Measures Act* erlaubt das metrische System auch in England neben dem Imperial-System. Im Jahre 1875 wurde die *Conférence Générale des Poids et Mesures* (CGPM) gegründet, welche die Aufgabe hat, die Fragen von Maß und Gewicht international zu koordinieren. Ihr unterstellt ist das *Comité International des Poids et Mesures* (CIPM) und das *Bureau International des Poids et Mesures* (BIPM) mit dessen Laboratorien in Sèvres bei Paris, wo das Standardkilogramm und der obenerwähnte Urmeter aufbewahrt werden.

Das Prinzip der absoluten Einheiten wurde 1832 von K. F. Gauß (1777–1855) und W. E. Weber (1804–1891) vorgeschlagen:

Das Gaußsche System

basierte auf den Einheiten Millimeter, Milligramm und Sekunde. Andere absolute Einheitensysteme können aus den Grundeinheiten der Masse, Länge und Zeit gebildet werden, z. B. das CGS-System, 1873 durch die British Association eingeführt, mit den Grundeinheiten Zentimeter, Gramm, Sekunde; das TMS-System mit Tonne, Meter, Sekunde und das MKS-System mit Meter, Kilogramm und Sekunde.

Giorgi

zeigte 1903, daß die Einheiten des MKS-Systems der Mechanik mit den Einheiten des Elektromagnetismus durch Einführung einer elektromagnetischen Einheit als neue

vierte Grundeinheit zusammengehangt werden können. Durch Wahl der Längeneinheit Meter, der Masseneinheit Kilogramm und der Zeiteinheit Sekunde ist es mit der Permeabilität des Vakuums von $4 \cdot \pi \cdot 10^{-7}$ möglich, bequeme Einheiten sowohl im elektromagnetischen wie im elektrostatischen System zu erhalten. 1935 nahm die Internationale Elektrotechnische Kommission (IEC) Giorgis Empfehlungen an, und im Jahr 1948 wurde die MKS-Definition des Ampere von der Internationalen Konferenz für Maß und Gewicht angenommen. Die IEC führte dann 1950 das Ampere als vierte Basiseinheit des MKSA- oder Giorgi-Systems ein.

Die CGPM stimmte 1954 einer bestimmten Form des metrischen Systems zu und nannte dieses System 1960 *Système International d'Unités* (SI), welches auf den sechs Grundeinheiten Meter, Kilogramm, Sekunde, Ampere, Kelvin und Candela (MKSAKC) der Grundgrößenarten (Grunddimensionen) Länge, Masse, Zeit, elektrische Stromstärke, thermodynamische Temperatur und Lichtstärke basiert. Das Mol als Grundeinheit der Stoffmenge ist ebenfalls zur Einführung in das SI vorgesehen. In Deutschland wurde das SI durch Zustimmung des Bundestages zum Gesetz über Einheiten im Meßwesen («Einheitengesetz») am 9. Mai 1969 eingeführt. Das sogenannte Technische Maßsystem, welches an Stelle der Grundgrößenart Masse die Grundgrößenart Kraft mit der Basiseinheit Kilopond (kp) enthält, wird durch das SI außer Kurs gesetzt. In Deutschland sind gewisse Einheiten des technischen Systems noch befristet zugelassen, der letzte Termin für den Übergang auf das SI in allen Bereichen von Wissenschaft, Technik, Gewerbe und im täglichen Leben ist der 31. 12. 1977, für einen Teil des SI sogar der 31. 12. 1974. Viele internationale und nationale Institutionen haben inzwischen den Empfehlungen der CGPM Folge geleistet, und in praktisch allen Bereichen konnte Übereinstimmung erzielt werden: so haben sich z. B. das British Standards Institute (BSI), die International Electrotechnical Commission (IEC), die International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) und die International Union of Pure and Applied Physics (IUPAP) der International Organization for Standardization (ISO) angeschlossen.

In der Schweiz sind die Dinge – wie üblich – noch etwas weniger weit gediehen: es gilt immer noch das Bundesgesetz über

Maß und Gewicht

vom 24. Juni 1909 mit den letzten Änderungen vom 1. Januar 1958: darin sind die Einheiten der Länge, der Masse, der Zeit, der elektrischen Stromstärke und der Temperatur festgelegt: der Meter, das Kilogramm, die Sekunde, das Ampere und das Grad. Dabei stimmen nur noch gerade die Definitionen des Kilogramms und des Ampere mit denjenigen des SI überein, alle anderen Definitionen sind als überholt zu bezeichnen! Die Unterschiede zu den neuen, wesentlich exakteren Definitionen von Meter, Sekunde und Kelvin sind allerdings für praktische Belange bedeutungslos. Immerhin enthält das Bundesgesetz über Maß und Gewicht bereits das Newton als Einheit der abgeleiteten Größenart Energie (Art. 11) und das Watt als Einheit der abgeleiteten Größenart Leistung (Art. 12). Das Technische Maßsystem mit all seinen nichtkohärenten Einheiten, wie z. B. kp, kcal, at, ata, atü, atm, Torr, mWS, mmWS, PS, Å usw., ist demnach in der schweizerischen Gesetzgebung nirgends verankert und sollte raschestens über Bord geworfen werden (vgl. Tabelle 5)! Ein neues Gesetz über Einheiten ist auch in der Schweiz in Vorbereitung, doch bis alle Vernehmlassungsverfahren bei den Kantonen und den interessierten Verbänden gelaufen sind, dürfte noch einige Zeit verstreichen. Das Gesetz ist kaum vor 1974 oder 1975 zu erwarten! Erfreulicherweise sind in der Schweiz viele,

zum Teil namhafte Einzelfirmen von sich aus dazu übergegangen, das SI auf freiwilliger Basis einzuführen, so z. B. 1971 die Firma *Ciba-Geigy*. In den Lehranstalten wird das SI leider noch nicht überall mit der wünschenswerten Konsequenz gelehrt. Vielfach sind die Lehrkräfte selbst über das SI zu wenig gut orientiert, was durchaus verständlich ist, haben doch viele während ihrer Studien noch im Technischen Maßsystem gearbeitet. Der Mensch ist nun einmal ein Gewohnheitstier! Es handelt sich also um eine Art Generationenproblem, wollen doch viele ältere Mitarbeiter von den «neuen» Maßeinheiten nichts wissen, eine Umstellung scheint zu mühsam und zu wenig lohnend. In zahlreichen Fällen ist der Grund für das Festhalten am Althergebrachten auch darin zu suchen, daß sehr viele Tabellenwerke ihre Angaben noch in veralteten Einheiten machen. Es ist deshalb sehr zu begrüßen, wenn Neuauflagen von Büchern konsequent auf das SI umgestellt werden. Dies bedingt natürlich umfangreiche Umrechnungen, die jedoch im Zeitalter des Elektronenrechners nicht mehr unzumutbar sind. Unverständlich bleibt allerdings, wieso einzelne, als sehr fortschrittlich geltende Autoren in ihren Publikationen der Frage des gewählten Maßsystems nicht die gebührende Aufmerksamkeit schenken.

2. Die Symbole und Definitionen des SI

2.1. Grundgrößenarten (Grunddimensionen, Basisgrößen)

Die Grundgrößenarten des SI mit ihren Basiseinheiten sind in der Tabelle 1 a und 1 b aufgeführt.

Tabelle 1 a: Basisgrößen und Basiseinheiten des SI

Physikalische Größe	Formelzeichen	Basiseinheit	Einheitenzeichen
Länge	l	Meter	m
Masse	m	Kilogramm	kg
Zeit	t	Sekunde	s
Elektrische Stromstärke	I	Ampere	A
Thermodynamische Temperatur	T, θ	Kelvin	K
Lichtstärke	I_v	Candela	cd
Stoffmenge	n	Mol *	mol

Tabelle 1 a: Zusätzliche dimensionslose Basisgrößen

Physikalische Größe	Formelzeichen	Basiseinheit	Einheitenzeichen
Winkel in der Ebene	$\alpha, \beta, \gamma, \delta, \dots$	Radian	rad
Winkel im Raum	ω, Ω	Steradian	sr

Die Basiseinheiten sind wie folgt definiert:

1 Meter ist das 1 650 763,73fache der Wellenlänge der von Atomen des Nuklids ^{86}Kr beim Übergang vom Zustand $5d_5$ zum Zustand $2p_{10}$ ausgesandten, sich im Vakuum ausbreitenden Strahlung (11. Generalkonferenz für Maß und Gewicht, 1960).

1 Kilogramm ist die Masse des Internationalen Kilogrammprototyps (1. Generalkonferenz für Maß und Gewicht, 1889).

1 Sekunde ist das 9 192 631 770fache der Periodendauer der dem Übergang zwischen den beiden Hyperfeinstruktur-niveaus des Grundzustandes von Atomen des Nuklids ^{133}Cs entsprechenden Strahlung (13. Generalkonferenz für Maß und Gewicht, 1967).

1 Ampere ist die Stärke eines zeitlich unveränderlichen Stromes, der, durch zwei im Vakuum parallel im Abstand 1 m voneinander angeordnete, geradlinige, unendlich lange Leiter von vernachlässigbar kleinem, kreisförmigem Querschnitt fließend, zwischen diesen Leitern je 1 m Leiterlänge elektrodynamisch die Kraft $2 \cdot 10^{-7} \text{ N}$ hervorrufen würde (9. Generalkonferenz für Maß und Gewicht, 1948).

1 Kelvin ist der 273,16te Teil der thermodynamischen Temperatur des Tripelpunktes des Wassers (13. Generalkonferenz für Maß und Gewicht, 1967).

1 Candela ist die Lichtstärke, mit der $(1/600\,000) \text{ m}^2$ der Oberfläche eines Schwarzen Strahlers bei der Temperatur des beim Druck $101\,325 \text{ N m}^{-2}$ erstarrenden Platins senkrecht zu seiner Oberfläche leuchtet (13. Generalkonferenz für Maß und Gewicht, 1967).

1 Mol ist die Stoffmenge eines Systems bestimmter Zusammensetzung, das aus ebenso vielen Teilchen besteht, wie Atome in $(12/1000) \text{ kg}$ des Nuklids ^{12}C enthalten sind. Bei Benutzung des Mol müssen die Teilchen spezifiziert werden. Es können Atome, Moleküle, Ionen, Elektronen usw. oder eine Gruppe solcher Teilchen genau angegebener Zusammensetzung sein.

Alle von den Basiseinheiten mit einem von 1 verschiedenen Faktor abgeleiteten Einheiten sind keine SI-Einheiten. So sind auch die mit Vorsätzen (Tabelle 3) gebildeten Einheiten keine SI-Einheiten, mit Ausnahme des Kilogramms kg.

1 Radian ist derjenige ebene Winkel, für den das Längenverhältnis Kreisbogen zu Kreisradius das Zahlenverhältnis 1 besitzt (DIN 1315).

1 Steradian ist der räumliche Winkel, für den das Verhältnis von Kugelfläche zum Quadrat des Kugelradius den Zahlenwert 1 besitzt (DIN 1315).

Wie aus diesen Definitionen ersichtlich ist, werden alle Basiseinheiten des SI – mit Ausnahme derjenigen des Kilogramms – rein physikalisch definiert. Gegenüber den älteren Definitionen konnte auf diese Weise die Genauigkeit, mit der die Basiseinheiten festgelegt worden sind, wesentlich erhöht werden. Mit geeigneten Einrichtungen können sie überall im Weltall reproduziert werden, sie sind also – im Gegensatz zu den in Paris aufbewahrten Prototypen – unzerstörbar und keinen zeitlichen Veränderungen unterworfen (der Prototyp des englischen *inch* wurde 1834 beim Brand des Houses of Parliament schwer beschädigt!). Es wäre deshalb zu wünschen, daß auch die Basiseinheit Kilogramm anders definiert würde, z. B. durch Angabe einer entsprechenden Zahl von ^{12}C -Atomen oder H_2^{16}O -Molekülen.

Fortsetzung folgt

* Die CGPM hat bis Ende 1971 das Mol noch nicht als Basiseinheit adoptiert; es wird aber von der ISO, IUPAC und IUPAP empfohlen.

* Das Newton (N) ist eine abgeleitete Einheit des SI, siehe 2.2.

Ein neues, computerkompatibles Differenzthermoanalyse-System

Die Differenzthermoanalyse (DTA) hat sich mit großem Erfolg in der chemischen Analytik und der Produktionskontrolle eingeführt. Auf den Gebieten der organischen, der anorganischen und der Polymerchemie sowie der Festkörperphysik erlaubt die quantitative DTA die Bestimmung von spezifischen Wärmen, von Schmelz- und Umwandlungsenthalpien. Routinemäßig wird die DTA zur Ermittlung von Schmelz- und anderen charakteristischen Temperaturen eingesetzt, ebenso zur Bestimmung von Reinheit und reaktionskinetischen Daten.

Das neue Mettler-DTA-System 2000, ein thermometrisch und kalorisch streng quantitativ arbeitendes Gerät, weist über den gesamten Temperaturbereich von -20 bis $+500\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Temperaturgenauigkeit von besser als $\pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf. Die Standardabweichung kalorischer Messungen beträgt $\pm 0,5\%$. Für die Interpretation der DTA-Kurven ist die gerade, stabile Basislinie besonders wichtig.

Das Herz der Anlage ist die DTA-Meßzelle. Sie besteht aus einem Ofenkörper aus Reinsilber und dem symmetrisch aufgebauten Differenztemperaturfühler aus aufgedampften Gold-Nickel-Thermosäulen. Die gewählte Meßanordnung gewährleistet die ausgezeichnete Reproduzierbarkeit von kalorischen Messungen sowie die hohe kalorische Empfindlichkeit von $0,3\text{ mcal/s}$ für Vollausschlag. Die Meßzelle kann mit absolut konstanter Geschwindigkeit aufgeheizt

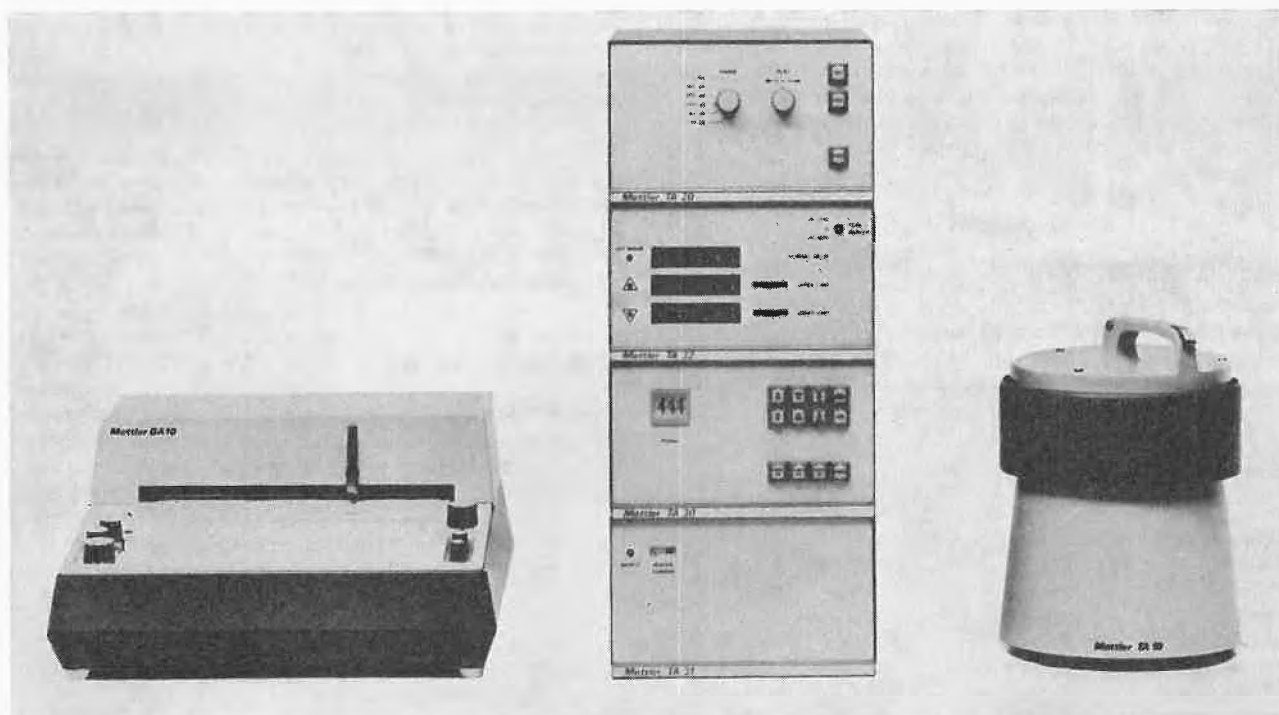


Abb. 1. Mettler-DTA-System 2000

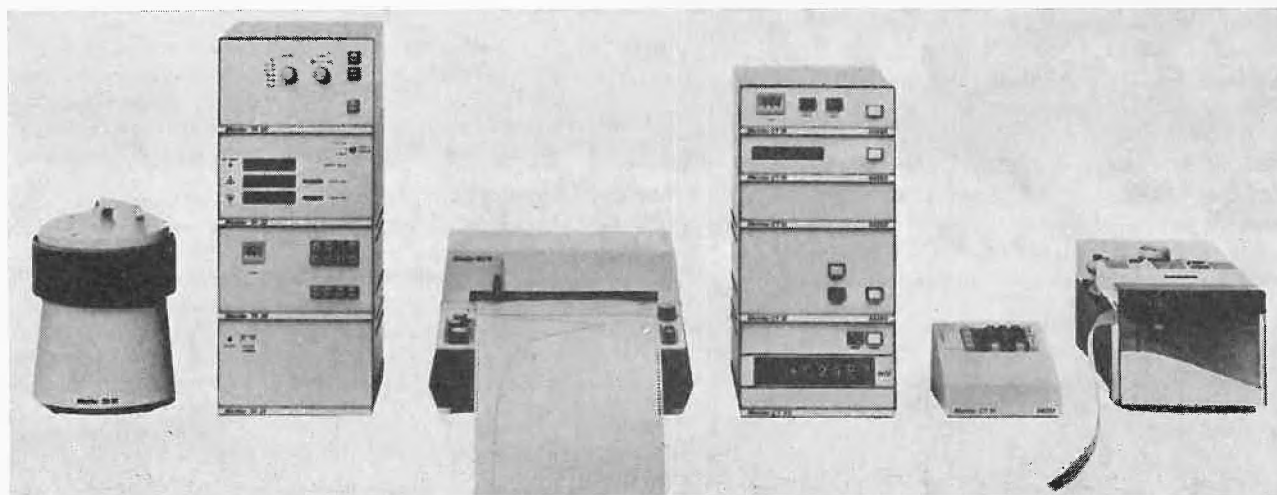


Abb. 2. Mettler-DTA-System 2000 mit Mettler-Datentransfer-System

oder abgekühlt werden. Die Geschwindigkeiten sind wählbar von 0,1 bis 29,9 °C/min in Schritten von 0,1 °C/min. Auch isotherme Bedingungen können streng eingehalten werden.

Das Meßprinzip beruht auf dem Ohmschen Gesetz der Wärme, $dq/dt = \Delta T/R$, wobei dq/dt der Wärmestrom zur Probe, ΔT die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz bedeuten; R ist der Wärmewiderstand des Meßsystems. Enthalpieänderungen werden durch Integration des DTA-Signals über den interessierenden Zeitabschnitt ermittelt:

$$\int_{t_1}^{t_2} \frac{dq}{dt} dt = \Delta H.$$

Der modulare Aufbau des neuen DTA-Systems ermöglicht die Integration künftiger Module. Ebenfalls nach dem Baukastenprinzip konzipiert ist ein Datentransfersystem, das erlaubt, die Meßdaten des DTA-Systems an Tischrechner, Lochstreifenstanzer oder Computer weiterzugeben. Die Resultate können also automatisch ausgewertet werden.

Kernenergie-Streiflichter

Rekordjahr für Kernkraftwerke

Die bis Ende November 1971 bekanntgewordenen Kernkraftwerkaufträge lassen darauf schließen, daß die Kernenergie 1971 in Europa alle Rekorde bricht und einen riesigen Sprung nach vorne tut. Die Optionen miteingerechnet ergab sich per 30.11. in Westeuropa ein Auftragsbestand von rund 17 500 MW. Zum Vergleich sei angeführt, daß die ersten drei schweizerischen Kernkraftwerke von Beznau 1 und 2 sowie Mühleberg zusammen eine elektrische Leistung von 1000 MW aufweisen. Auftragsvergaben waren in Deutschland (5), Frankreich (3), Spanien (3 und 1 Option), Schweden (2 und 2 Optionen) und Finnland (1) zu verzeichnen. Alle Bestellungen bezogen sich auf Leichtwasserreaktoren, wobei der Druckwassertyp gegenüber der Siedewasserlinie einen bedeutenden Vorsprung herausholte.

In den USA übertrafen die bis Ende November bekanntgewordenen Aufträge diejenigen in Europa noch um ein Wesentliches: es wurden 22 nukleare Einheiten von zusammen etwas über 22 000 MW bestellt, worunter erstmals zwei Hochtemperaturreaktoren kommerzieller Größe.

Als dritter nuklearer Großmarkt neben Europa und den Vereinigten Staaten entwickelt sich Japan, wo die Bilanz für 1971 zwischen 5000 bis 10 000 MW liegen dürfte. Außerdem entschied sich Brasilien für den Bau eines ersten Kernkraftwerkes.

Die nukleare Kontroverse

Während das Jahr 1971 also bezüglich Auftragsvergaben alle bisherigen Rekorde brach, waren andererseits bezüglich der nuklearen Kontroverse neue Höhepunkte zu verzeichnen. Im Zuge der intensivierten Diskussion um die Probleme der Umwelt geraten auch die Kernkraftwerke vermehrt unter Beschuß. Dabei wurde gerade mit ihnen eine Möglichkeit zur Elektrizitätserzeugung geschaffen, die mit unsern Ansprüchen punkto Sicherheit und Umweltschutz in weitgehendem Einklang steht. Tatsächlich ist die Kernener-

gie die sauberste, sicherste und größte Energiequelle, die wir haben, und sie ist gerade zur rechten Zeit erschlossen worden. Auf die Dauer wird nur der weltweite Einsatz von Kernkraftwerken sowohl unsere Energie- als auch unsere Umweltprobleme lösen können. Zwei prominente und neutrale schweizerische Fachgremien – nämlich die Lehrstuhlhaber für medizinische Radiologie an den schweizerischen Universitäten und die Eidgenössische Kommission für Strahlenschutz – kamen in kürzlichen Stellungnahmen zuhänden der Öffentlichkeit zum Schluß, daß im Hinblick auf den Strahlenschutz der Bevölkerung Kernkraftwerke auch in dichtbesiedelten Gegenden verantwortet werden können.

Urananreicherung

Bei den heutigen Leichtwasserreaktoren wird als Brennstoff leicht angereichertes Uran (Gehalt an U-235 2 bis 3 %) verwendet. Bisher hatten die USA praktisch eine Monopolstellung bezüglich Urananreicherungsdiensten inne. 1971 zeichnete sich jedoch deutlich eine Verbreiterung der Angebotsseite ab. Die Sowjetunion trat als Konkurrent der USA auch auf westlichen Märkten in Erscheinung und verbuchte in Frankreich einen ersten Auftrag. In Europa bauen Deutschland, Frankreich und Großbritannien im Rahmen eines Dreiländerabkommens Pilot-Anlagen auf Grund eines neuen Anreicherungsverfahrens, nämlich der Gaszentrifuge. Sie gründeten dafür zwei Gesellschaften: 1. die CENTEC, Gesellschaft für Centrifugentechnik mbH, mit Sitz in Köln, für Entwicklung und Konstruktion; 2. die URENCO, mit Sitz in Großbritannien, welche die gegenwärtig in Bau stehenden Pilot-Zentrifugenanlagen und später kommerzielle Fabriken betreiben wird. Als weiterer potentieller Lieferant von angereichertem Uran etabliert sich Südafrika, wo eine Pilot-Anlage nach einem noch geheimgehaltenen Verfahren erstellt wird. Frankreich sucht nach Partnern für die Erstellung einer kommerziellen Anlage nach seiner Diffusionstechnologie.

Wiederaufbereitung

Die Farbenfabriken Bayer AG, Farbwerke Hoechst AG, Gelsenberg AG und NUKEM GmbH haben im August 1971 die KEWA Kernbrennstoff-Wiederaufbereitungs-Gesellschaft mbH gegründet, an der sie zu je 25 % beteiligt sind. Die KEWA hat sich zu einem Drittel an der United Reprocessors GmbH beteiligt, deren weitere Gesellschafter die British Nuclear Fuels Ltd. und das französische Commissariat à l'Energie Atomique sind. Zweck der United Reprocessors ist der Vertrieb von Wiederaufarbeitungs-Dienstleistungen und die Vermittlung dazugehöriger Transporte von bestrahlten oxidischen Brennstoffen und anderer mit der Wiederaufarbeitung verbundener Dienstleistungen, wie z. B. die Konversion von Uranylinitrat in Uranhexafluorid. Ihre Dienstleistungen wird die Gesellschaft auf wirtschaftlichste Weise zunächst durch Nutzung der Kapazitäten der Wiederaufarbeitungsanlagen in Windscale (Großbritannien) und La Hague (Frankreich) und später einer dritten Anlage erbringen, die um 1980 in Betrieb genommen werden wird. Für den Bau dieser dritten Anlage hat die KEWA eine Option.

Radioisotope, Strahlennutzung

Die Lockheed Missiles and Space Company hat einen neuen Typ von Leuchtmasse aus einer Seltenen Erde für die Anwendung als Verstärkerfolien bei Röntgenaufnahmen entwickelt. Seine Verstärkungseigenschaften sind wesentlich höher als diejenigen der herkömmlichen Metallsalze.

Dadurch wird die Strahlenexposition je nach Film halbiert bis um das Zwanzigfache verkleinert.

Der Radiochemical Centre von Amersham (GB) erreichte im Geschäftsjahr 1970/71 ein Umsatzvolumen in der Rekordhöhe von rund 50 Millionen Franken, wovon 61 % auf den Export entfielen. Hauptabsatzprodukte waren Radioisotope und markierte Verbindungen für die medizinische Diagnostik und biologische Untersuchung.

Im Tiefseelaboratorium der amerikanischen Atomenergiekommission wurde eine Meßsonde zum Aufsuchen von Mineralien und Erzen auf dem Meeresboden entwickelt, die eine Californium-252-Quelle und einen hochempfindlichen Gammastrahlendetektor enthält. Die vom Cf-252 emittierten Neutronen werden von den Mineralien eingefangen, welche dann ihrerseits eine charakteristische Gammastrahlung abgeben.

Die Inrescor AG, Schwerzenbach, hat eine aktivierungsanalytische Methode zum Nachweis von Quecksilber entwickelt, deren Nachweisgrenze für Feststoffe bei 0,01 ppm Quecksilber liegt.

Seitdem die US Atomic Energy Commission im Februar 1971 Californium-252 zum Verkauf anbietet, konnte sie 7 Aufträge, wovon 3 aus dem Ausland, verzeichnen. Zudem wurden im Rahmen des Evaluationsprogramms kleinere

Quantitäten an 6 weitere Institutionen ausgeliehen, was deren Total auf 38 bringt. Die hauptsächlichste Anwendung findet das seltene Isotop für Analysenzwecke. Zwei englische Spitäler – Churchill Hospital (Oxford) und University Hospital of South Manchester – benutzen es auch für Forschungsarbeiten zur Behandlung von Krebs.

Baumwolle kann durch strahleninduziertes Aufpfropfen von Triallylphosphat-Copolymeren mit Acrylsäurederivaten feuerbeständig gemacht werden. Zu diesem Ergebnis haben erste Versuche in den Vereinigten Staaten geführt. Das Büro Eurisotop der Kommission der Europäischen Gemeinschaften will sich im Rahmen von Untersuchungen über die Strahlenveredelung von Textilien vor allem mit dem Flammenschutzimprägnieren von Textilfasern befassen.

Die Entwicklungen der letzten Jahre lassen darauf schließen, daß die Strahlensterilisation in naher Zukunft das dominierende Sterilisationsverfahren bei medizinischen Artikeln sein wird.

Die Eidgenössische Forschungsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau in Wädenswil hat bei Gebrüder Sulzer AG eine Gammabestrahlungsanlage bestellt, die für Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der biologischen Schädlingsbekämpfung, der Pflanzenzüchtung, der Mikrobiologie, der Lebensmittelbestrahlung usw. dienen wird. P. Feuz

Wirtschaft

Schweizerische chemische Industrie *

Export/Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Oktober 1971, verglichen mit Oktober des Vorjahres, folgende Ausfuhren zu verzeichnen (Beträge in 1000 Franken):

Warenbezeichnung	Kapitel	Export			Import			Okt. 1970	Total Jan. bis Okt. 1970
		Okt. 1971	Total Jan. bis Okt. 1971	Okt. 1970	Total Jan. bis Okt. 1970	Okt. 1971	Total Jan. bis Okt. 1971		
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der Seltenen Erden und Isotopen	28	4 886	57 430	5 644	53 321	23 715	233 021	24 415	222 070
Organische chemische Erzeugnisse	29	127 869	1 440 922	127 446	1 370 511	87 820	947 206	90 668	894 247
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	81 170	794 463	86 194	758 310	19 197	179 832	17 594	172 739
Chemische Düngemittel	31	50	734	105	354	3 563	51 822	3 495	49 300
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kite; Tinten	32	86 190	936 518	87 395	814 636	21 889	207 487	20 483	191 288
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	16 929	188 543	18 381	179 636	10 223	96 665	9 727	96 203
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	9 759	97 568	8 792	89 341	7 768	72 214	7 296	64 945
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	1 002	9 316	893	8 891	3 351	28 230	3 113	26 039
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36	472	5 226	728	6 094	1 102	7 899	1 360	7 193
Chemische Erzeugnisse für photographische Zwecke	37	74	897	107	988	812	9 897	718	8 811
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	48 133	359 689	31 998	389 516	14 795	153 858	15 675	153 568
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39	24 458	244 097	23 141	226 072	52 060	496 242	47 742	471 590
Diverse Chemikalien und Rohstoffe	Div.	5 792	54 220	5 609	53 789	19 847	204 466	19 210	187 893
Total		406 784	4 189 623	396 433	3 951 459	266 142	2 688 839	261 496	2 545 886
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr in %:									
		+ 2,6	+ 6,0	- 4,9	+ 11,2	+ 1,8	+ 5,6	+ 8,4	+ 20,1

Zur Beachtung. Die Ergebnisse der Monatsstatistik, die noch Abänderungen erfahren können, sind als provisorisch zu betrachten. Die endgültigen Resultate erfolgen in der Jahresstatistik.

* Wir beabsichtigen, die Unterlagen, die uns die Schweizerische Gesellschaft für chemische Industrie zur Verfügung stellt, bis zum Abschluß der Angaben über das Jahr 1971 in der vorliegenden Form weiterzuführen. Ab April 1972 werden wir sodann zu einer Form übergehen, welche die wirtschaftlichen Ereignisse in Form eines Kommentars beleuchten wird.

Besondere Hinweise

Argentinien. Das Importverbot für den Privatsektor wurde ab 1. November 1971 prinzipiell aufgehoben. Diese Einfuhren werden von nun an allerdings mit einer zusätzlichen, vorläufig unbefristeten *Importsteuer von 15% ad valorem* belastet. – Die Einfuhren staatlicher Stellen und Unternehmen sowie diejenigen von sogenannten Luxuswaren bleiben weiterhin verboten. Diese Maßnahme soll zu einer spürbaren Entlastung der Zahlungsbilanz beitragen, nachdem vor allem im staatlichen Sektor schon seit langem eine starke und in letzter Zeit noch gesteigerte Tendenz der Ausweitung der Importe festzustellen war.

Chile. Das Gesundheitsministerium von Chile hat am 5. 10. 71 das neue Dekret Nr. 471 vom 15. 7. 71 veröffentlicht. Dieses Dekret behandelt Herstellung, Fabrikation, Einfuhr, Verpackung, Verteilung, Werbung, Verkauf und Absatz von Pharmaprodukten und Kosmetika.

Finnland. Um dem Wachstum des Defizits der finnischen Außenhandelsbilanz entgegenzuwirken, hat am 17. November 1971 die finnische Regierung beschlossen, die Einfuhrzölle von 2 auf 5% zu erhöhen. Ausgenommen davon sind Importe aus den EFTA-Ländern sowie aus der UdSSR. Ungefähr $\frac{1}{3}$ der finnischen Einfuhr wird von dieser Maßnahme betroffen. Mit dem höchsten Zollsatz sollen Luxusgüter, wie z. B. Autos, Fernsehapparate, Radios usw., belastet werden.

Iran. Die Gebühren für die Registrierung von Aufträgen für die Einfuhr von Waren wurden durch die iranischen Handelsbanken von 4 auf 5,5% des Warenwertes erhöht. Dafür hat die Zentralbank die Provision von 1,5%, die bei der Registrierung von Aufträgen erhoben wurde, aufgehoben.

Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Mitteilungen aus Industrie und Handel

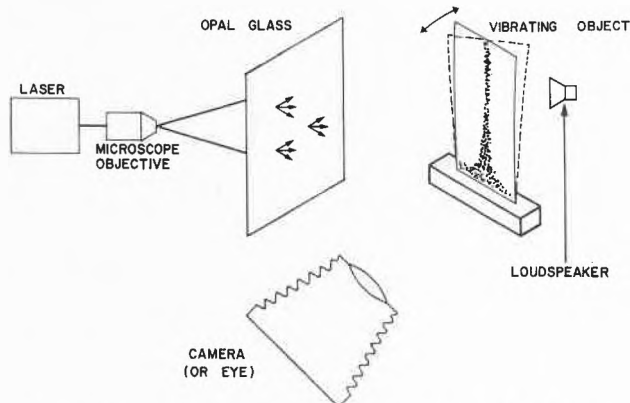
Anwendung der Laser-Granulation zur Schwingungsanalyse

Das bekannte Phänomen der Granulation diffus gestreuter Laserstrahlung ist eine direkte Folge der sogenannten räumlichen Kohärenz des Lasers. Räumliche Kohärenz bedeutet eine definierte und kontinuierliche Verteilung von Amplitude und Phase über die gesamte Öffnung des optischen Systems. Wird eine so beschaffene optische Welle von einem Diffusor gestreut, so entstehen örtliche Interferenzerscheinungen, in deren Folge die ursprünglich räumlich kohärente Welle aufbricht in einzelne, dreidimensionale Gebiete von abwechselnd hoher Intensität und sehr geringer Intensität. Ein derart beleuchteter Gegenstand erscheint (bei visueller oder photographischer Beobachtung) überzogen von einem statistischen Muster heller und dunkler Flecken, der sogenannten Laser-Granulation oder «Speckles». Diese in der modernen Optik bekannte Erscheinung stellt eine unerwünschte Rauschquelle in Abbildungssystemen dar, zu deren Beseitigung zahlreiche Versuche unternommen wurden.

Den Wissenschaftlern Dr. F. Mottier und Dr. B. Eliasson im Brown-Boveri-Forschungszentrum ist es gelungen, den Granulationseffekt der Schwingungsanalyse nutzbar zu machen. Die Grundidee ist sehr einfach: Die schwingenden Oberflächen eines zu untersuchenden Gegenstandes bewegen sich durch die räumlich stationären Granulationsbereiche des diffus gestreuten optischen Feldes eines Lasers. In der Photographie (oder Beobachtung) des Gegenstandes erscheinen die bewegten Zonen überzogen von einer verwischten (verwaschenen!) Granulation mit geringem Kontrast, während die Granulation in den Knotenlinien scharf

und mit hohem Kontrast erscheint. Durch geeignete nicht-lineare Filmentwicklung läßt sich der Kontrastunterschied in der Photographie noch verstärken.

Grundlegend für die neue Methode zur Bestimmung von Knotenlinien waren eingehende theoretische Untersuchungen über die Struktur des diffus gestreuten optischen Feldes. Es konnte u. a. gezeigt werden, daß die Abmessungen der Granulationsbereiche – und damit die Empfindlichkeit der Methode – stark vom Verhältnis Abstand Objekt/Diffusor zur Diffusorgröße abhängen. Durch Wahl der geometrischen Anordnung läßt sich damit die Empfindlichkeit in weiten Grenzen ändern. Die Grenzemfindlichkeit ist von derselben Größenordnung wie diejenige vergleichbarer holographischer Methoden, der erforderliche optische Aufwand ist jedoch ganz beträchtlich geringer.



Die Abbildung zeigt die optische Anordnung im Schema.

BBC-Forschungszentrum

Neues modulares Röntgenspektrometer für Industrie und Forschung

Das neue Spektrometersystem, das sequentiellen Analysenablauf gestattet, zeichnet sich neben einer großen Anzahl wesentlicher technischer Neuerungen und Verfeinerungen vor allem durch seine Anpassungsfähigkeit an die Erfordernisse des Anwenders aus. Außer dem halbautomatischen Grundmodell existieren ein vollautomatisches Gerät mit Datenverarbeitung (Software-Steuerung) sowie ein hardware-gesteuertes System mit Datenverarbeitung via Computer.

Das einfachste halbautomatische Gerät, das sich in seinen Grundeigenschaften nicht von den teureren Modellen unterscheidet, kann nachträglich eventuell gestiegenen Anforderungen ohne weiteres angepaßt werden. Das hier angewandte Baukastenprinzip gestattet jederzeitigen Umbau von einer Variante in die andere.

Ein 100-kV-3-kW-Generator dient allen vier Versionen als Anregungsquelle. Das eigentliche Goniometer-Spektrometer zeichnet sich durch eine Neuordnung, Röhre, Probe, Kollimator, Kristall aus, was gegenüber früheren Spektrometern bis zu sechsmal höhere Fluoreszenzintensität zur Folge hat. Ein 5-Analysenkristallwechsler ist standardmäßig vorgesehen. Das Goniometer besitzt Stepmotorantrieb und kann mit 600°/min bewegt werden, wobei die Winkelreproduzierbarkeit 0,001° beträgt.

Beim hardware-gesteuerten System können alle Meßparameter, wie Meßverfahren (absolut, Verhältnismessung), Kristall, Beugungsordnung, Detektor, Kollimator, Spannung und Strom der Röntgenröhre, Goniometerwinkel, Primärfilter, Meßzeit sowie – was eine echte Neuheit darstellt – auch Diskriminatorfenster, vorprogrammiert werden. Bis zu 72 solcher Parametersätze lassen sich zu maximal 9 Meß-



Am neuen Röntgenspektrometer

programmen kombinieren. Gewisse Elemente können auf Wunsch mit Priorität gemessen werden. Die erstmalige Anwendung automatischer Totzeitkorrektur gestattet die Verwendung hoher Zählraten und damit kurze Meßzeit.

Das computergesteuerte Gerät erlaubt bis zu 32 Meßprogramme zu maximal 24 Elementen. Der Computer (8 k, 16 bit) gestattet die Konzentrationsberechnung auch unter Berücksichtigung sehr komplexer Interelementeffekte.

Die lange Erfahrung von Philips auf diesem Gebiet sowie die kompromißlose Verwendung moderner Halbleiterelemente, wie Thyristoren und integrierte Schaltungen, werden hinsichtlich Zuverlässigkeit keinen Wunsch offen lassen.

Philips AG, Edenstraße 20, Postfach, 8027 Zürich

Notizen

Dechema und chemischer Apparatebau

Der sachliche Rahmen der Tätigkeit der Dechema (Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, Frankfurt am Main) ist durch die Ausstellungsgruppen der Achema abgesteckt, die auch die Labortechnik, die Meß- und Regeltechnik, die Werkstofftechnik und die Kerntechnik umfassen. Sucht man nach den wissenschaftlichen Grundlagen, so findet man sie in den Disziplinen Technische Chemie, Verfahrenstechnik sowie Werkstoff- und Korrosionswissenschaft. Der Förderung dieser Disziplinen ebenso wie der genannten industriellen Bereiche des Apparatewesens dient die Dechema auf vielerlei Weise. Hier stellen wir einmal zusammen, was der Verein für den chemischen Apparatebau im engeren Sinne tut:

Förderung einschlägiger Forschungsarbeiten an Hochschulen aus Mitteln der Max-Buchner-Forschungstiftung und staatlicher Geldgeber; Durchführung von Forschungsarbeiten im Dechema-Institut – z. B. über Bauteilzähigkeit und über Korrosionsprobleme; Einrichtung einer Reihe von regelmäßigen Korrosions-Symposien der Deche-

ma, von denen das dritte mit dem Thema «Die Schweißnaht als Konstruktionselement im chemischen Apparatebau» soeben mit über 400 Teilnehmern zu Ende gegangen ist; Dokumentation des technisch-wissenschaftlichen Schrifttums unter besonderer Berücksichtigung der für den Apparatebau wichtigen Informationen sowie Vorbereitung einer Daten-Dokumentation; Erweiterung des Tätigkeitsbereiches für den Fachausschuß «Werkstoffe und Konstruktion im Chemie-Apparatebau» in Richtung auf Diskussionen von Konstruktions- und Berechnungsverfahren, Fertigungsverfahren und Probleme der technischen Betriebswirtschaft; Planung eines Fortbildungskurses «Konstruktionsprobleme des Apparatebaues». An den Anfang dieser Reihe gehört eigentlich die Achema, die alle drei Jahre einen technisch-wissenschaftlichen Höhepunkt der Vereinsarbeit für den Apparatebau bildet. Das Achema-Jahrbuch – ebenso wie übrigens auch unsere wissenschaftlichen Zeitschriften – verbreitet die Kenntnisse über die Leistungen des Apparatebaues in der ganzen Welt.

Großversuche mit ÖSW-Auftaumittel

Das österreichische Bundesministerium für Bauten und Technik ist mit der Österreichischen Stickstoffwerke AG, Linz, übereingekommen, das vom ÖSW entwickelte Auftaumittel heuer im größeren Umfang im praktischen Einsatz zu erproben. Die Untersuchungen betreffen sowohl die Auftauwirkung unter verschiedenen Verhältnissen als auch alle in Frage kommenden Nebeneffekte; bisherige Versuche haben beispielsweise ergeben, daß das ÖSW-Auftaumittel im Gegensatz zu Auftausalzen keine Korrosion an Metallen verursacht. – Die Großversuche werden in Kürze anlaufen und sollen den ganzen Winter über planmäßig fortgesetzt werden. Erste zusammenfassende Ergebnisse werden voraussichtlich im Frühjahr 1972 vorliegen.

Die Kosten der Chemieforschung

Die schweizerische chemische Industrie ist ein ausgesprochen forschungsintensiver Industriezweig. Sie hat in den letzten Jahren durchschnittlich 8 bis 11 % ihres Jahresumsatzes für Forschung und Entwicklung aufgewendet, während der entsprechende Anteil im Mittel aller Industriebranchen rund 4 % beträgt. Auch im internationalen Vergleich steht die schweizerische chemische Industrie mit ihren Forschungsausgaben in vorderster Position, entfallen doch bei der ausländischen Großchemie etwa 3,5 bis 6 % des Umsatzes auf Aufwendungen dieser Art. Forschungsausgaben ähnlicher Größenordnung wie die der chemischen Industrie unseres Landes weisen lediglich wenige amerikanische Unternehmen der pharmazeutischen Branche auf.

Fachmessen

Der Wert von Fachmessen ist heute in Fachkreisen unbestritten. Dort wird man tatsächlich mit potentiellen Kunden konfrontiert. Dies verlangt aber auch, daß nur ausgewiesene Fachkräfte als Standpersonal aufgeboden werden. Über diesen Punkt muß man sich voll und ganz im klaren sein. Andererseits bietet die Fachmesse auch eine ausgezeichnete Möglichkeit zur Analyse der Konkurrenz in bezug auf den technischen Stand ihrer Erzeugnisse, aber auch in bezug auf ihre werbliche Präsenz. Man sollte diesen Punkten – insbesondere an Fachmessen – vermehrte Beachtung schenken. Es zeichnet sich aber bereits auch bei Fachmessen ein ungesunder Trend zur Aufsplitterung ab, der vom Aussteller aus betrachtet unerwünscht ist.

Aus «Gedanken über Messen und Ausstellungen» von M. Martinaglia in VM Nr. 25 vom 15. 12. 71

Chronik Informationen Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Samstag, den 5. Februar 1972, Bad Attisholz (bei Solothurn)

Wintertagung

Thema:	Umweltschutz in der chemischen Industrie
10.15 Uhr	Begrüßung
10.20 Uhr	Dipl. Ing. F. Baldinger, Direktor des Eidgenössischen Amtes für Umweltschutz, Bern: <i>Umweltschutz – kein Schlagwort, sondern eine Verpflichtung</i>
11.15 Uhr	Dr. E. Merian, Mitglied des Direktionskomitees der Sandoz AG, Basel: <i>Die Bedeutung der Probleme des Umweltschutzes für die chemische Industrie</i>
12.15 Uhr	Gemeinsames Mittagessen im Restaurant Bad Attisholz (Fr. 15.– einschließlich Service). Anmeldung erforderlich.
	Zwei Modellfälle moderner Abwasserreinigungsanlagen in der chemischen Industrie
14.00 Uhr	1. Dipl. Chem. HTL A. Scherler, Oberabteilungsleiter BWL, Cellulose Attisholz AG, Attisholz: <i>Cellulose und Papierindustrie</i> 2. Dr. B. List, Vizedirektor, Beauftragter für Umweltschutz der LONZA AG, Basel: <i>Chemische Industrie</i>
15.30 Uhr	PD Dr. B. Böhlen, Vizedirektor des Eidgenössischen Amtes für Umweltschutz, Bern: <i>Luftreinhaltung in der chemischen Industrie als Teilaufgabe des Umweltschutzes</i>

Generalversammlung 1972

16.30 Uhr, im Bad Attisholz, großer Saal

Traktanden:	1. Protokoll der Generalversammlung 1971 (siehe <i>Chimia</i> 25 [1971] 256) 2. Tätigkeitsbericht 1971 (siehe unten) 3. Rechnungsablage 4. Budget und Jahresbeitrag 1972 5. Ausblick auf weitere Tätigkeit 6. Verschiedenes
	Im Rahmen der GV findet zum zweiten Male die <i>Verleihung des Preises des Schweizerischen Chemiker-Verbandes</i> statt.
17.00 etwa	Schluß der Veranstaltung
	Unsere Mitglieder erhalten eine persönliche Einladung. Weitere Interessenten wenden sich an das Sekretariat des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Falkenstraße 12, 8008 Zürich, Telefon 01 32 90 69.

Der Schweizerische Chemiker-Verband im Jahre 1971

Die *Chimia* hat auch in diesem Jahr laufend über die Tätigkeit unseres Verbandes berichtet, so daß wir uns hier mit kurzen Hinweisen begnügen können.

Wintertagung und Generalversammlung 1971

Die Veranstaltungen fanden am 6. Februar 1971 im Hauptgebäude der ETH Lausanne statt (siehe *Chimia* 25 [1971] 36). Vier Vorträge und eine Filmvorführung über das Gesamtthema «Anwendung der Computer in der Chemie» vermittelten einen Einblick in das weitschichtige Gebiet. Der Chemiker in Forschung und Praxis wird sich immer mehr mit dem Hilfsmittel der Datenverarbeitung und -speicherung beschäftigen müssen. Ihr richtig gewählter und gezielter Einsatz erweist auch jeder Sparte chemischer Betätigung beste Dienste.

Die Generalversammlung erledigte die statutarischen Traktanden, darunter die Bestätigung des Vorstandes und die Ersatzwahl eines Ausscheidenden (Protokoll siehe *Chimia* 25 [1971] 256).

5. ILMAC und 3. Schweizerisches Treffen für Chemie

13. bis 18. September in den Hallen der Schweizer Mustermesse, Basel. Im Jahre 1971 fanden in den Hallen der Schweizer Mustermesse neben der ILMAC drei weitere Fachmessen statt, die in ihrer Art mit der ILMAC verglichen werden können und die zum Teil mit den gleichen Ausstellern rechnen müssen: die INEL/MEDEX (9. bis 13. 3. 71), die Pro Aqua – Pro Vita (8. bis 12. 6. 71) und die allerdings weitgehend nur die Apothekenausstattung umfassende IPHARMEX (1. bis 15. 10. 71). In Basel sind außerdem noch

die NUCLEX und die SURFACE beheimatet, die im weiteren Sinne auch in das Interessengebiet des Chemikers gehören.

Damit muß man sich ernsthaft fragen, ob nicht ein Überangebot besteht und ob nicht namentlich der Aussteller etwas strapaziert wird. Leider ist es der Schweizer Mustermesse in Basel (mit plausibler Begründung) nicht gelungen, zu beschränken. Sie müßte jetzt wenigstens noch versuchen, terminmäßig eine sinnvolle Ordnung zu schaffen. Die einzelnen Veranstaltungen sind derart festgefügte Organisationen, daß man kaum an Fusionen denken darf.

Dazu kommt, daß bisher keine der Fachmessen auch nur halbwegs von einem Mißerfolg sprechen könnte. So bewegen sich auch für die ILMAC alle statistischen Zahlen auf einer leise ansteigenden Kurve, gerade so, wie wir uns das wünschen (siehe «Rückblick auf die ILMAC», *Chimia* 25 [1971] 336). Es war immer unser Ziel, in überblickbarem Rahmen dem Besucher eine Demonstration mit persönlicher fachmännischer Beratung zu bieten, die ihn über die Errungenschaften des chemischen Apparatewesens im weitesten Sinne orientiert. Die sich abzeichnenden Probleme müssen jedoch erkannt werden.

Auch das 3. Schweizerische Treffen für Chemie (Programm siehe *Chimia* 25 [1971] 175) war ein Erfolg, obwohl die Teilnehmerzahl gegenüber 1968 etwas zurückging. Das Resultat einer sorgfältigen Untersuchung der Ursachen steht zur Zeit noch aus. Die Abklärung dürfte für die Organisation des geplanten 4. Treffens anlässlich der 6. ILMAC 1974 sehr nützlich sein. Ein Teil der Referate unserer Vortragsreihe werden in der *Chimia* publiziert (1/72 und 2/72), insbesondere aber der Eröffnungsvortrag Dr. Stolls, «Instrumentierung in der Erfassung von Umweltproblemen» (*Chimia* 25 [1971] 384).

Nicht zuletzt zuhause der Geschichtsschreibung führen wir hier die Gesellschaften auf, die in einem Patronatskomitee die Durchführung der Basler Veranstaltung unterstützen:

Schweizerische Chemische Gesellschaft
 Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie
 Schweizerische Gesellschaft für Automatik
 Schweizerische Vereinigung für Atomenergie
 Schweizerische Vereinigung für Klinische Chemie
 Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie
 Schweizerischer Verband für die Materialprüfung in der Technik
 Gesellschaft schweizerischer Mikroanalytiker
 Schweizerische Vereinigung der Lack- und Farbenchemiker
 Schweizerische Galvanotechnische Gesellschaft
 Vereinigung diplomierter Chemiker HTL
 Verein Schweizerischer Lederindustrie-Chemiker

Ihnen gebührt unser Dank. Ganz besonders danken wir aber auch der Direktion der Schweizer Mustermesse mit ihren Mitarbeitern. Ihr abtretender Direktor, unser Ehrenmitglied, Dr. Hermann Hauswirth, hat unsere Bestrebungen im höchsten Maße gefördert. Wir sind überzeugt, daß wir auch bei Dr. F. Walthard, dem neuen Direktor der Schweizer Mustermesse, für die Fortsetzung der ILMAC jede Unterstützung erhalten werden.

Der Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

wurde anlässlich der Jubiläumsfeier 1970 (siehe *Chimia* 24 [1970] 281) erstmals verliehen. Die neue Ausschreibung erfolgte mehrfach, und die beauftragte Kommission unter der Leitung von Prof. Dr. W. Simon, ETH, hat in sorgfältiger

Arbeit alle Vorbereitungen getroffen, damit der Preis 1971 an der GV 1972 verliehen werden kann.

Chimia

Wir haben über unsere 25jährige *Chimia* berichtet (*Chimia* 25 [1971] 381). Unsere Absichten über den Ausbau der Publikation erkennen unsere Mitglieder und die Leser aus dem vorliegenden 1. Heft des 26. Jahrganges. Hier halten wir die üblichen Zahlen der Redaktion fest:

Statistik zum Jahrgang 25 (1971):

Seitenzahl	428	(1970: 464)
Artikel total	61	(59)
Übersichtsartikel	26	(25)
Kurze Mitteilungen	35	(34)
Beiträge in deutscher Sprache	35	(45)
Beiträge in französischer Sprache	15	(6)
Beiträge in englischer Sprache	15	(8)
Im Ausland wohnende Autoren	21	(21)
Autoreferate von Einzelvorträgen	42	(35)
Buchbesprechungen	146	(104)

Tagungsberichte mit Autoreferaten:

- 2 Berichte der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft
- 1 Bericht der Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

Arbeitsmarktlage, Nachwuchsförderung, Gesetzgebung

Unser Sekretariat macht dazu folgende Angaben:

Die Arbeitsmarktlage für Chemiker in der Schweiz ist weiterhin durch den Umstand gekennzeichnet geblieben, daß die Nachfrage nach Chemikern durch den einheimischen Nachwuchs nicht gedeckt werden kann.

Um so mehr ist es zu begrüßen, daß nach den schon seit längerer Zeit vergriffenen Wegleitungen des S Ch V für das akademische Chemiestudium in der Schweiz von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie mit dem *Hochschulchemiker in der Industrie* eine neue, gediegene Orientierungsschrift über das Chemiestudium an den Hochschulen und über die mannigfachen Betätigungsmöglichkeiten des Hochschulchemikers in der Industrie herausgegeben worden ist. Dr. J. Druey (Basel), Vorstandsmitglied des S Ch V, zeichnet für die Gesamtleitung der Broschüre, welche allen Interessenten, insbesondere den Maturanden, kostenlos zur Verfügung steht. In verdankenswerter Weise hat auch der S Ch V für entsprechende Nachfragen eine Anzahl Exemplare zur Abgabe durch sein Sekretariat erhalten.

Obwohl die Chemiker HTL mit dem revidierten Bundesgesetz über die Berufsbildung (vom 20. September 1963), der Verordnung hierzu (vom 30. März 1965) und der Verfügung des Eidgenössischen Volkswirtschaftsdepartementes (vom 3. Mai 1966) die ihnen gebührende eidgenössische Anerkennung gefunden haben, scheinen ihre beruflichen Qualifikationen noch nicht allen Bundesstellen ausreichend bekannt zu sein. Es hat sich dies bei den Vorbereitungen zu einer Vollziehungsverordnung zum Eidgenössischen Giftgesetz (vom 21. März 1969) gezeigt. Während die Chemiker HTL in der Botschaft des Bundesrates (vom 22. Mai 1968) zu diesem Gesetze noch ausdrücklich und ohne Einschränkung unter den für den Umgang mit Giften befähigten Fachleuten genannt waren, wurden sie zwar im Entwurf zur besagten Verordnung (in Artikel 9) als in der chemischen Industrie neben Hochschulabsolventen für den Giftverkehr als verantwortliche Fachleute noch erwähnt,

jedoch nicht mehr in den nachfolgenden Detailbestimmungen über die Betriebsbewilligungen für den Giftverkehr, wo für den Verkehr mit *allen* Giften nur noch Hochschulchemiker, Ärzte, Zahnärzte, Tierärzte und Apotheker als befähigt erklärt wurden. Neben der Vereinigung dipl. Chemiker HTL hat sich deshalb auch der SChV veranlaßt gesehen, in einer Eingabe an den Vorsteher des Eidgenössischen Departementes des Innern, Herrn Bundesrat Dr. H. P. Tschudi, für eine uneingeschränkte Anerkennung und Zulassung der Chemiker HTL im Giftverkehr einzutreten.

Nach jahrelangen Vorarbeiten und Beratungen haben die Eidgenössischen Räte die Revision des *Dienstvertragsrechtes* im Obligationenrecht zu Ende der Sommersession (am 25. Juni 1971) verabschiedet. Nach unbenutztem Ablauf der Referendumsfrist hat der Bundesrat den revidierten 10. Titel des OR (ergänzt durch einen neuen Titel 10bis), welcher nunmehr als «*Der Arbeitsvertrag*» neu überschrieben worden ist, mit seinem Beschlusse vom 1. Oktober 1971 (publiziert in der Eidgenössischen Gesetzessammlung Nr. 42 vom 22. Oktober 1971) unerwartet rasch mit Wirkung ab 1. Januar 1972 in Kraft gesetzt. Das neue Recht gilt sofort für alle nach diesem Datum neu abgeschlossenen Arbeitsverträge. Die bereits bestehenden Arbeitsverträge müssen, soweit dies notwendig ist, innert Jahresfrist dem neuen Rechte angepaßt werden. Voraussichtlich werden in absehbarer Zeit bei der Eidgenössischen Bundeskanzlei Separatdrucke erhältlich sein; wir werden darauf zurückkommen.

Mitgliederbewegung (15. 12. 70 bis 15. 12. 71)

Mitgliederbestand am 1. 1. 1971	1114
Eintritte	33
Austritte	39
Todesfälle	1
Gestrichen	2
Abgereist	1
	43
Abnahme	10
Bestand am 1. 1. 1972	1104

Durch den Tod haben wir folgendes Mitglied verloren:

Dr. Hans Hch. Bucher, Attisholz

Schluß

Für die ausübenden Funktionäre unseres Verbandes war das Jahr 1971 wiederum ein arbeitsreicher Zeitabschnitt. Sicher übernimmt jeder nach Maßgabe hauptsächlich seiner zeitlichen Möglichkeiten gerne besondere Aufgaben, wenn er auf zuverlässige Mitarbeit von rechts und links zählen kann. Allen, die in bester Form am Karren gezogen haben, sei herzlich gedankt. Lüthi

Neue Mitglieder

Fräulein Veronika Gerber, stud. chem. TB, Bürgerstraße 8, 3063 Ittigen
 PD Dr. Franz Müller, c/o Department of Biochemistry, Agricultural University, De Dreyen 6, Wageningen (Holland)

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 10 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Chronik

Ehrungen

Der Dechema-Preis 1970 der Max-Buchner-Forschungstiftung in der Höhe von 10 000 DM wurde PD Dr. Kurt Kirchner, Leiter der Abteilung «Technische Chemie» des Dechema-Instituts in Frankfurt am Main, zuerkannt für seine Arbeiten auf dem Gebiet der Kinetik homogener Reaktionen, insbesondere für die Aufklärung der rein thermischen Styrolpolymerisation und für die Umsetzung gasförmiger Reaktionspartner extrem niedriger Konzentrationen.

Dr. Otto Isler, seit 1954 Leiter der chemischen Forschungsabteilung der Firma F. Hoffmann-La Roche & Co. AG in Basel, ist in Anerkennung seiner hervorragenden Leistungen auf dem Gebiet der Vitaminforschung von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Amsterdam die Würde eines Ehrendoktors verliehen worden.

Ernennungen

Universität Freiburg. PD Dr. Franz Josef Schwinn, Division Agrarchemie/Entwicklung Pflanzenschutz der Ciba-Geigy AG in Basel, wurde zum Titularprofessor für Mikrobiologie, insbesondere Phytopathologie am Institut für botanische Biologie der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät ernannt.

Universität Zürich. Für die Amtsperiode 1972–74 ist Prof. Dr. Armin Thellung, Ordinarius für theoretische Physik, zum Dekan der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät gewählt worden.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Dr. sc. techn. Marc Bachmann wurde auf das Wintersemester 1971/72 zum außerordentlichen Professor für allgemeine Milchwirtschaftslehre gewählt. – Der Schweizerische Schulrat erteilte die *venia legendi*: Dr. sc. techn. Hans Gerlach, Oberassistent am Laboratorium für organische Chemie, für das Lehrgebiet «Organische Chemie»; Dr. Gian Paolo Lorenzi, Oberassistent am Laboratorium für technische Chemie, für das Gebiet «Makromolekulare Chemie»; Dr. sc. techn. Paul Rys, Assistenzprofessor für Farbstoff- und Textilchemie, für das Gebiet «Technische Chemie».

ICTA. Die «International Confederation for Thermal Analysis» (ICTA) wählte für die kommenden drei Jahre Prof. Dr. H. R. Oswald, Ordinarius für Anorganische Chemie der Universität Zürich, zu ihrem Präsidenten.

Max-Planck-Gesellschaft. Der Astrophysiker Reimar Lüst ist vom Senat der Max-Planck-Gesellschaft zum Nachfolger von Adolf Butenandt gewählt worden, dessen Amtszeit als Präsident der Gesellschaft im Juni 1972 abläuft. Lüst leitet seit 1963 das Max-Planck-Institut für extraterrestrische Physik in Garching bei München.

Neuer Interkama-Präsident. Ab 1. Januar 1972 übernimmt Dr. Berthold Sturm, Direktor der Farbenfabriken Bayer AG (Ingenieurbereich «Angewandte Physik») in Leverkusen, den Vorsitz der Arbeitsgemeinschaft Interkama. Er wird damit zugleich Präsident der 1974 stattfindenden 6. Interkama – Internationaler Kongreß mit Ausstellung für Meßtechnik und Automatik – in Düsseldorf.

Rücktritt

Sandoz. Auf den 31. Dezember 1971 ist Dr. Jany Renz, Leiter der Hauptabteilung «Pharmazeutische Entwicklung und Produktion» der Firma Sandoz AG, in den Ruhestand getreten.

Todesfälle

† *Professor Theophil Wyß.* Im Alter von 81 Jahren ist in Zürich Professor Theophil Wyß, ehemaliger, langjähriger Vorsteher der Abteilung Metalle der EMPA in Dübendorf, gestorben.

† *Dr. Jules Friedli.* Unerwartet ist Dr. Jules Friedli, alt Abteilungsvorsteher der EMPA Dübendorf, gestorben. Dr. Friedli war vor allem Spezialist in Fragen der Korrosion der Metalle und der Werkstücke aus metallischen Baustoffen.

† *Dr. Hans Stäger.* Wenige Wochen nach seinem 75. Geburtstag ist Dr. Hans Stäger gestorben. Nach dem Chemiestudium an der ETH Zürich und anschließender Promotion an der Universität Bern war Hans Stäger während 15 Jahren Leiter des chemisch-metallurgischen Laboratoriums der Firma Brown Boveri & Co. in Baden und stand dieser Firma auch nach seinem Austritt während vieler Jahre weiterhin als wissenschaftlicher Berater zur Verfügung. Als dem Institut für technische Physik der ETH eine Abteilung für industrielle Forschung angegliedert wurde, übernahm er dort die Leitung der Abteilung für Werkstoffforschung. Er beschäftigte sich hier nicht nur mit allgemeinen Werkstoffproblemen, sondern auch besonders mit dem damals noch jungen Gebiet der Kunststoffe, über welches er als Privatdozent einführende Vorlesungen für die angehenden Ingenieure hielt.

Berichte Informationen

Computer-Kongreß «Systems 71» in München

Die für Europa neuartige Computermesse *Systems 71*, 30. November bis 3. Dezember 1971 in München, war ein Erfolg. Computerexperten aus der ganzen Welt sicherten der anwenderorientierten Veranstaltung ein hohes Niveau. – Beim Kongreß wirkten 185 Referenten aus Europa und Übersee mit. 160 Aussteller aus Frankreich, Großbritannien, der Schweiz, den USA und der Bundesrepublik präsentierten ihr Angebot.

Die Veranstaltung gliederte sich in Kongreß und Ausstellung. Zum Kongreßteil gehörten ein Symposium, zwei technische Seminare (hardware- und software-orientiert) und sieben Branchenfachseminare: Bauwesen, Handel, Medizin, öffentliche Verwaltung, Verkehrswirtschaft, Versicherungswirtschaft und Datenverarbeitung außer Haus.

An den vier Veranstaltungstagen wurden 7495 Besucher registriert, davon 2195 Kongreßteilnehmer. Erstmals in Europa hat die Münchener Messegesellschaft in Zusammenarbeit mit einem EDV-Rechenzentrum eine Besucherbefragung durchgeführt, die in der Intensität bisher einmalig ist. Die Auswertung dieser Registrierung hat die Erwartung in bezug auf die Qualifikation der Besucher bestätigt. Zunächst trifft dies für die Aussage zu, daß «Systems» eine anwenderorientierte Veranstaltung ist. Die Besucher kamen in erster Linie aus dem öffentlichen Dienst, aus der Computerindustrie und der EDV-Dienstleistungsbranche, aus den Bereichen Handel/Banken/Versicherungen sowie aus der Wissenschaft. Nach der Position stellten Fachkräfte in leitender Stellung, Computerfachleute und Experten aus Forschung und Entwicklung die größten Besuchergruppen von «Systems 71». Das Produktinteresse konzentrierte sich vornehmlich auf Terminals, Datenübertragung, Systemplanung, Eingabegeräte, Digitalrechner und Ausgabegeräte.

Erfindermesse an der Schweizer Mustermesse 1972

Die erste Schweizerische Erfinderschau an der Schweizer Mustermesse 1971 war ein großer Erfolg. Sie wird an der Mustermesse 1972 (15. April bis 25. April 1972) erneut durchgeführt.

Viele Teilnehmer haben sich schon angemeldet, wobei allerdings von den Organisatoren zur Bedingung gemacht wurde, daß nicht die gleichen Erfindungen noch einmal gezeigt werden dürfen. Um möglichst vielen, auch ausstellungsungewohnten Erfindern die Beteiligung mit geringen Kosten und wenig Umtrieben zu ermöglichen, werden aufgrund der gesammelten Erfahrungen vor allem auch einheitliche Kleinstände geschaffen, die so ausgestattet sind, daß die Standinhaber nur noch ihre Objekte aufzustellen brauchen und aller weiteren Einrichtungsmühe entgehen sind. Daneben können aber auch größere Stände zur freien Ausgestaltung gemietet werden. – Nachdem der Erfinderverband der Schweiz sich zum Verband der Erfinder und Patentinhaber erweitert hat, können sich auch in der Schweiz wohnhafte Patentinhaber mit Erfindungen beteiligen, die nicht von ihnen selber stammen, deren Patent sie jedoch erworben haben.

Anmeldungen und Anfragen können sowohl an die Schweizer Mustermesse (Postfach, 4021 Basel) als auch an den Erfinder- und Patentinhaber-Verband der Schweiz (Postfach 389, 8026 Zürich) oder an den Initianten der Erfinderschau, Paul von Arx, Fabrikant, Sissach, gerichtet werden.

Internationale Fördermittelmesse IFM 72

3. bis 12. Februar 1972

in den Hallen der Schweizer Mustermesse Basel

Es sind uns folgende Standbesprechungen zugegangen:

Von Roll AG

Halle 5, Stand 212

Für alle fördertechnischen Tätigkeiten, wie Fahren, Heben, Senken, Fördern, Lagern, Laden, Kippen und so fort, stellt von Roll die entsprechenden Mittel und Anlagen her. Die Zahl der Erzeugnisse ist groß; nicht alle sind ausstellbar. Doch sind auch wichtige Neuheiten zu sehen, unter ihnen eine *Normlaufkatze*, die über 20 t Tragkraft verfügt, auf zwei Schienen läuft und mit einem Windenhubwerk ausgerüstet ist. Sie hat eine Dreipunkt Lagerung, wird direkt angetrieben, und ihre Scheibenbremsen sind regelbar. Für das Fahrwerk sind nur drei Laufrollen erforderlich, die man leicht und schnell montieren und demontieren kann.

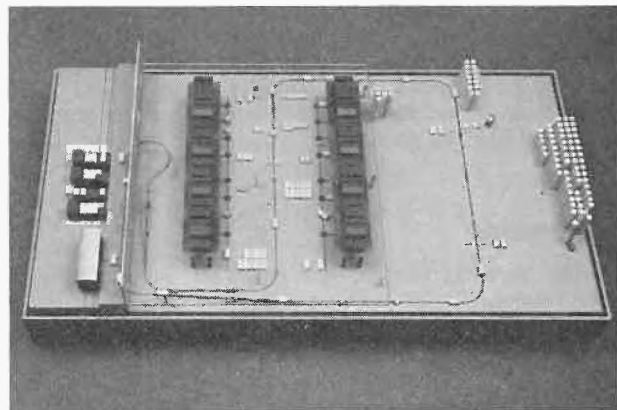


Abb. 1. Modell einer Papierrollen-Förderanlage in einer Druckerei. Ein Beispiel, das zeigt, wie man den Materialfluß rationalisieren kann (Foto Von Roll)

Das ausgestellte *Modell einer Papierrollen-Förderanlage* (Abb. 1) ist ein Beispiel, wie man den Materialfluß in Druckereien rationalisieren kann. Hier gilt es, Papierrollen von Lastwagen oder Eisenbahnwagen ins Lager und von dort zur Rotationsmaschine zu schaffen. Der mechanisierte Unterflur-Schleppkettenförderer kann auch als umlaufendes Pufferlager verwendet werden. Mit dem gleichen Fördersystem werden auch Papierfabriken ausgerüstet, und zwar als Verbindung zwischen Papiermaschine und Einpacklinie sowie zwischen Verpackungslinie und Lager. An der Aufgabestelle wird die Adresse der Papierrolle eingegeben. Eine elektronische Steuerung sorgt dafür, daß die Papierrolle im Lager – es ist oft einige hundert Meter entfernt – an der gewünschten Stelle abgestoßen wird. Eine weitere Spezialität sind schwere Plattenbandförderer, wie sie in Zementfabriken für die Beschickung der Brecher eingesetzt werden.

Ein integrales Fördersystem, auf das am Stand nur hingewiesen wird, ist die *3-D-Bahn*. Sie ist besonders für Lagerhäuser, Fabrikhallen, Flughäfen, Großspitäler usw. gedacht.

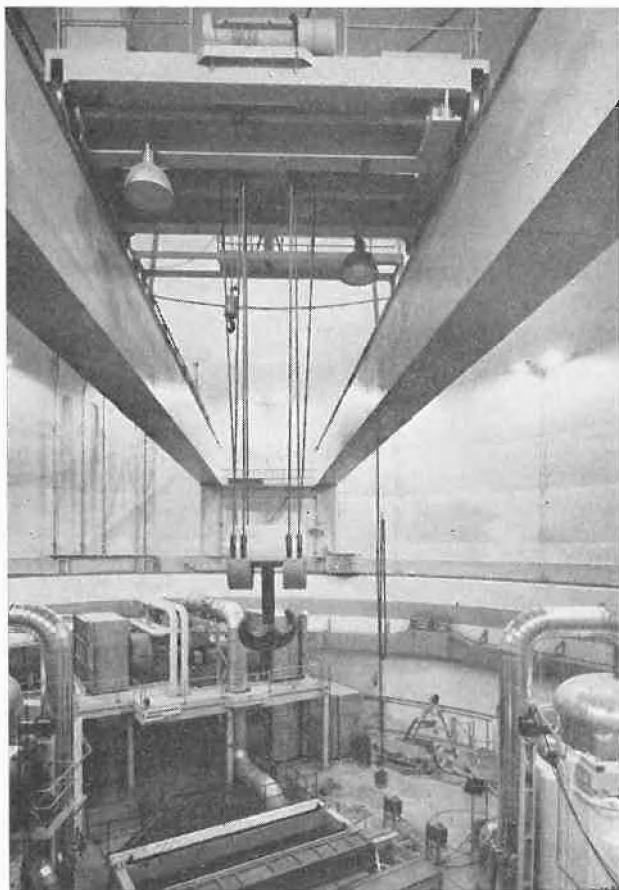


Abb. 2. Kreiselkran in einem schweizerischen Atomkraftwerk (Foto Von Roll)

Auf dem Gebiet der Palettierung wird neben den bekannten Behältern aus Stahl und Aluminium, den Stapeltanks und Stapelsilos, der *Contitainer*, ein Kunststoffbehälter, ausgestellt, der sich besonders für flüssige Chemikalien eignet und das Behälterprogramm ergänzt und marktgerecht erweitert.

Elektrohydraulische Kippvorrichtungen, die in verschiedenen Typen hergestellt werden, arbeiten stoßfrei. Der Be-

hälter dreht sich um die Überlaufkante; sie verschiebt sich nicht, das begünstigt den regelmäßigen Fall des Materials. Die Kippvorrichtungen werden nach Wunsch und Maß gefertigt und dem Behälter angepaßt. Mit der einen Kippvorrichtung kann man sogar den Behälter heben und kippen; sie eignet sich vor allem dort, wo die Platzverhältnisse zum Kippen begrenzt sind.

Von Roll AG

Departement Bahn- und Stahlbau, 3001 Bern

Departement Förder- und Lagertechnik, 2800 Delémont

Von-Roll-Schindler-Förderanlagen AG, 8952 Schlieren

Sprecher & Schuh, Aarau

Halle 23, Stand 311

Die Firma Sprecher & Schuh zeigt an der IFM 1972, daß sie über spezialisierte Arbeitsgruppen und genügend Erfahrung verfügt, um bei der Lösung aller Lagerprobleme die richtigen Resultate zu garantieren.

Dienstleistungen: Ein leistungsfähiges Ingenieurunternehmen, die Indumation AG, sorgt für die Planung und Durchführung des Projektes, für die Koordination aller beteiligten Aktionen, Überwachung der Budgets und Termine. Durch periodische Zwischenkontrollen dieser Parameter und der Überwachung allfälliger Korrekturmaßnahmen wird ein optimaler Ablauf der Planungsphase gewährleistet. Auch für die Ausführungsphase ist die Indumation in der Lage, für die richtige Wahl und Installation der technischen Ein-

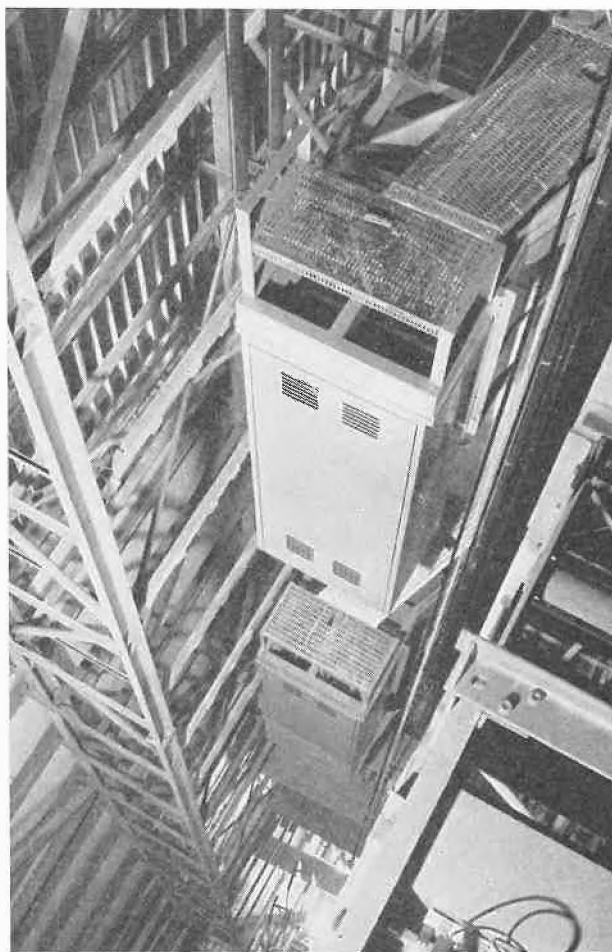


Abb. 1. Hochregallager werden immer höher gebaut

richtungen zu sorgen, die Koordination zu garantieren und eine laufende Fortschritts- und Kostenkontrolle durchzuführen. Schließlich führt die Inbetriebnahme inklusive Ausbildung des Betriebspersonals zur schlüsselfertigen Übergabe der Anlagen an den Kunden. – Falls die elektrischen Anlagenteile bei Sprecher & Schuh bestellt werden, steht Ihnen eine auf mehreren Jahrzehnten basierende Erfahrung in den Fachgebieten Hochspannungseinspeisung, Niederspannungsverteilung, Steuerungsbau, Installation, Montage und Inbetriebsetzung zur Verfügung. Diese Detailerfahrungen und die Nähe des Ingenieurunternehmens führen zu einer homogenen Zusammenarbeit, in die auch der Kunde eingeschlossen ist.

Produkteprogramm: Außer den genannten Dienstleistungen verfügt Sprecher & Schuh auch über ein Produkteprogramm, das die Bestrebungen zur weitgehenden Automatisierung unterstützt. Unsere Niederspannungsapparatefabrik liefert modernste Befehlsgeräte, eine vollständige, bestens eingeführte Reihe von Schaltschützen und Steuerrelais, Reihenklappen und Hochleistungssicherungen. Aus der Hochspannungsapparatefabrik beziehen wir die benötigten Leistungsschalter, Trenner, Sicherungen und Überspannungsableiter und bauen diese in der Fabrik für Schaltanlagen und Steuerungen zu fabrikfertigen Schalt- und Verteilanlagen zusammen. – Die letztgenannte Fabrik verfügt auch über ein vollständiges Programm elektronischer Bausteine in integrierter Schaltungstechnik. Solche sind zusammengefaßt in Baugruppen wie z.B. Taktsteuergeräte, die frei programmierbar sind und eine Anpassung der Steuerung *on the job* gestatten. Ferner verfügen unsere Applikationsgruppen über eine Reihe erprobter Prozeßrechner für industrielle Anwendungen. In dieser Sparte ausgebildete Spezialisten gewährleisten die richtige Anwendung, Programmierung und den Service derartiger Baugruppen.

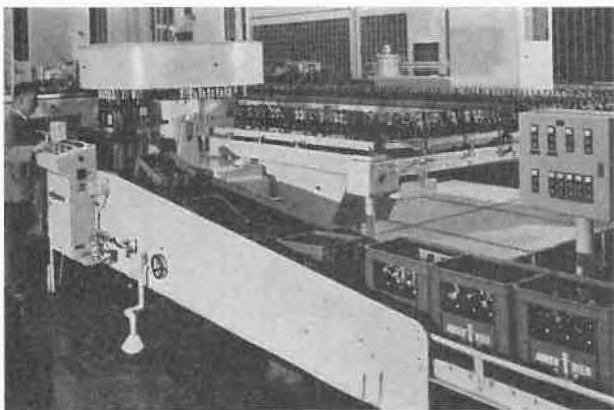


Abb. 2. Flaschen- und Kistentransport in einer Brauerei müssen auf die Abfüllanlage abgestimmt sein

Das Zusammenspiel Dienstleistung und Produkteprogramm führt zu Systemen, die modernsten Anforderungen genügen. Eine ganze Reihe derartiger Systeme zeigen wir am Stand in Form von Tonbildschauen, die gleichzeitig die Vielfalt der Anwendungen zum Ausdruck bringen sollen.

Gebrüder Bühler AG, Uzwil
Halle 7, Stand 201

Die Firma Gebrüder Bühler AG, Uzwil, präsentiert ein Ausstellungsmodell einer kombinierten pneumatischen Förder- und Austraganlage, ein weiteres Modell mit Miniatur-Bühler-Kettentransportern sowie diverse Einzelmaschinen.

Die *kombinierte pneumatische Förder- und Austraganlage* arbeitet vollautomatisch mit drei verschiedenartigen Förderprodukten. Die Austragungsart ist den entsprechenden Produkten angepaßt. Alle drei Transportsysteme werden durch eine gemeinsame, in einer Verschaltung untergebrachten Gebläsegruppe mit Förderluft versorgt.

Der erste Behälter enthält ein Granulat. Dieses wird mittels eines Flügelrad-Austragapparates DMBG ausgetragen und über eine Rotationschleuse in die mit zwei Tunnelrohrweichen versehene Förderleitung eingeschleust. Um den Förderkreislauf zu schließen, wird das Produkt wieder in den gleichen Behälter zurückgefördert.

Ein anderer Behälter enthält Tonerde. Die Austragung erfolgt durch die runde pneumatische Austragmaschine MFPC. Eine pneumatische Förderrinne MFPR fördert das Produkt auf die Klappenschleuse PDK. Die nachfolgende Förderleitung ist mit zwei Klappenrohrweichen ausgestattet, das Produkt geht zurück in den Behälter.

Aus einem dritten Behälter wird zur Demonstration Asbest mittels eines hydraulisch angetriebenen Rechenaustragapparates DMBL ausgetragen. Eine Förderschnecke übergibt das Produkt anschließend der Rotationsschleuse. Die mit einer Schlauchrohrweiche ausgerüstete Förderleitung geht zurück in den Behälter.

Auf allen drei Produktbehältern ist je ein Düsenfilter aufgesetzt. Die staubhaltige Förderluft in den Behältern wird durch diese Schlauchfilter gereinigt. Die Schlauchreinigung erfolgt im Gegenstoßsystem.

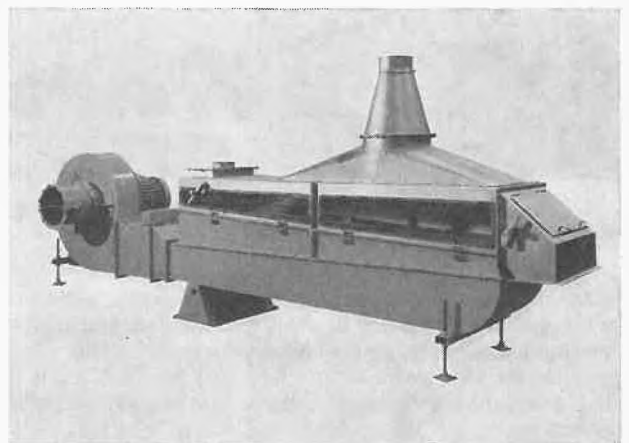
Die ganze Anlage wird von einem zentralen Steuerpult aus überwacht und gesteuert.

Die *Modell-Kettentransportanlage mit Vertikal-, Auszug-, Schräg-, Verteil- und Zirkulations-BKTs für Silobetrieb sowie Schiffs- und Eisenbahnbeladeanlage* ist mit Miniatur-Bühler-Kettentransportern (BKT) ausgestattet. Diese Modellanlage veranschaulicht diverse in der Praxis vorkommende Arbeitsprogramme und Förderprobleme. An sämtlichen Silozellen und Bühler-Kettentransportern sind die dem Betrachter zugewandten Flächen in Plexiglas ausgeführt; dadurch kann der Materialfluß genau verfolgt werden.

Als Fördermaterial wird Maisgrieß verwendet. Die Modellanlage erreicht damit bei einer Kettengeschwindigkeit von 3,8 bzw. 7,1 cm/sec eine Förderleistung von 0,72 t/h. Total wurden etwa 54 Laufmeter der verschiedenen speziell angefertigten Miniaturförderketten montiert.

Die elektrisch betriebene Anlage wird von einem separat aufgestellten Steuerpult aus ferngesteuert. Die Anlage wird mit einem Programmwählschalter mit insgesamt vier verschiedenen Arbeitsprogrammen in Betrieb gesetzt.

Es werden zudem Einzelmaschinen gezeigt.



Wirbelschichtkühler HRDW

Veranstaltungen

Schweiz

Basler Chemische Gesellschaft. 27. Januar: Prof. Dr. Ch. Weißmann (Institut für Molekularbiologie der Universität Zürich), Konstitutionsaufklärung eines Virus – die ersten Schritte. – 10. Februar: Dr. G. Ohloff (Firmenich & Cie, Genf), Die Chemie der Damascenone. – 17. Februar: Professor J. A. Marshall (Department of Chemistry, Northwestern University, Evanston, USA), Hydroazulene Synthesis (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie, St. Johannisring 19, Basel).

Berner Chemische Gesellschaft. Dienstag, 15. Februar: Prof. Dr. J. Geiß (Institut für Experimentelle Physik der Universität Bern), Experimentelle Evidenz über die Entstehung von Erde, Mond und Sonnensystem. – 11. Februar: Dr. H. Eggenberger (Sandoz AG, Basel), Aufgaben und Probleme des Industriechemikers (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des anorganisch-chemischen Instituts der Universität Bern).

Chemische Gesellschaft Fribourg. 25. Januar: Prof. Dr. W. von Philipsborn (Universität Zürich), Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance. – 8. Februar: Prof. Dr. H. Bock (Universität Frankfurt am Main), Photoelektronenspektren und Moleküleigenschaften. – 15. Februar: Prof. Dr. J. A. Marshall (Department of Chemistry, Northwestern University, Evanston, USA), Hydroazulene Synthesis (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Chemischen Institutes der Universität Freiburg).

Chemische Gesellschaft Zürich. 26. Januar: Professor A. Rassat (Commissariat à l'Energie Atomique, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble). – 2. Februar: Professor G. Wagnière (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), Die Berechnung der optischen Aktivität organischer Moleküle. – 16. Februar: Professor J. A. Marshall (Department of Chemistry, Northwestern University, Evanston, USA), Hydroazulene Synthesis (jeweils 18.15 Uhr im großen Hörsaal D 2 im Chemiegebäude der ETH Zürich).

Chemisches Kolloquium der Universität Zürich. 18. Januar: Professor E. E. Schweizer (University of Delaware, Department of Chemistry, Newark, Delaware, USA), A Novel Rearrangement of 3 (O-Formylphenoxy) propylphosphonium Salts in Alcoholic Alkoxide and Mechanistic Consequences for the Formation of Olefins from Phosphoranes and Carbonyl Reagents. – 25. Januar: PD Dr. M. Neuenschwander (Institut für Organische Chemie der Universität Bern), Die Umlagerung substituierter Aminoacrylderivate. – 8. Februar: Professor Ulrich Schmidt (Organisch-Chemisches Institut der Universität Wien). Über 3,6-Epidithio-2,5-dioxo-piperazine, Modelle antiviraler und cancerostatischer Antibiotika. – 15. Februar: Professor K. Moebius (II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin), ENDOR an gelösten organischen Radikalen (jeweils 17.00 Uhr im Hörsaal 102 der Chemischen Institute der Universität Zürich).

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich. 20. Januar: Dr. H. Kieß (RCA-Laboratorium, Zürich), Entladungsmechanismen in elektrophotographischen Schichten, insbesondere in ZnO-Schichten. – 3. Februar: Dr. W. Fercher (Carl Zeiß, Oberkochen), Anwendung synthetischer Hologramme zur Prüfung von optischen Elementen. – 17. Februar: Dr. P. Junod (Ciba-Geigy Photochemie AG, Fribourg), Elektronische Charakterisierung der Silberhalogenide mit Bezug auf den primären photographischen Prozeß (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal 22 f, Clausiusstraße 25).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Section de Chimie. 9 février: R. A. Boissonnas (Vice-Directeur de Sandoz S.A., Bâle), Biochimie et formes médicamenteuses. – 23 février: G. Guiochon (professeur à l'Ecole Polytechnique de Paris), Développements récents et perspectives en chromatographie préparative à grande échelle (17 h. 30 à l'auditoire B 100 de l'Ecole Polytechnique Fédérale, Lausanne).

Ausland

Symposium über Korrosion im Erdreich. 64. Veranstaltung der Europäischen Föderation Korrosion. 8. bis 11. Mai 1972, Siófok. Auskunft: Sekretariat des Symposiums, c/o Verein Ungarischer Chemiker, Anker köz 1, Budapest V.

3. Internationale Fachmesse für Oberflächenbehandlung «Surface 72». 6. bis 12. September 1972, in den Hallen der Schweizer Mustermesse, Basel. Fachgebiet der «Surface 72»: 1. Mechanische Vor- und Nachbehandlung (ohne spanabhebende Bearbeitung). 2. Chemische und elektrochemische Vor- und Nachbehandlung. 3. Chemische und elektrochemische Oberflächenveredlung. 4. Chemische und elektrochemische Metallbearbeitung. 5. Thermische Verfahren (Feuerverzinken, Verbleien, Verzinnen, Feuereimaillieren). 6. Metallspritzen, Plattieren, Aufdampfen. 7. Industrielackiertechnik. 8. Laboreinrichtungen, Laborbedarf, Meß- und Prüfgeräte. 9. Lufttechnische Anlagen, elektrotechnische Anlagen, Wasser- und Abwassertechnik, allgemeine Betriebseinrichtungen wie Hilfseinrichtungen, Schutzeinrichtungen. 10. Diverses. Beratungsdienst der Grundstoffindustrie. Fachliteratur (Bücher, Zeitschriften). Auskunft: Sekretariat «Surface 72», Postfach, CH-4021 Basel.

8. Internationaler Kongreß «Interfinish» der International Union for Electrodeposition and Surface Finishing. 67. Veranstaltung der Europäischen Föderation Korrosion, organisiert von der SGT, Schweizerische Galvanotechnische Gesellschaft, 5. bis 9. September 1972 in Basel. Auskunft: Organisationskomitee «Interfinish», Postfach, CH-4021 Basel.

XI Fatipic Congress, 11/16 June 1972, Florence (Italy). Programs by: Segreteria del Congresso F. A. T. I. P. E. C., Via S. Giovanni di Dio 7, I-20 123 Milano.

Europäische Föderation Korrosion: Korrosions- und Bewuchsprobleme bei Metallen in Meer- und Brackwasser. Travemünde, 22. bis 24. März 1972. Korrosionstagung 1972 der Arbeitsgemeinschaft Korrosion. 60. Veranstaltung der Europäischen Föderation Korrosion. Gemeinsam vorbereitet und durchgeführt vom Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Düsseldorf, und von der Schiffbautechnischen Gesellschaft, Hamburg. Auskunft erteilt: Verein Deutscher Eisenhüttenleute, 4 Düsseldorf 1, Postfach 8209.

Veranstaltungen der Gesellschaft Deutscher Chemiker 1972

29. Februar und 1. März: **Arbeitskreis Chromatographie in der G D Ch-Fachgruppe «Analytische Chemie»**, 4. Kolloquium des Arbeitskreises in Frankfurt am Main.

2. und 3. März: **International Symposium on Computer Chromatography and Associated Techniques**, organisiert von IP London, GC Computer Sub-Group; G.A.M.S. Paris; Dechema, G D Ch, Discussion Group, in Mainz.

20. bis 22. März: **Fachgruppe «Makromolekulare Chemie»**, Vortragstagung in Bad Nauheim.

5. bis 8. April: **Sektion «Atomare und Molekulare Stoßprozesse» der Arbeitsgemeinschaft Massenspektroskopie in der G D Ch, DGB und DPG**, Frühjahrstagung in Regensburg.

14. bis 15. April: **Fachgruppe «Chemieunterricht»**, Vortragstagung in Würzburg.

25. bis 28. April: «*Biochemische Analytik 1972*», Europäische Tagung für Biochemie und instrumentelle Analyse in München, veranstaltet von: Deutsche Gesellschaft für Klinische Chemie, Gesellschaft Deutscher Chemiker mit den Fachgruppen «Analytische Chemie» und «Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie», Gesellschaft für Biologische Chemie.

8. bis 10. Mai: *Fachgruppe «Wasserchemie»*, Jahrestagung in Marburg an der Lahn.

17. bis 20. Mai: *Gemeinsame Veranstaltung des Vereins Österreichischer Chemiker und der G D Ch* aus Anlaß der 75-Jahr-Feier des V Ö Ch in Wien.

23. bis 26. Mai: *Sektion «Chemie und Reaktionskinetik» der Arbeitsgemeinschaft Massenspektrometrie in der GDCh, DBG und DPG*, 5. Diskussionstagung in Amorbach.

28. August bis 1. September: «*Euroanalysis 1*» in Heidelberg. Erste Europäische Analytische Konferenz unter der Schirmherrschaft der Föderation Europäischer Chemischer Gesellschaften. Veranstalter: G D Ch-Fachgruppe «Analytische Chemie», Sectie voor Analytische Chemie der Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging, Society for Analytical Chemistry London.

26. bis 30. September: 39. *Vortragstagung der Fachgruppe «Anstrichstoffe und Pigmente»*, gemeinsam mit der Deutschen Gesellschaft für Lackforschung in Bad Pyrmont.

27. bis 30. September: *Gemeinsame Tagung der Fachgruppe «Kern-, Radio- und Strahlenchemie» und der Gesellschaft für Nuklearmedizin* in Freiburg.

28. und 29. September: *Fachgruppe «Festkörperchemie»*, Diskussionstagung über «Magnetochemie – Magnetische Eigenschaften im Zusammenhang mit Struktur und chemischer Bindung» in Aachen.

4. bis 6. Oktober: *Fachgruppe «Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie»*, «Deutscher Lebensmittelchemikertag» in Braunschweig.

8. bis 12. Oktober: 107. *Naturforscherversammlung mit G D Ch-Chemietag am 10. 10. in München*.

12. bis 13. Oktober: *Fachgruppe «Angewandte Elektrochemie»*, Vortragstagung in Frankfurt am Main.

16. bis 20. Oktober: *Euchem-Konferenz «Organische Radiokale»*, Schloß Elmau bei Mittenwald (die Teilnehmerzahl ist auf etwa 100 Personen begrenzt).

19. und 20. Oktober: *Fachgruppe «Geschichte der Chemie»*, Vortragstagung über Themen aus der Chemiegeschichte in Frankfurt am Main.

Herbst 1972: *Euchem-Konferenz «Festkörperchemie bei hohen Drucken»* (die Teilnehmerzahl ist auf maximal 100 Personen begrenzt; der Tagungsort steht noch nicht fest).

Auskünfte erteilt: G D Ch-Geschäftsstelle, Postfach 119 075, D-6000 Frankfurt am Main.

Bücher

Crystal Structures, Vol. 6, Part II. Von W. G. Wickoff. 2nd Edition. VIII + 615 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 17.50. – In diesem 2. Teil werden die Kristallstrukturen folgender aromatischer Verbindungen beschrieben: B. Verbindungen mit zwei Benzolringen, I. Derivate von Biphenyl, II. Verbindungen, in denen die Ringe durch ein bindendes Atom getrennt sind, III. dito mit zwei bindenden Atomen, IV. dito durch eine Kette von drei Atomen, V. dito von vier Atomen, VI. Verschiedenartige Verbindungen, die zwei Benzolringe enthalten; C. Verbindungen mit drei Benzolringen; D. dito mit vier Benzolringen; E. dito mit fünf oder mehr Benzolringen; F. Derivate von Naphthalin; G. Derivate von Anthracen; H. Komplexe kondensierte Ringverbindungen; Substanz-Paragraph-Literatur-Tabelle; Literaturverzeichnis (bis und mit 1968, chronologisch geordnet), Namen- und Formelregister. – Es wurde versucht, die chemisch verwandten Verbindungen zusammenzubringen. Viele Strukturen wurden durch «packing drawings» sehr anschaulich dargestellt. Bei komplizierten Molekülen wurde darauf verzichtet; stets sind hingegen die Molekülstrukturen mit Dimensionen und Winkeln sowie im Text zwischenmolekulare Abstände angegeben (neben Gitterkonstanten, Raumgruppe und den Atomkoordinaten aller Atome). Druck und Ausstattung des Buches sind ebenso vorzüglich wie sein Inhalt. W. Nowacki

Stereochemistry of Carbohydrates. Von J. F. Stoddart. XII + 249 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 7.00. – Das Gebiet der Stereochemie ist dank der großen Anwendung der physikalisch-chemischen Methoden in den letzten fünfzehn Jahren um eine wertvolle Monographie reicher geworden. Über 460 Literaturzitate (bis Ende 1970) sind in dem vorgelegten Werk *Stereochemistry of Carbohydrates* geordnet. Das Lehrmaterial ist klar geschrieben, dokumentiert mit Beispielen auf mehr als 130 Abbildungen. Dieses Buch ist nicht nur für die, welche sich der Kohlenhydratchemie widmen, sondern für all jene, die an der Lösung der Konformationsprobleme

interessiert sind, bestimmt. Zur Einführung ist die lange bekannte Projektionsformel des Glyceraldehyds mit der DL- oder RS-Absolutkonfiguration erläutert. Daraus ist die Konfigurationsisomerie und die Nomenklatur der Kohlenhydrate abgeleitet. Der Charakter der zyklischen Acetale sowie die Natur der Glykoside und Polysaccharide ist kurz erwähnt. Es folgt eine Diskussion der Konstitutions-, Konfigurations- und Konformationsisomerie in der Kohlenhydratchemie. Die Erklärung der Struktureigenschaften der azyklischen Kohlenwasserstoffe, des Cyclohexans, Cyclopentans und Cycloheptans hilft dem Leser die Konformation der Kohlenhydrate zu verstehen. Das Hauptgewicht liegt in der Konformationsanalyse der reversiblen Systeme, wie z. B. der offenen Aldehydform und der entsprechenden zyklischen Pyranose-, Furanose- und Septanoseformen. Die Isomerie der Glykoside und der Lactone kann man als ein anderes Beispiel nennen. Auch die Stereochemie der 1,3-Dioxolane, Dioxane und Dioxepane und der ankondensierten Ringsysteme ist beschrieben. In 36 Tabellen im Text sind zahlreiche Konformere mit wichtigen thermodynamischen Daten aufgeführt. An einigen Beispielen ist die Applikation der Massen- und ¹H- und ¹³C-Kernresonanzspektroskopie, Röntgenanalyse, Polarimetrie und anderen physikalisch-chemischen Methoden in der Konformationsanalyse gezeigt. Die beliebte Haworth-Formel ist durch die Konformationsformel, wie bei Steroiden, ersetzt, um die Struktur realistischer aufzuzeichnen. Vielleicht hätte der Autor in ähnlichen Formeln (z. B. auf den Seiten 170 und 177) konsequenter bei einer Formelart bleiben sollen. Trotz einiger solcher Unzulänglichkeiten kann man *Stereochemistry of Carbohydrates* als Lehr- und Handbuch empfohlen. J. Stanek jr.

Practical Catalytic Hydrogenation, Techniques and Applications. Von M. Freifelder. XXII + 663 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 11.75. – Für die chemische Industrie und jedes präparative Laboratorium ist die katalytische Hydrierung eine sehr wichtige Operation. Es ist deshalb erstaunlich, daß über diese häu-

fig ausgeführte Reaktion in den vergangenen zehn Jahren wenig einschlägige Bücher erschienen sind (z. B. P. N. Rylander, *Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals*, New York 1967, und F. Zymalkowski, *Katalytische Hydrierungen*, Stuttgart 1965), und mit Berechtigung darf deshalb gesagt werden, daß das zu referierende Buch, zum mindesten was die Belange des Laboratoriums anbetrifft, eine Lücke schließt. Der Autor, während mehr als zwanzig Jahren als Spezialist für katalytische Hydrierungen bei Abbott-Laboratories tätig, verfügt offenbar über die nötigen Erfahrungen, um einen sehr guten Überblick der zahlreichen Varianten an Katalysatoren und Reaktionsbedingungen bieten zu können. Als Einleitung dient eine Übersicht der wichtigsten Katalysatoren und Katalysatorgifte. Der Stoff des Hauptteiles des Buches ist unterteilt nach den zu reduzierenden Gruppierungen. Im ersten Abschnitt werden dabei Acetylene und Olefine behandelt, wobei auch auf deren spezifische Absättigung in Gegenwart anderer reduzierbarer Gruppen eingegangen wird. Von der Reduktion funktioneller Gruppen werden die verschiedenen Methoden der Hydrierung der Nitro-, Nitroso-, Azo- und Azoxygruppe, der Nitrile, Oxime, Aldehyde, Ketone und Imine besprochen. Die reduktive Aminierung und Acetylierung sind Gegenstand weiterer Kapitel. In den folgenden Abschnitten werden die Hydrogenolyse von O- und N-Benzylgruppen sowie die reduktive Eliminierung von Halogenatomen besprochen. Das Buch schließt mit Beschreibungen der Hydrierung von Carbo- und heterozyklischen Aromaten sowie von schwefelhaltigen Verbindungen (Sulfiden und Mercaptanen). O. Schindler

Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis. Edited by F. D. Snell and L. S. Ettre. Vol. 12: *Dyes to Flour*. XIV + 618 pages. Edition Wiley-Interscience, New York/London 1971. Relié £ 21.25. Prix de souscription: £ 15.50. – Ce 12^e volume va des matières tinctoriales (Dyes) à la farine (Flour). Les principaux chapitres en sont: l'EDTA et les composés similaires, les œufs et produits dérivés, les élastomères, l'email, les composés époxy, les huiles essentielles, les éthers, les polymères de l'éthylène et du propylène, l'euproprium, les explosifs, les graisses et huiles, les ferrites, films et photographie. – A titre d'exemple, examinons ce dernier chapitre qui compte 58 pages et qui comprend l'étude analytique des films et entre autres, les sels inorganiques et la gélatine, les substances additives, le film et le papier photographique. Une 2^e partie traite de l'examen de la couche et du support, de la détermination des propriétés physiques et de l'étude des propriétés des films en ce qui concerne la sensibilité, le contraste, la résolution, etc. – Il est intéressant de constater que les méthodes les plus variées sont mises en œuvre. La polarographie permet de doser Cu et Pb dans du nitrate d'argent, le bromate et l'iodure dans le bromure d'ammonium; la spectrophotométrie pour les sulfures, les aldéhydes, les nitriles et le SO₂ dans la gélatine, la méthode gazométrique catalytique et la luminescence pour doser H₂O₂; les traces de zinc sont déterminées par absorption atomique. – Au début de ce volume, nous trouvons, comme dans tous les autres, une table assez complète des symboles utilisés suivie des préfixes donnant l'ordre de grandeur. Pourquoi alors, après avoir donné A ampère, donner encore mA alors que μA et pA ... n'y sont pas. Même observation pour les g et mg, les l et ml,... Cette remarque ne diminue en rien la valeur de cet ouvrage, dont les diverses matières ont été traitées par des chimistes des plus grandes industries mondiales. D. Monnier

Die Zelle. Struktur und Funktion. Herausgegeben von H. Metzner. 2., neubearbeitete und erweiterte Auflage. X + 534 Seiten. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1971. Gebunden DM 84,-. – Diese Sammlung von Übersich-

ten über Teilgebiete der Zellforschung ist vor vier Jahren erstmals erschienen und liegt nun in der 2. Auflage vor. Wenn man berücksichtigt, daß bereits ein reichhaltiges Angebot an zellbiologischen Texten angelsächsischer Herkunft besteht, so darf man wohl ableiten, daß der vorliegende Band dem Bedürfnis nach einer deutschsprachigen Informationsquelle über die Fortschritte der Zellforschung offenbar in hohem Maße gerecht wird. – Die 2. Auflage ist um einen Beitrag über Zellteilung erweitert worden. Die übrigen Beiträge wurden dem neuen Stand des Wissens angepaßt, wobei Literatur teilweise noch bis 1970 berücksichtigt wurde. Im Mittelpunkt der Betrachtungen steht die Zelle der Eukaryonten pflanzlicher oder tierischer Herkunft. Im ersten Abschnitt werden die ultrastrukturelle und die molekulare Organisation der Zelle sowie die Erscheinungen der Zellteilung, Differenzierung und Gewebebildung unter folgenden Themen behandelt: Mikromorphologie (P. Sitte) – Zellteilung (H. Ninnemann) – Mechanismen der Zelldifferenzierung (U. Clever) – Differenzierte Zelltypen im Pflanzenreich (H. Ziegler) bzw. im Tierreich (M. Watzka) – Dissoziation und Aggregation von Zellen (R. Garber). Der zweite Abschnitt befaßt sich mit der biochemischen Organisation unter Einschluß der Stoffwechselprozesse und vermittelt eine Übersicht über die physikalisch-chemischen Grundlagen der elementaren Zellfunktionen; diese Probleme werden in den folgenden Beiträgen behandelt: Biochemie der Zelle (A. Holldorf und E. Förster) – Reaktionsräume des Zellstoffwechsels (V. Moses) – Energetik der Zelle (H. Metzner) – Elektrische Potentiale (C. N. Ling) – Stofftransport durch Membranen (K. Mengel) – Motilität des Plasmas (N. Kamiya). Den Abschluß bilden zwei Beiträge über Prokaryonten, in denen die molekulare und ultrastrukturelle Organisation von Bakterien und Blaualgen sowie die «Kernstrukturen» der Bakterien in umfassender Weise dargestellt werden. – Obwohl in den einzelnen Beiträgen das Gewicht je nach Arbeitsgebiet des Autors zugunsten der pflanzlichen oder der tierischen Zelle verschoben sein kann, so vermitteln sie in ihrer Gesamtheit doch ein recht vollständiges Bild vom Stand der modernen Zellforschung. Ausführliche Literaturangaben erleichtern den Zugang zu den Originalarbeiten. – Hervorzuheben ist die vorzügliche Ausstattung des Bandes mit instruktiven Abbildungen, die den Text neben den zahlreichen Tabellen wirksam unterstützen. Bei einer Neuauflage wäre es erwünscht, bei einigen Abbildungen (z. B. Beitrag Clever) ausführlichere Legenden zu finden. Ferner sollte auf S. 221 das Formelbild der Struktureinheit von Hyaluronsäure korrigiert werden. Im Stichwortverzeichnis fehlt ein Hinweis auf die «Riesenchromosomen», obwohl diese für die Zellforschung sehr wichtigen Strukturen im Text doch eingehend behandelt werden. – Alle, die an den faszinierenden Fortschritten der Zellforschung teilhaben möchten, werden mit Vorteil zu diesem Band greifen, da er auf knappem Raum sehr viel neue Information bietet. Es besteht daher kein Zweifel, daß auch die 2. Auflage eine weite Verbreitung finden wird, obwohl der Preis offenbar ohne Rücksicht auf die beschränkten Möglichkeiten der Studentenbörse angesetzt wurde. R. Weber

Cell membrane transport. Von A. Kotyk und K. Janacek. 498 Seiten. Plenum Press, New York 1970. Gebunden \$ 25.00. – Die biologische Membran kann trotz stetig sich intensivierender Forschung mit dem Modeausdruck des «unbekannten Wesens» bezeichnet werden: Über die molekulare Struktur bestehen heute nämlich erst Modellvorstellungen, die funktionellen Eigenschaften dagegen sind viel besser charakterisiert. – Das Buch von A. Kotyk und K. Janacek stellt sich zur Aufgabe, einen der wichtigsten Aspekte der Membranfunktion, den Stofftransport, unter allgemeinen theoretischen und speziellen Gesichtspunkten darzustellen:

Einerseits werden die physikalisch-chemischen Grundlagen des Stofftransportes gegeben, die verschiedenen Transportmodelle (Carrier-Hypothesen) erläutert, dann methodologische Probleme erörtert und in einem speziellen Teil die komparativen Aspekte an den verschiedenen biologischen Membranen beschrieben. – Der formale Aufbau des Buches ist von eindrucklicher Klarheit und Prägnanz. Auch der mathematisch wenig geschulte Leser kann sich über die Wichtigkeit der zahlreichen in Formeln dargestellten Gesetze und Hypothesen leicht ein Bild machen. In dieser Beziehung kann das Buch den Ansprüchen des in diesem Gebiet routinierten Forschers genügen, aber auch der Neuling findet hier ein gut lesbares Werk, das im übrigen in gewissen Kapiteln geradezu für ihn konzipiert scheint. – Entsprechend dem heutigen Stand des Wissens sind die Transportphänomene wie folgt eingestellt: allgemeine Diffusionsgesetze von ungeladenen Substanzen und Ionen; passiver Membrantransport (einfache Diffusion und «mediated» bzw. «facilitated» Diffusion) von Nichtelektrolyten; Transport von Ionen und Wasser (wobei dem aktuellen Problem der «unstirred layers» ausführlich Rechnung getragen wird); die Bedeutung der phänomenologischen Koeffizienten (ω , σ und L_p), welche eine Membran vollständig charakterisieren, wird dargelegt, ohne jedoch die in der Literatur angeführten Meßergebnisse tabellarisch festzuhalten; im weiteren finden sich Kapitel über aktiven Transport, Tracer-Kinetik mit eingehender Kompartimentsanalyse und der Vollständigkeit halber Sorptionstheorie, Pino- und Phagocytose. – Ein kurzes Kapitel ist den molekularen Transporttheorien gewidmet, insbesondere den Carrier-Funktions-Mechanismen; der Autor geht auch auf die bis heute noch spärlichen erfolgreichen Isolierungen von vermutlichen Transportproteinen ein. – Sehr nützlich ist die Übersicht über die in der Transportkinetik geläufigen Methoden; auch hier füllt der Autor eine empfindliche Lücke. – Im speziellen Teil werden folgende Membranen kurz besprochen: Bakterien, Pilze und Hefen, Algen und höhere Pflanzen, Erythrocyten, Muskel, Nerven, Epithelien von Lurchen, Dünndarm, Nierentubuli, Mitochondrien und Tumorzellen. – Eine Bibliographie von über 1000 Einzelreferenzen beschließt das Buch, das übrigens folgende Widmung trägt: «To students of flow across barriers—not only biological.» E. Berger

Einführung in die Lumineszenz. Von F. Fischer, H. E. Gumlich, E. Krautz, H. Lange, N. Riehl, A. Scharmann, A. Schmilgen und H. Vogel. Herausgeber: N. Riehl. Thiemig-Taschenbuch, Band 35. XVI + 352 Seiten. Verlag Thiemig, München 1971. Kartoniert DM 28.–. – Das Phänomen Lumineszenz reicht von Problemen der Struktur und Energieübertragung in Festkörpern bis zu der Lichtemission bei biochemischen Reaktionen (Glühwürmer!) und in den höheren Schichten der Atmosphäre (Nordlicht) – bezüglich der praktischen Verwendung vom Fernsehschirm (schwarzweiß und farbig) bis zu den «Weißmachern» der Waschmittelindustrie. Eine knapp gefaßte, übersichtliche und alle wesentlichen Grundtatsachen berücksichtigende Einführung in das Lumineszenzgebiet, die dem Nichtfachmann einen guten Überblick, aber auch dem Fachmann eine Fülle von detaillierten Informationen liefert, fehlte bisher im deutschsprachigen Schrifttum. Dem vorliegenden Buch ist es weitgehend gelungen, diese Lücke zu schließen. Wegen der Ausdehnung des Gebietes sind die einzelnen Kapitel von verschiedenen Fachleuten verfaßt worden: der Herausgeber hat es verstanden, die in solchen Fällen oft beobachteten Überschneidungen und Wiederholungen weitgehend zu vermeiden. Nach einer Einleitung, in der die Lumineszenz gegenüber anderen Lichtemissionserscheinungen abgegrenzt, die verschiedenen Typen der Lumineszenzprozesse dargestellt sowie Modelle lumineszenzfähiger Systeme und die verschiedenen

Energiequellen der Lumineszenzerregung beschrieben werden, befassen sich die folgenden Kapitel vorwiegend mit Kristallphosphoren (ZnS-Gruppe, Sauerstoff- und Seltene-Erd-Phosphore, Halogenid-Phosphore), wobei jeweils Herstellung, Emissionsmechanismus, Emissionsspektren und technische Anwendung recht ausführlich behandelt werden. Es folgen zwei Kapitel über Thermolumineszenz und Elektrolumineszenz. Den Abschluß bildet die Behandlung der physikalischen Grundlagen und der Anwendung der Lumineszenz organischer Stoffe: die gegenüber den hauptsächlich in dem Buch behandelten anorganischen Festkörperlumineszenzen bei organischen Molekülen zu berücksichtigenden Besonderheiten werden knapp und klar herausgearbeitet. – Lumineszenz in der Gasphase sowie Chemilumineszenz und Biolumineszenz werden nicht oder nur ganz am Rande behandelt, was von den Arbeitsgebieten der Autoren und wohl auch von der Konzeption des Buches her verständlich ist. Allen, die sich umfassend besonders über Festkörperlumineszenz-Erscheinungen orientieren wollen, kann das Buch sehr empfohlen werden. K. D. Gundermann

Weitere eingegangene Bücher

- Makromoleküle.* Struktur, Eigenschaften, Synthesen, Stoffe. Von H.-G. Elias. XXX + 856 Seiten. Verlag Hüthig & Wepf, Basel/Heidelberg 1971. Gebunden sFr. 93.–.
- Spectroscopie atomique et moléculaire.* Von P. Barchewitz. 306 Seiten. Verlag Masson, Paris 1971. Broschiert 80 F.
- Organic Peroxides, Vol. 2.* Herausgegeben von D. Swern. X + 963 Seiten. Verlag Wiley/Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 19.00.
- Festkörperreaktionen.* Von H. Schmalzried. XII + 198 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1971. Gebunden DM 44.–.
- Color and Symmetry.* Von A. L. Loeb. XIV + 179 Seiten. Verlag Wiley/Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 7.00.
- An Introduction to Corrosion and Protection of Metals.* Von G. Wranglén. 287 Seiten. Verlag Institut för Metallskydd, Fack 100 41, Stockholm.
- Applications of Infrared Spectroscopy in Biochemistry, Biology, and Medicine.* Von F. S. Parker. XIV + 601 Seiten. Plenum Press, New York 1971. Gebunden \$ 28.00.
- Modern Methods of Geochemical Analysis.* Herausgegeben von R. E. Wainerdi und E. A. Uken. XVIII + 397 Seiten. Plenum Press, New York/London. Gebunden \$ 25.20.
- Organosilicon Derivatives of Phosphorus and Sulfur.* Von S. N. Borisov, M. G. Voronkov und E. Ya. Lukevits. XIV + 343 Seiten. Plenum Press, New York/London 1971. Gebunden \$ 28.–.
- Polymer Networks.* Structural and Mechanical Properties. Proceedings of the ACS Symposium on Highly Cross-Linked Polymer Networks, held in Chicago, Illinois, September 1970. Herausgegeben von A. J. Chomppf und S. Newman. XIV + 493 Seiten. Plenum Press, New York/London 1971. Gebunden \$ 30.80.
- Flame Spectroscopy.* Atlas of Spectral Lines. Von M. L. Parson und P. M. McElfresh. VI + 96 Seiten. IFI/Plenum, New York/Washington/London 1971. Gebunden \$ 12.88.
- Transfer Coefficients in Electrochemical Kinetics.* Von J. P. Brenet und K. Traore. IV + 158 Seiten. Academic Press, London/New York 1971. Gebunden £ 3.50.
- Progress in Molecular and Subcellular Biology, Vol. 2.* Proceedings of the Research Symposium on Complexes of Biologically Active Substances with Nucleic Acids and their Modes of Action. Held at Washington, March 1970. Herausgegeben von F. E. Hahn, T. T. Puck, G. F. Springer, W. Szybalski und K. Wallenfels. IX + 400 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1971. Gebunden DM 72.–.

Forschung Wissenschaft

Die Anwendung von Digitalrechnern zur Steuerung und Datenverarbeitung im spektroskopischen Laboratorium*

Von RICHARD R. ERNST

Laboratorium für physikalische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Summary

A survey is given over the different possibilities and needs for computer applications in chemical spectroscopy. Four different phases in the spectroscopic data gathering process are distinguished: (1) the spectroscopic experiment, (2) data transformation and filtering procedure, (3) the data reduction process and (4) the data interpretation. It is shown that in all four phases computers may enhance performance and efficiency. Particularly, FOURIER transform techniques which depend on the availability of digital computers have opened new dimensions to spectroscopy.

Einleitung

Die Automatisierung analytischer Methoden durch Einsatz von Digitalrechnern hat einen wesentlichen Anteil an der gegenwärtigen Entwicklung der chemischen Instrumentation. Es gibt wohl kaum eine Methode, deren Automatisierung mittels Digitalrechnern nicht versucht worden wäre. Gegenüber der direkten Automatisierung von Geräten mittels Regel- und Kontrollmechanismen hat der Einsatz von Digitalrechnern den Vorteil der Universalität und Anpassungsfähigkeit, so daß der Aufwand an Entwicklungsarbeit geringer ist und das System leichter zukünftigen Entwicklungen angepaßt werden kann. Dies ist von besonderer Bedeutung in der chemischen Spektroskopie, die sich durch komplizierte Versuchsabläufe und durch große anfallende Datenmengen auszeichnet. Es ist heute offensichtlich, daß eine zukünftige Entwicklung spektroskopischer Methoden unumgänglich auf die Anwendung von Digitalrechnern angewiesen ist.

Es sollen hier nicht so sehr die spezifischen Anwendungen, noch die Details der Instrumentation, wie etwa das Interfacing, im Vordergrund stehen, sondern es soll versucht werden, einen Überblick über die Mannigfaltigkeit der prinzipiellen Einsatzmöglichkeiten von Digitalrechnern in der spektroskopischen Anwendung zu geben. Es werden vorwiegend Beispiele aus dem Gebiet der magnetischen Resonanz angeführt, ohne daß jedoch die generellen Methoden auf diese Anwendung beschränkt wären.

Die spektroskopische Datengewinnung gliedert sich in verschiedene Phasen. In einer gewissen Willkür kann man vier aufeinanderfolgende Prozesse unterscheiden, wie sie in Abb.1 dargestellt sind:

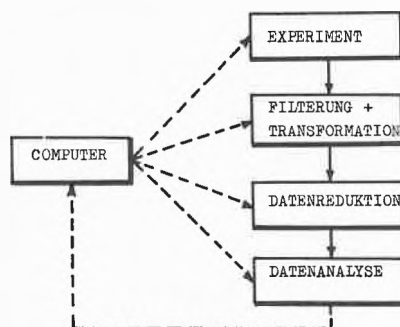


Abb.1. Die vier Stufen der spektroskopischen Datengewinnung

1. Das spektroskopische Experiment erzeugt eine Zeitfunktion, die die gewünschte Information beinhalten soll. Das Experiment kann entweder von Hand oder mittels Digitalrechner gesteuert werden. Es stellt sich hier die Frage nach dem optimalen Experiment zur Gewinnung der maximal möglichen Information in einer gegebenen Meßzeit. Es zeigt sich hier, daß Digitalrechner ganz neue Möglichkeiten eröffnen.

Die weiteren drei Stufen bilden zusammen die Datenverarbeitung und bezwecken die optimale Extraktion der Information:

2. *Lineare Filterungs- und Transformationsprozesse* bringen die originale Zeitfunktion in eine für die weitere Verarbeitung optimale Form. Das Ziel kann hier die Minimalisierung des instrumentellen Rauschens zur Verbesserung der Empfindlichkeit, die künstliche Erhöhung der Auflösung oder die Elimination instrumenteller Verzerrung sein. Weiter wichtige Transformationsprozesse sind die Fourier-Transformation und die Hilbert-Transformation.
3. *Die Datenreduktion* hat die Aufgabe, die relevante Information der Zeitfunktion in numerischer Form zu entnehmen. Sie kann entweder, nach geeigneter Transformation, manuell mit Maßstab und Zirkel oder automatisiert mittels Approximationsverfahren durchgeführt werden.

* Vorgetragen am 3. Schweizerischen Treffen für Chemie (110. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieurwesen) am 15. September 1971 anlässlich der 5. Internationalen Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie (ILMAC) in Basel.

4. Die Dateninterpretation versucht schließlich, die numerische Information mit dem Molekülbau in Verbindung zu bringen und beinhaltet die eigentlich schöpferische Tätigkeit bei der spektroskopischen Datenverarbeitung. Auch hier kann der Digitalrechner, wenigstens in vorbereitenden Stufen, mit Erfolg eingesetzt werden.

Das spektroskopische Experiment

Die Aufgabe der Spektroskopie ist die Charakterisierung von Systemen, meist von molekularen Systemen, auf Grund ihrer frequenzspezifischen Absorptionseigenschaften, mit dem Ziel der Identifizierung und Strukturklärung von Molekülen. Das direkte spektroskopische Verfahren mißt die Absorption einer monochromatischen Strahlung und trägt diese als Funktion der Wellenlänge auf, wobei das Spektrum erhalten wird, das die gesuchte Information in Form von wohlseparierten oder von überlappenden Resonanzlinien enthält (Abb.2).

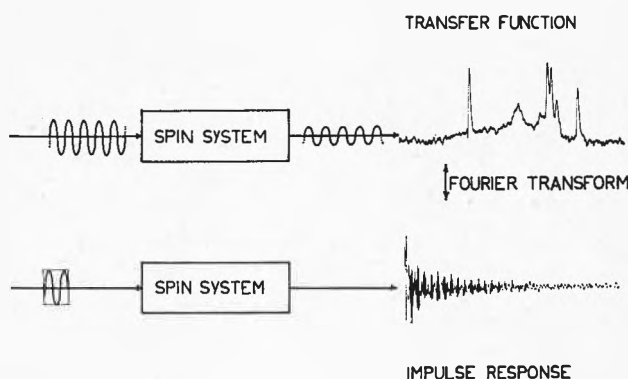


Abb.2. Zwei Möglichkeiten des spektroskopischen Experimentes: a) Direkte Bestimmung der Transferfunktion. b) Messung der Impulsresponse. Die beiden Funktionen bilden ein Fourier-Transformationspaar

Das Spektrum $S(\omega)$ in seiner komplexen Form,

$$S(\omega) = A(\omega) + iD(\omega),$$

stellt nichts anderes als die Transferfunktion oder Frequenzresponse des untersuchten Systems dar. Dabei ist $A(\omega)$ das Absorptionsspektrum, das die mit der Erregung in Phase stehende Komponente darstellt, während das Dispersionsspektrum $D(\omega)$ die zur Erregung 90° außer Phase stehende Komponente mißt. In manchen spektroskopischen Experimenten wird das Absolutquadrat von $S(\omega)$ gemessen, so etwa in den üblichen Verfahren der optischen Spektroskopie.

Anstelle der monochromatischen Erregung kann auch eine impulsartige Erregung gewählt werden, um das System zu stören. Dies führt zur sogenannten Impulsresponse $s(t)$ (Abb.2). Ein wohl bekanntes Theorem¹ sagt aus, daß für lineare, zeitunabhängige Systeme Impulsresponse und Transferfunktion Fourier-Transformierte voneinander sind:

$$S(\omega) = \int_0^\infty s(t) e^{-i\omega t} dt.$$

Beide Experimente liefern somit dieselbe Information, wobei aber das Spektrum diese in viel evidenterer Form darstellt. Wird somit die Impulsresponse gemessen, so muß schließlich mittels einer numerischen Fourier-Transformation das Spektrum berechnet werden.

Es stellt sich nun die Frage nach dem Sinn dieses indirekten spektroskopischen Verfahrens durch Messung der Impulsresponse. Dies ist hauptsächlich eine Frage der Empfindlichkeit, also des Verhältnisses von Signalstärke zur Rauschspannung des Instrumentes. Der Wunsch zur Untersuchung kleinerer Substanzmengen tritt in der chemischen Analytik immer wieder auf, wobei die Grenze gegeben ist durch die endliche Empfindlichkeit der zur Verfügung stehenden Geräte.

Die Empfindlichkeit wird üblicherweise durch das Signal-zu-Rausch-Verhältnis gemessen, das folgendermaßen definiert ist:

$$S/N = \frac{\text{Signal-Spitzenspannung}}{\text{Streuung der Rauschspannung}}.$$

Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis läßt sich mittels linearer Transformationsprozesse optimieren, wobei das optimale, sogenannte angepaßte Filter eine Empfindlichkeit von^{2,3}

$$(S/N)_{\text{opt}} = \left\{ \frac{\text{totale Signalenergie}}{\text{Rauschleistung pro Bandbreite}} \right\}^{1/2}$$

erzeugt.

Bei gegebenem Instrument ist die Rauschleistung pro Bandbreite fixiert und die Empfindlichkeit somit bestimmt durch die totale Signalenergie, die nun maximiert werden soll.

Die einfachste Möglichkeit zur Erhöhung der Signalenergie ist die Verringerung der Sweep-Geschwindigkeit. Damit wächst die Signalenergie proportional zur gesamten Meßzeit, und die Empfindlichkeit steigt proportional zur Quadratwurzel der Meßzeit an. Eine obere Schranke ist im allgemeinen gesetzt durch instrumentelle Instabilitäten, die eine Verlängerung der Meßzeit unprofitabel machen.

Die Einführung von Digitalrechnern hat die Methode der Signalmittelung (Time-Averaging) ermöglicht, die auf der Addition von zahlreichen Durchgängen durch dasselbe Spektrum beruht^{4,5}. Dabei steigt die Signalspannung linear, während das Rauschen nur mit der Quadratwurzel der Zahl der Durchgänge anwächst. Wiederum ist die Empfindlichkeit proportional zur Quadratwurzel der Zeit. Die Empfindlichkeitssteigerung geht somit auf Kosten einer wesentlich längeren Meßzeit (Abb.3).

Als ein für die Spektroskopie sehr fruchtbares Konzept erwies sich das Konzept des Multikanal-Spektrometers (Abb. 4). Anstatt das Spektrum mittels einer monochromatischen Erregung punktweise abzutasten,

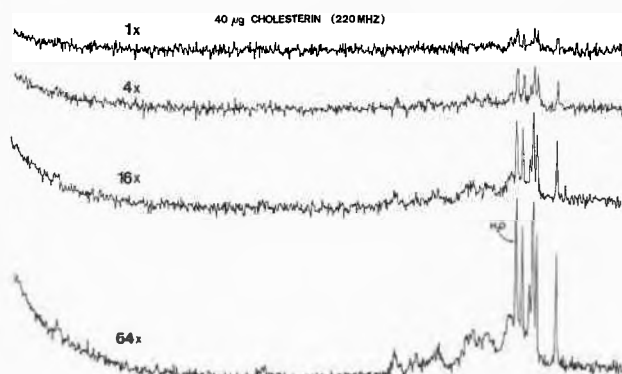


Abb. 3. Ein Beispiel für den Signalmittelungsprozeß zur Erhöhung der Empfindlichkeit. 220-MHz-Protonenresonanzspektrum von 40 µg Cholesterin in 0,5 cm³ Tetrachlorkohlenstoff und 0,01 cm³ Benzol zur Feldfrequenzstabilisierung. Die vier Spektren geben die Summe von 1, 4, 16 bzw. 64 Durchgängen in je 250 Sekunden

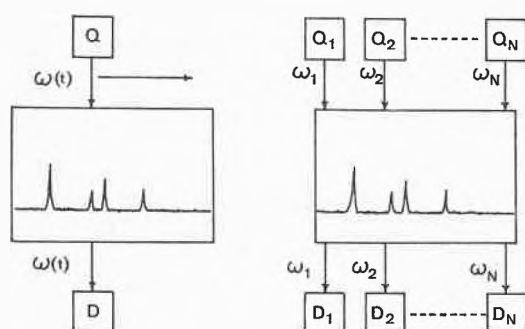


Abb. 4. Vergleich von Einkanal- und Multikanalspektrometer zur Erhöhung des Informationsflusses oder zur Reduktion der Versuchszeit durch parallele Datengewinnung

ist es ökonomischer, das ganze Spektrum simultan zu registrieren. Dies kann mittels eines Multikanal-Spektrometers durchgeführt werden, wobei für jeden relevanten Punkt eines Spektrums (d. h. für jedes sogenannte spektrale Element) eine monochromatische Strahlungsquelle und ein entsprechender Detektor zur Verfügung stehen muß. Der Empfindlichkeitsgewinn bei konstanter Meßzeit gegenüber einer Sweep-Methode ist dabei gegeben durch die Quadratwurzel der Anzahl spektraler Elemente. Diese Methode eignet sich somit hauptsächlich für hochaufgelöste Spektren mit einer großen Anzahl von spektralen Elementen.

Eine direkte Realisierung des Multikanalkonzepts ist wohl kaum möglich. Doch zeigten sich verschiedene, mehr indirekte Möglichkeiten der praktischen Verwirklichung. Diese sind jedoch stark an die spezifischen Eigenschaften der betreffenden Spektroskopie gebunden. Es sollen im folgenden einige praktisch wichtige Realisierungen aufgezeigt werden.

Die einfachste Möglichkeit bietet die optische Spektroskopie mit Photoplatten-Registrierung. Hier wird die Probe mit weißem Licht bestrahlt. Das durchtretende Licht wird durch ein dispersives Element (Prisma oder Strichgitter) in seine spektralen Bestandteile zerlegt und die einzelnen Wellenlängen örtlich separiert auf eine

Photoplatte fokussiert. Damit wird also die gesamte Strahlungsleistung ausgenutzt im Gegensatz zu spektralen Sweep-Methoden, wo die meiste Energie im frequenzselektiven Element eliminiert wird. Eine ähnliche Möglichkeit bietet auch die Massenspektroskopie, wo dispersive Elemente durch Kombination von magnetischen und elektrischen Feldern realisiert werden können. Doch hat die Verwendung von Photoplatten verschiedene Nachteile. Insbesondere ist eine weitere digitale Datenverarbeitung nur nach einer umständlichen Verarbeitung der Photoplatte möglich. Überdies lassen sich Linienintensitäten meist nicht genügend genau messen.

Besonders in der magnetischen Resonanz läßt sich das Multikanalspektrometer durch Messung der eingangs erwähnten Impulsresponse realisieren^{3,6}. Das System wird durch eine repetitive Folge von sehr kurzen Pulsen erregt (Abb. 5). Nach jedem Puls erfolgt eine identische Impulsresponse. Die verschiedenen Responsefunktionen werden kohärent addiert und einer Fourier-Transformation unterworfen, um das gewünschte Spektrum zu erhalten. Dies führt somit zur Fourier-Spektroskopie. Durch die Folge kurzer Pulse wird das gesamte Spektrum gleichmäßig erregt, wie aus dem Spektrum der Pulssequenz selbst ersichtlich ist (Abb. 5). In der Impuls-

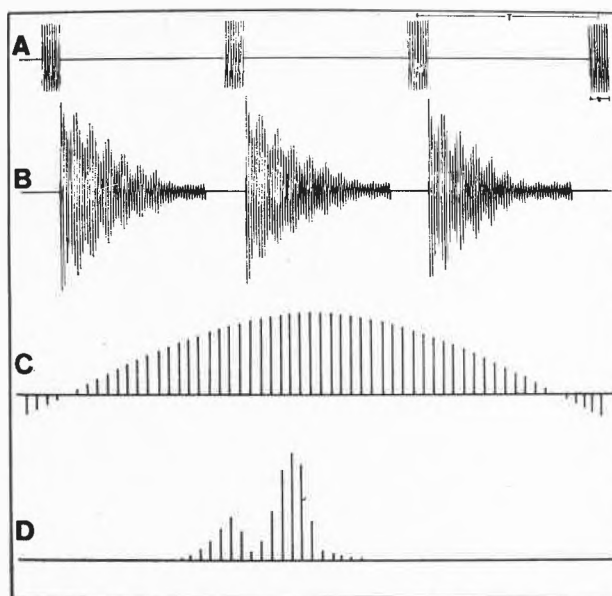


Abb. 5. Schematische Darstellung eines repetitiven Pulsexperimentes zur Realisierung eines Multikanalspektrometers: A) Erregende periodische Pulsfolge. B) Periodische Impulsresponse des zu untersuchenden Systems. C) Fourier-Spektrum der Pulsfolge A. D) Fourier-Spektrum der Impulsresponse B

¹ R. M. BRACEWELL, *The Fourier Transform and its Applications*, McGraw-Hill, New York 1965.

² S. GOLDMAN, *Information Theory*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 1953.

³ R. R. ERNST, *Advances in Magnetic Resonance* 2 (1966) 1.

⁴ M. P. KLEIN und G. W. BARTON, *Rev. Sci. Instr.* 34 (1963) 754.

⁵ R. R. ERNST, *Rev. Sci. Instr.* 36 (1965) 1689.

⁶ R. R. ERNST und W. A. ANDERSON, *Rev. Sci. Instr.* 37 (1966) 93.

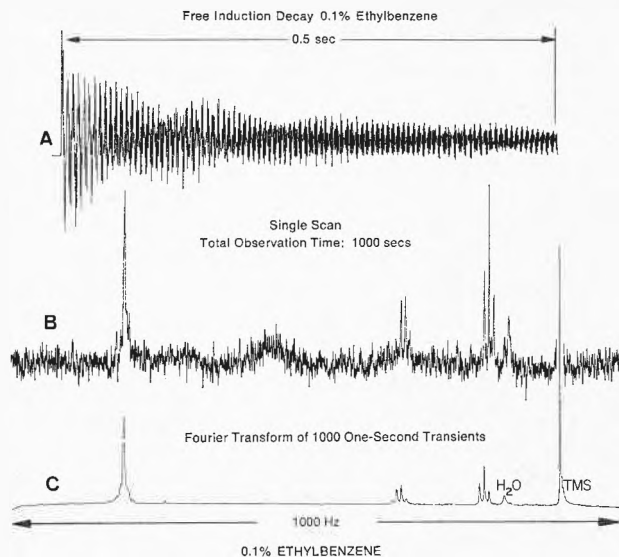


Abb. 6. Vergleich von konventionellem und Fourier-Experiment in der magnetischen Kernresonanz: A) Summe von 1000 Impulsresponse-Signalen von 0,1% Äthylbenzollösung, gemessen auf Varian-HA-100-Spektrometer. B) Konventionelles Experiment, durchgeführt in 1000 Sekunden. C) Fourier-Transformierte von A mit einer Empfindlichkeitsverbesserung von etwa 10 gegenüber dem Spektrum B (Varian-Datenblatt FT-100)

response sind dann nur noch die Resonanzfrequenzen der untersuchten Probe vorhanden. Wiederum ist der Empfindlichkeitsgewinn gegeben durch die Quadratwurzel der Zahl der spektralen Elemente.

In der hochauflösenden Kernresonanzspektroskopie ergibt sich damit ein Empfindlichkeitsgewinn von 10 bis 20 in einer fixierten Meßzeit. Ein Vergleich eines Fourier-Spektrums mit einem konventionellen Spektrum derselben Probe mit derselben Meßzeit ist in Abb. 6 gegeben.

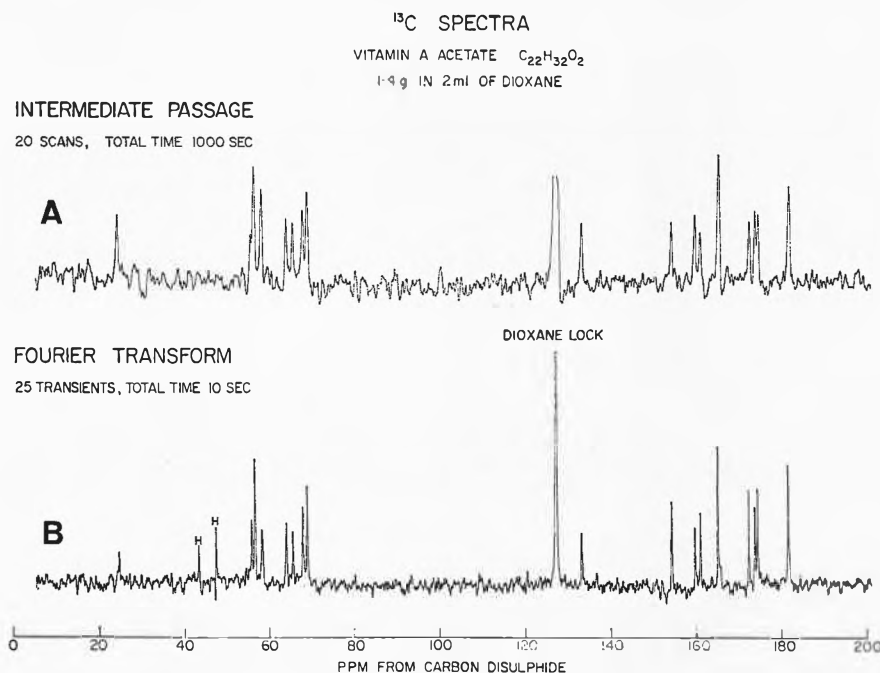


Abb. 8. Vergleich von zwei Kohlenstoff-13-Spektren von Vitamin-A-Acetat: A) Rascher Durchgang mit Signalmittelung in 1000 Sekunden. B) Fourier-Spektrum in total 10 Sekunden. Hier wurde somit ein 100facher Zeitgewinn ohne Empfindlichkeitsverlust realisiert (Varian Associates, Palo Alto, Calif., U.S.A.)

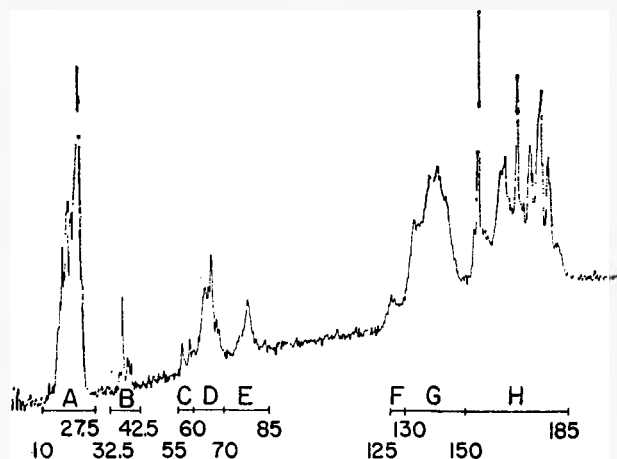


Abb. 7. Kohlenstoff-13-Fourier-Spektrum einer 0,02-molaren Lösung von Ribonuklease. 65 000 Impulsresponse-Signale wurden in 10 Stunden aufsummiert⁷

Von ganz besonderer Bedeutung ist die Fourier-Spektroskopie in der Kohlenstoff-13-Resonanz geworden, wo ohne diesen Empfindlichkeitsgewinn die Untersuchung chemisch interessanter Verbindungen praktisch unmöglich wäre. Erst damit wurde die Behandlung biochemischer Probleme mit C-13-Kernresonanz möglich, wie ein Fourier-C-13-Spektrum von Ribonuklease zeigen soll⁷ (Abb. 7). Gleichzeitig läßt sich mit Fourier-Spektroskopie auch die Versuchszeit drastisch verkürzen (Abb. 8), was bei der Untersuchung von zeitabhängigen Phänomenen von Bedeutung ist.

Für die Realisierung der Fourier-Spektroskopie ist ein Digitalrechner notwendig. Vorteilhaft wird er nicht nur zur Datenverarbeitung, sondern auch zur Instrumentensteuerung benutzt. Abb. 9 zeigt einen möglichen Ver-

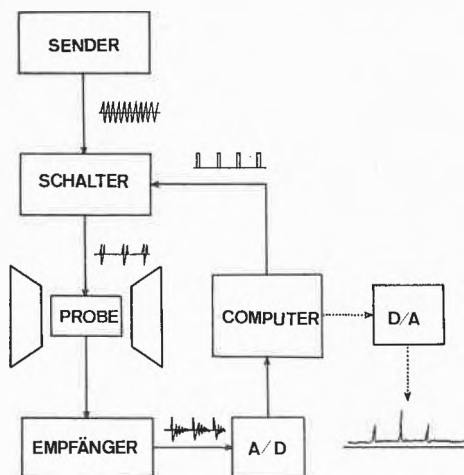


Abb. 9. Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus eines Kernresonanz-Fourier-Experimentes

suchsaufbau, wo der Rechner die Pulsfolge erzeugt, die dann auf einen Hochfrequenzträger aufmoduliert wird. Die Impulsresponse wird digitalisiert und im Rechner kohärent aufaddiert. Nach der Fourier-Transformation wird das Spektrum über einen Digital-zu-Analog-Wandler einem Schreiber zugeführt.

In der optischen Spektroskopie kann die Impulsresponse nicht direkt registriert werden, denn die Zerfallszeit des Signals ist umgekehrt proportional zur Linienbreite, so daß die optischen Zerfallszeiten äußerst kurz sind (eine Linienbreite von $0,3 \text{ cm}^{-1}$ entspräche einer Zerfallszeit von $0,1 \text{ nsec}$). Besonders im fernen Infrarot hat sich eine interferometrische Methode als Realisation eines Multikanalspektrometers als nützlich erwiesen⁸⁻¹⁰. Wiederum wird die Probe mit weißem Licht gestrahlt. Als breitbandigen Detektor wird jedoch ein Michelson-Interferometer benützt (Abb. 10). Das Licht wird mittels eines halbdurchlässigen Spiegels in zwei Strahlen getrennt, die an je einem Spiegel reflektiert werden und schließlich auf denselben Detektor fokussiert werden. Der eine Spiegel wird nun langsam vorwärts getrieben. Dabei tritt eine Interferenz der beiden Strahlen auf, die je nach Weglängeunterschied additiv oder subtraktiv sein kann. Effektiv wird damit jede einfallende Frequenz mit ihrer eigenen Wellenlänge amplitudenmoduliert. Am

Ausgang des Detektors tritt nun eine Superposition der verschiedenen Modulationsfrequenzen auf, und es ist leicht zu zeigen, daß dieses Signal ein getreues Abbild der Impulsresponse des Systems ist. Nur ist der Zeitmaßstab nun durch die Vortriebsgeschwindigkeit des Spiegels gegeben. Das Interferogramm wird wiederum digitalisiert und einer Fourier-Transformation unterworfen und führt zum gewünschten Spektrum. Ein Beispiel eines fernen Infrarotspektrums von Wasserdampf ist in Abb. 11 gegeben.

Eine Analogie zum interferometrischen Experiment der optischen Spektroskopie bildet die stochastische Resonanz in der magnetischen Resonanz^{11,12}. Hier wird das weiße Licht durch ein Rauschsignal mit weißem Spektrum zur Erregung des Systems ersetzt. So kann beispielsweise eine pseudostochastische binäre Puls-

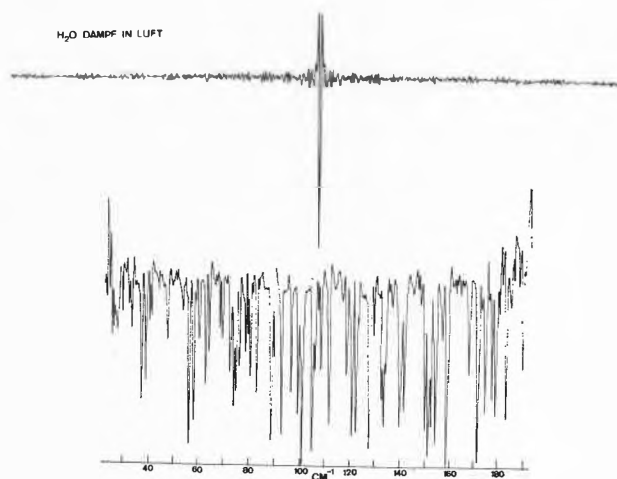


Abb. 11. Infrarot-Interferogramm von Wasserdampf in Luft mit dem durch Fourier-Transformation erhaltenen fernen Infrarotspektrum (Infrarot-Gruppe von Professor GÜNTARD, ETH Zürich)

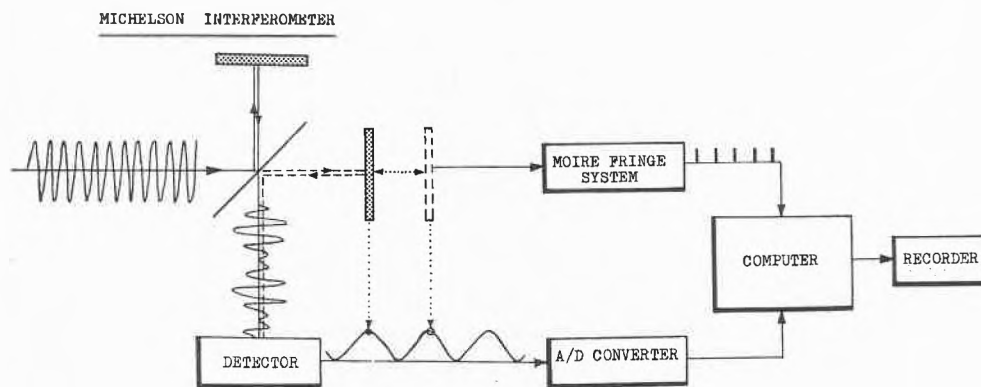


Abb. 10. Schematische Darstellung eines Michelson-Interferometers für Infrarot-Fourier-Spektroskopie. Es ist nur eine Frequenzkomponente der breitbandigen einfallenden Strahlung skizziert

⁷ A. ALLERHAND, D. W. COCHRAN und D. DODDRELL, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 67 (1970) 1093.

⁸ P. B. FELLGETT, Thesis, University of Cambridge, 1951.

⁹ G. A. VANASSE und H. SAKAI, in *Progress in Optics* 6 (1967) 259.

¹⁰ P. L. RICHARDS, in *Spectroscopic Techniques*, Ed. D. H. MARTIN, North Holland Publ., Amsterdam 1967.

¹¹ R. R. ERNST, *J. Magnetic Resonance* 3 (1970) 10.

¹² R. KAISER, *J. Magnetic Resonance* 3 (1970) 28.

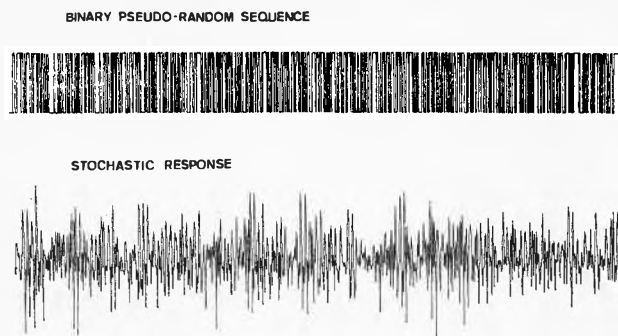


Abb. 12. Die erregende Funktion in einem stochastischen Resonanzexperiment der magnetischen Kernresonanz ist eine binäre pseudo-stochastische Pulssequenz. Die Fluor-Response des Spinsystems von 2,4-Difluortoluol ist ebenfalls eine stochastische Funktion, jedoch mit einem charakteristischen Spektrum¹¹

sequenz verwendet werden (Abb. 12). Die Response ist ebenfalls ein stochastisches Signal, wobei aber nur die Resonanzfrequenzen des untersuchten Systems auftreten können. Es zeigt sich, daß die Kreuzkorrelationsfunktion zwischen Response und erregendem Signal wiederum gleich der Impulsresponse ist und somit zur Berechnung des Spektrums verwendet werden kann (Abb. 13). Der Empfindlichkeitsgewinn ist demjenigen der Puls-Fourier-Spektroskopie identisch.

Wie schon erwähnt, kann die Fourier-Spektroskopie dank der sehr kurzen Versuchszeit – sie ist von der Größenordnung einer typischen Relaxationszeit – zur Verfolgung von zeitabhängigen Phänomenen verwendet werden, so z. B. zur Untersuchung von chemischen Reaktionen oder zur Messung von Relaxationszeiten in der magnetischen Kernresonanz^{13, 14}. Die Relaxationszeiten

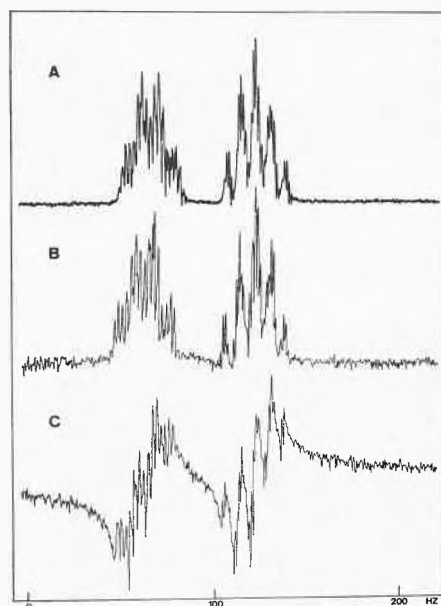


Abb. 13. Fluor-Kernresonanzspektren von 2,4-Difluortoluol: A) Konventionelles Spektrum, aufgenommen in 250 Sekunden. B) Fourier-Spektrum, erhalten durch Analyse der stochastischen Response von Abb. 12 mit einer Meßzeit von 2,5 Sekunden. C) Entsprechendes Dispersionsignal, berechnet ausgehend von derselben stochastischen Response

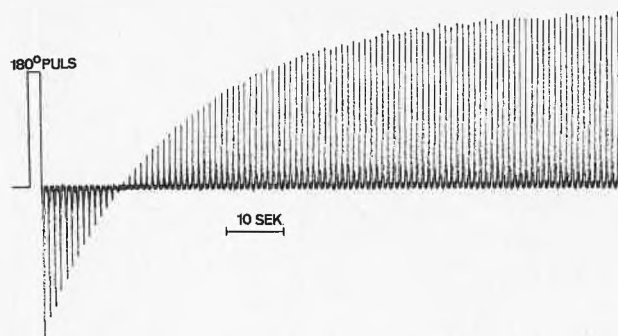


Abb. 14. Konventionelle Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 von Benzol. Nach einer 180° -Inversion des Magnetisierungsvektors wird die Erholung desselben mit repetitiven raschen Durchgängen verfolgt

messen die Zeit, die zur Erholung des Systems nach einer Störung desselben notwendig ist. Beim konventionellen Verfahren zur Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit einer einzelnen Linie wird mittels eines 180° -Pulses die Richtung des Gleichgewichtsmagnetisierungsvektors invertiert. Der Grad der Erholung kann dann mit einem wiederholten raschen Sweep-Experiment erprobt werden (Abb. 14). Für Spektren mit mehreren Linien ist diese Methode ungeeignet. Hier bietet sich die Fourier-Methode an, wo zur Messung von Relaxationszeiten zu verschiedenen Zeiten nach dem ersten 180° -Puls weitere schwächere Pulse angebracht werden, die die Messung der Impulsresponse erlauben und nach Fourier-Trans-

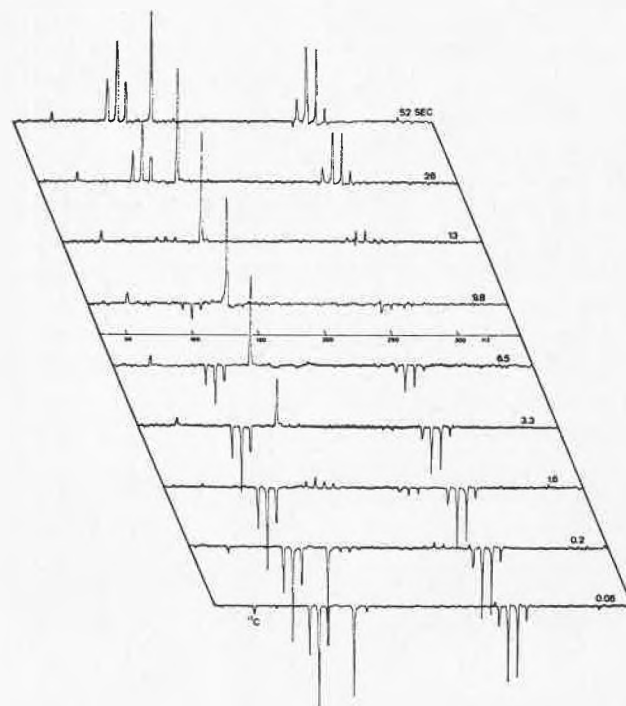


Abb. 15. T_1 -Spektrum von Äthylalkohol. Nach einem anfänglichen 180° -Puls wurden zu verschiedenen Zeiten Impulsresponse-Signale registriert und Fourier-transformiert. Die Spektralfolge zeigt die sukzessive Erholung der verschiedenen Linien mit verschiedenen, charakteristischen Zeitkonstanten. Es handelt sich dabei um ein Fourier-Differenzexperiment (R. R. ERNST, *J. Magnetic Resonance* 4 [1971] 280)

formation spezifische Information über die Erholung jeder einzelnen Linie zum betreffenden Zeitpunkt geben. Das Resultat ist hier eine Folge von Spektren, wie sie in Abb. 15 für Äthylalkohol aufgezeichnet ist. Es zeigt sich, daß die Relaxationszeiten für die Interpretation sehr nützliche Information enthalten. Dies gilt insbesondere für die Kohlenstoff-13-Spektroskopie¹⁵.

Neben Methoden zur Empfindlichkeitserhöhung rufen auch Doppelresonanzexperimente nach Digitalrechnern zur Steuerung von komplizierten Versuchsabläufen. In Doppelresonanzexperimenten wird eine zweite monochromatische oder breitbandige Strahlung benützt, um das System in eine geeignete Form zu bringen, gleichzeitig wird mittels einer schwachen Störung die lineare Response des modifizierten Systems registriert (Abb. 16).

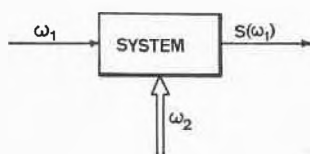


Abb. 16. Prinzipschema eines Doppelresonanzexperimentes

Die Zahl der zu kontrollierenden Parameter erhöht sich in Doppelresonanzexperimenten wesentlich, so daß eine Computersteuerung naheliegend ist. Als Beispiel mag eine Methode zur Messung der Triplet-Triplet-Absorptionsspektren von angeregten aromatischen Molekülen dienen. Hier hat die Doppelresonanzfrequenz die Aufgabe, die kurzlebigen angeregten Zustände zu erzeugen, wobei gleichzeitig die Absorptionsspektren mittels einer monochromatischen, in der Frequenz variablen Strahlungsquelle abgetastet werden¹⁶.

Lineare Filterungs- und Transformationsprozesse

Spektroskopische Signale werden meistens vor der weiteren Verarbeitung einem analogen oder digitalen linearen Filterungsprozeß unterworfen, um die Darstellung des Signals zu optimieren. Die Optimierung kann zwei verschiedene Ziele haben: a) Verbesserung der Empfindlichkeit durch Unterdrückung des Rauschens, b) Erhöhung der Auflösung oder Elimination von instrumentellen Verzerrungen durch Transformation der Linienform³.

Lineare Filterungsprozesse können immer als Faltungsintegrale dargestellt werden und werden charakterisiert durch eine Kern- oder Filterfunktion. So ist beispielsweise das optimale Filter zur Maximalisierung der Empfindlichkeit, das angepaßte Filter, charakterisiert durch eine der originalen Linienform identische Kernfunktion. Die Auswertung eines Faltungsintegrals oder eines gewichteten Mittelwertes mit der Kernfunktion als Gewichtsfunktion ist ein aufwendiger Prozeß. Es ist nun wohl bekannt, daß der Faltung zweier Funktionen die Multiplikation der entsprechenden beiden Fourier-Transformierten entspricht. Dank der Einführung der raschen Fourier-Transformation ist es nun ökonomischer, die zu faltenden Funktionen zu transformieren

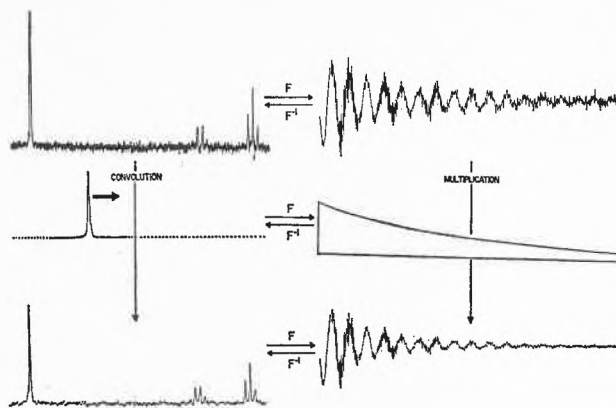


Abb. 17. Schematische Darstellung eines Faltungsprozesses zur Empfindlichkeitsverbesserung mittels eines angepaßten Filters. Die Faltung im Frequenzbereich reduziert sich auf eine Multiplikation im Zeitbereich

und das Produkt der Fourier-Transformierten wieder zurückzutransformieren (Abb. 17). Dieser Prozeß zeigt auch klar die Bedeutung eines angepaßten Filters. Die Fourier-Transformierte der Filterfunktion ist gerade die Enveloppe der Impulsresponse, so daß die Multiplikation mit dieser Funktion eine Gewichtung jedes Punktes der Impulsresponse mit dem lokalen Signal-zu-Rausch-Verhältnis bedingt. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis ist anfänglich groß, verringert sich aber mit zerfallendem Signal. Durch diese Gewichtung wird das maximale Signal-zu-Rausch-Verhältnis erhalten.

Jeder Filterungsprozeß zur Verbesserung der Empfindlichkeit hat gleichzeitig eine gewisse Signaldeformation zur Folge. Digitale Filterungsprozesse haben gegenüber analogen Prozessen mit elektronischen Filtern den Vorteil, daß asymmetrische Verzerrungen, wie sie in Abb. 18 ersichtlich sind, leicht vermieden werden können.

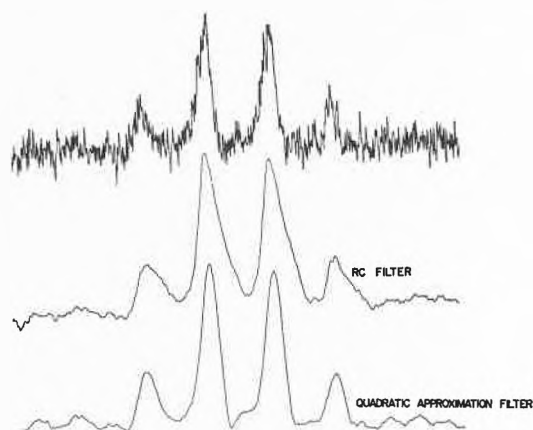


Abb. 18. Zwei Beispiele zur Filterung zwecks Empfindlichkeitserhöhung: Ein RC-Filter erzeugt gleichzeitig eine starke Signalverzerrung. Bei einem digitalen Filterungsprozeß kann die asymmetrische Linienverzerrung vermieden werden

¹³ R.L. VOLD, J.S. WAUGH, M.P. KLEIN und D.E. PHELPS, *J. Chem. Physics* 48 (1968) 3831.

¹⁴ R. FREEMAN und H. HILL, *J. Chem. Physics* 54 (1971) 3367.

¹⁵ A. ALLERHAND et al., *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1971) 544.

¹⁶ H. KÄNZIG und U. WILD, *Proceedings of the 6th European DECUS Seminar, September 1970, München.*

Trotzdem wird im allgemeinen bei Prozessen zur Empfindlichkeitsverbesserung die Auflösung durch Linienverbreiterung verringert. Es besteht eine Unschärferelation zwischen Empfindlichkeit und Auflösung.

Durch einen inversen Prozeß muß es auch möglich sein, die Auflösung, diesmal auf Kosten der Empfindlichkeit, zu verbessern^{17,3}. Dabei wird die ursprüngliche Linienform in eine gewünschte endgültige Form mit geringerer Breite transformiert. Im Prinzip kann jede Linienform durch eine lineare Transformation erreicht werden, doch setzt die dabei erhaltene Empfindlichkeits-einbuße den praktischen Möglichkeiten enge Grenzen. Abb. 19 zeigt die sukzessive Linienverschmälerung durch lineare Transformation einer einzelnen Resonanzlinie.

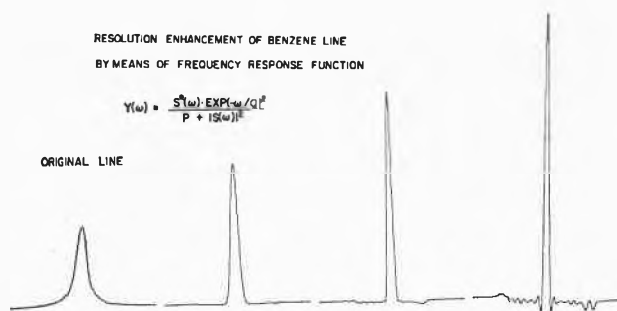


Abb. 19. Beispiel eines Filterungsprozesses zur Verbesserung der Auflösung. Die originale und drei verschieden stark gefilterte Linien werden gezeigt. Das Auftreten von zusätzlichem Rauschen bei starker Verbesserung der Auflösung ist evident

Da es sich um einen linearen Prozeß handelt, können überlappende Linien auf dieselbe Art transformiert werden, wie es aus Abb. 20 ersichtlich ist. Das Auftreten von zusätzlichem Rauschen bei stärkerer Transformation ist evident. Die maximale praktisch erreichbare Verbesserung der Auflösung beträgt etwa einen Faktor 3, wobei

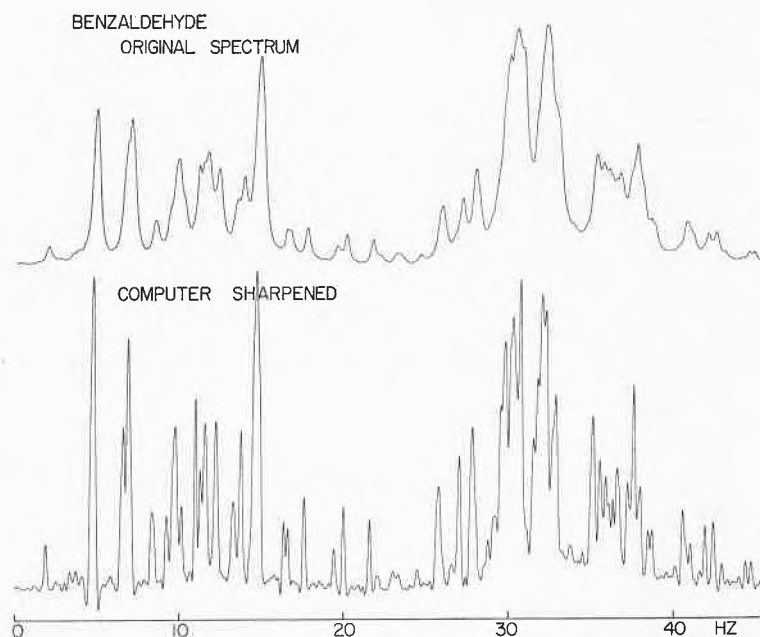


Abb. 20. Beispiel eines Protonenresonanzspektrums von Benzaldehyd bei 60 MHz, das einem digitalen Auflösungsverbesserungsprozeß unterworfen wurde

eine Verschlechterung der Empfindlichkeit um einen Faktor 50 in Kauf genommen werden muß³. Für eine erfolgreiche Durchführung müssen sämtliche überlappenden Linien dieselbe Linienform besitzen.

In analoger Weise lassen sich auch Signalverzerrungen, die instrumentell bedingt sind, durch einen Faltungsprozeß eliminieren, so z.B. Verzerrungen, verursacht durch ein RC-Tiefpaßfilter.

Der wichtigste Transformationsprozeß ist wohl die Fourier-Transformation, deren Bedeutung schon genügend unterstrichen wurde. Eine Transformation von gewisser Bedeutung, insbesondere in der magnetischen Resonanz, ist auch die Hilbert-Transformation. Sie erlaubt, Absorptions- und Dispersionssignale ineinander zu transformieren¹⁸. In manchen Experimenten ist es kaum möglich, eine genaue Phasenadjustierung während des Experiments vorzunehmen, so daß eine Linearkombination von Absorptions- und Dispersionssignal erhalten wird. Dies ist insbesondere bei der Mittelung sehr schwacher Signale der Fall, wo das einzelne Signal nicht aus dem Rauschen hervortritt. Eine nachträgliche Hilbert-Transformation erlaubt es, ein reines Absorptionssignal zu berechnen. Ein Beispiel ist in Abb. 21 gegeben.

Datenreduktion

Die Datenreduktion bezweckt, die kontinuierliche oder abgetastete Signalfunktion in einen minimalen Satz von Zahlen, der die gesamte relevante Information beinhaltet, zu reduzieren. In ihrer einfachsten Form besteht die Datenreduktion in der Ermittlung von Linienpositionen, Linienintensitäten und einem oder mehreren Linienformparametern.

Für nicht-überlappende Resonanzlinien ist die Datenreduktion sehr einfach. Die Linienpositionen können

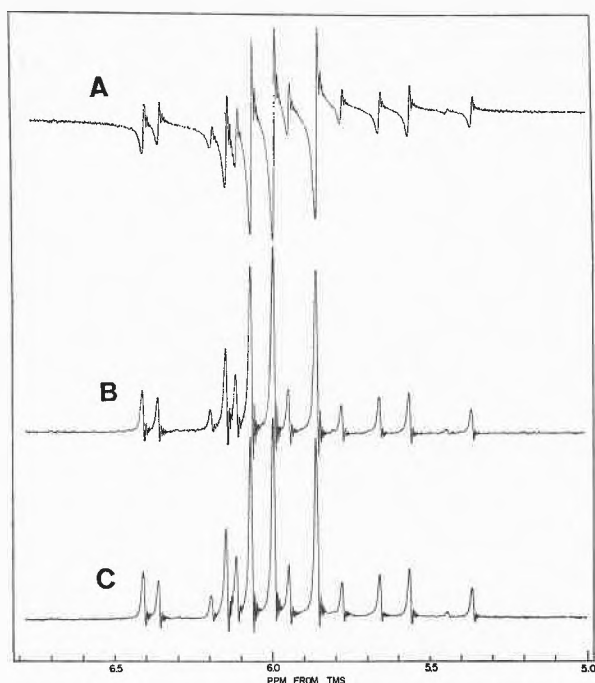


Abb. 21. Beispiel einer digitalen Phasenadjustierung eines originalen Kernresonanzspektrums A von Acrylonitril bei 60 MHz. B ist das phasenadjustierte Spektrum. In C ist ein Vergleichsspektrum gegeben, das mit richtiger Phaseinstellung registriert wurde¹⁸

nach Anwendung eines angepassten Filterungsprozesses an der Position der Linienmaxima abgelesen werden. Intensitäten werden durch direkte Integration bestimmt.

Im Fall von überlappenden Resonanzlinien bieten sich drei Möglichkeiten der Datenreduktion an:

- Trennung von überlappenden Linien mittels einfacher Konstruktionsprinzipien:** Bei schwach überlappenden Linien ist es leicht möglich, durch geeignete Schnitte die gemeinsame Fläche auf die einzelnen Linien zu verteilen. Von solchen Konstruktionsprinzipien wird in der Auswertung von Gaschromatogrammen ausgiebig Gebrauch gemacht¹⁹. Damit läßt sich insbesondere bei stärker überlappenden Linien sowie bei asymmetrischen Linien nur beschränkte Genauigkeit erreichen.
- Auflösungsverbesserung durch lineare Transformation:** Nach einer geeigneten Linienformtransformation können Positionen, Intensitäten und Linienbreiten auf einfache Weise bestimmt werden.
- Datenreduktion mittels Approximationsverfahren:** Dieses Verfahren besteht in der Wahl einer geeigneten Versuchsfunktion mit einer Anzahl von freien Parametern, z. B. zusammengesetzt aus N überlappenden Linienfunktionen mit unbestimmter Position, Intensität und Linienbreite. Unter Verwendung eines Approximationskriteriums, meistens der mittleren quadratischen Abweichung, werden nun die Parameterwerte variiert, bis eine genügend exakte Approximation der Versuchsfunktion an das experimentelle Spektrum gefunden ist^{20, 21}. Die optimalen

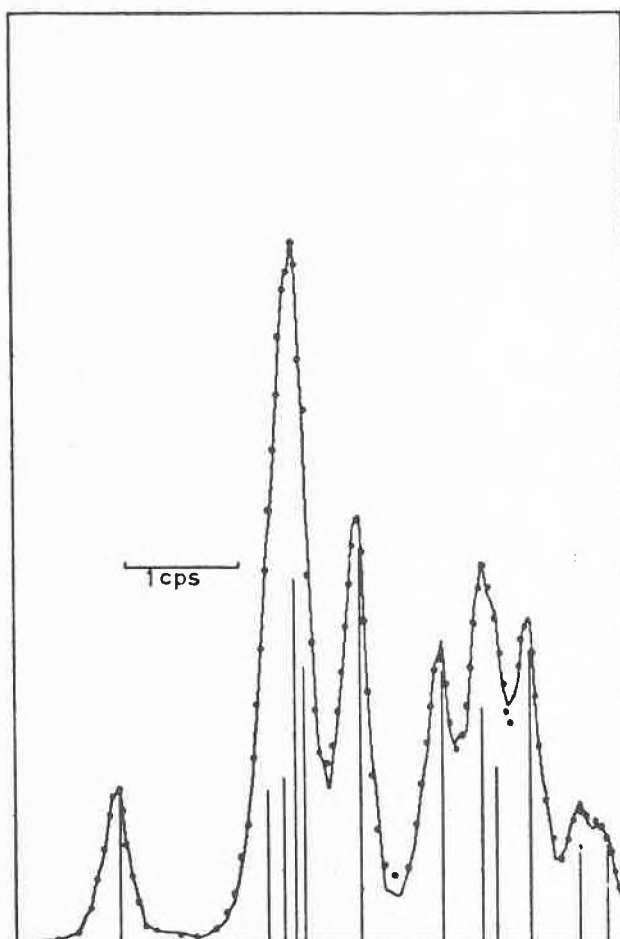


Abb. 22. Das Resultat eines Approximationsprozesses zur Analyse einer Liniengruppe von 12 überlappenden Linien ist gegeben. Es handelt sich um einen Ausschnitt aus dem Protonenresonanzspektrum von 3-Chlorthiacyclobutan²²

Parameterwerte bilden dann den Satz von relevanten Zahlen, die das Spektrum repräsentieren. Das Resultat eines solchen Reduktionsprozesses ist in Abb. 22 wiedergegeben²².

Es stellt sich nun die Frage nach dem optimalen Reduktionsprozeß. Insbesondere ist zu untersuchen, ob Approximationsverfahren der Auflösungsverbesserung überlegen sind. Approximationsverfahren bedingen eine iterative Adjustierung einer großen Anzahl von Parametern. Dies bedingt auch unter Verwendung eines leistungsfähigen Großrechners eine lange Rechenzeit. Lineare

¹⁷ L. C. ALLEN, H. M. GLADNEY und S. H. GLARUM, *J. Chem. Physics* 40 (1964) 3134.

¹⁸ R. R. ERNST, *J. Magnetic Resonance* 1 (1969) 7.

¹⁹ A. WESTERBERG, *Anal. Chem.* 41 (1969) 1770.

²⁰ P. G. GUEST, *Numerical Methods of Curve Fitting*, Cambridge University Press, London 1961.

²¹ R. DEUTSCH, *Estimation Theory*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 1965.

²² W. D. KELLER, T. R. LUSEBRINK und C. H. SEDERHOLM, *J. Chem. Physics* 44 (1966) 782.

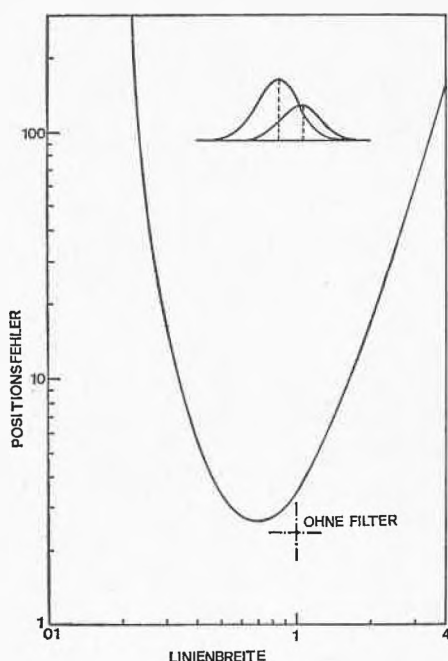


Abb. 23. Der Fehler in der Positionsbestimmung zweier überlappenden Linien ist gegeben als Funktion der endgültigen Linienbreite, normiert durch die ursprüngliche nach einem Filterungsprozeß, der dem Approximationsprozeß vorangestellt wurde. Es ist ersichtlich, daß jeder Filterungsprozeß vor der eigentlichen Approximation die Meßgenauigkeit verringert²³

Transformationsprozesse hingegen können auch auf Kleinrechnern mit geringem Zeitaufwand durchgeführt werden.

Um einen numerischen Vergleich der zwei Methoden durchführen zu können, soll angenommen werden, daß auch nach dem Auflösungsverbesserungsprozeß Linienpositionen und Intensitäten sowie weitere Parameter mit einem Approximationsverfahren bestimmt werden. Damit reduziert sich die Frage auf die Ermittlung des optimalen Transformationsprozesses vorgängig eines Approximationsverfahrens. Es läßt sich nun beweisen²³, daß für unkorrelierte Meßfehler, d.h. für weißes Rauschen, dann die besten Parameterwerte erhalten werden, wenn vor dem Approximationsprozeß keine Datenfilterung durchgeführt wurde. Für die Approximation sollen somit die originalen Daten verwendet werden, falls optimale Genauigkeit erreicht werden soll. Falls Meßfehler korreliert sind, d.h. das Rauschen nicht weiß ist, so kann eine geeignete vorgängige Transformation die Genauigkeit der Approximation verbessern²³. Abb. 23 zeigt die Streuung der Positionswerte zweier überlappenden Lorentz-Linien, die vor dem Approximationsprozeß einer Linienformtransformation unterworfen wurden. Es ist klar ersichtlich, daß eine Trennung der beiden Linien durch Linienformtransformation eine sehr starke Einbuße in Genauigkeit der Positionsbestimmung zur Folge hat.

Die künstliche Auflösungsverbesserung hat aber trotzdem, besonders wegen ihrer einfachen Durchführung, praktische Bedeutung. Sie erlaubt es beispielsweise, die

Zahl von überlappenden Linien vorgängig einer Approximation zu bestimmen, so daß die Zahl der erforderlichen zu variierenden Parameter leicht gefunden werden kann. Überdies ist sie auch nützlich, wenn die Bestimmung von Linienpositionen von Hand durchgeführt werden soll.

Anstelle von Linienpositionen und Linienintensitäten ist es auch möglich, direkt fundamentalere Parameter mittels eines Approximationsprozesses zu bestimmen, so können z. B. aus der Linienform eines Elektronenspinresonanzspektrums durch Approximation direkt Hyperfeinkopplungskonstanten bestimmt werden²⁴.

Dateninterpretation

Bei der Dateninterpretation wird der Satz von relevanten Zahlen, den der Datenreduktionsprozeß geliefert hat, in chemische Information umgewandelt. Die Dateninterpretation wird zu einem gewissen Teil immer Aufgabe des geschulten Spektroskopikers bleiben, denn die dabei erforderliche Intuition und schöpferisches Denken lassen sich kaum programmieren. Trotzdem kann auch hier der Digitalrechner mit Erfolg eingesetzt werden, insbesondere für mehr mechanische Vorarbeiten. Man kann drei Stufen der automatischen Dateninterpretation unterscheiden:

a) Spektrenidentifizierung anhand eines Spektrenkataloges:

Eine umfassende Spektrenbibliothek wird nach einem geeigneten Verfahren kodiert²⁵⁻²⁷. So können beispielsweise die Positionen der N stärksten Linien oder partielle Integrale über N gleiche Teile jedes Spektrums als Kodierung benützt werden. Diese Werte werden auf einem dem Computer zugänglichen Medium gespeichert. Durch Vergleich der Kodierung des zu identifizierenden Spektrums mit derjenigen der Bibliotheksspektren wird das unbekannte Spektrum identifiziert.

Vorteile dieses Verfahrens sind:

- Konzeptionell einfaches Verfahren.
- Ist universell anwendbar unabhängig von der Art der Spektren.
- Eindeutige Identifizierung ist möglich, falls ein Vergleichsspektrum vorhanden ist.
- Die Spektrenbibliothek ist leicht zu ergänzen.

Nachteile sind die folgenden:

- Nur bekannte Substanzen können identifiziert werden.
- Der Speicherbedarf im Rechner ist sehr groß.
- Der Suchprozeß kann viel Zeit beanspruchen bei umfassender Bibliothek.

b) Spektreninterpretation mittels Lernmaschine:

Der Satz von N relevanten Zahlen, der ein Spektrum charakterisiert, wird aufgefaßt als Koordinaten eines Punktes in einem N -dimensionalen Vektorraum.

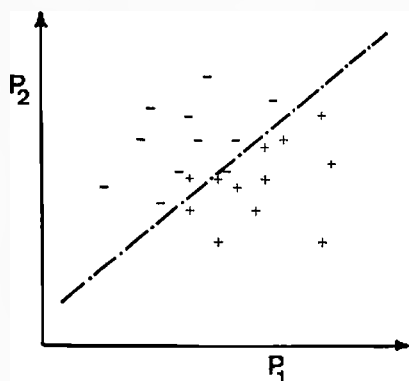


Abb. 24. Zweidimensionaler Parameterraum mit linearer Entscheidungsfläche zur Klassifizierung von Spektren gemäß einem ja/nein-Kriterium

Jeder Punkt dieses Vektorraumes repräsentiert ein mögliches Spektrum. Auf Grund einer genügend großen Anzahl von Testspektren werden nun mittels eines adaptiven Prozesses lineare Entscheidungsflächen in diesem Vektorraum bestimmt, so daß alle Punkte auf der einen Seite dieser Entscheidungsfläche ein gewisses Kriterium erfüllen, während diejenigen auf der anderen Seite das Kriterium nicht besitzen (Abb. 24)^{28, 29}. In einem zweidimensionalen Vektorraum mögen z.B. die beiden Koordinaten Schmelz- und Siedepunkt darstellen. Damit können beispielsweise Ketone und Säuren mittels einer linearen Entscheidungsfläche leicht unterschieden werden³⁰. Die chemischen Eigenschaften der einem bestimmten Spektrum zugrunde liegenden Verbindung werden nun mittels mehrerer vorbestimmter Entscheidungsflächen eingeeengt.

Vorteile dieses Verfahrens sind:

- Kann auch für neue Substanzen verwendet werden.
- Ist konzeptionell einfach.
- Kann universell angewendet werden.
- Die Belastung des Rechners ist gering.

Der Nachteil des Verfahrens ist, daß meist keine eindeutige Identifizierung möglich ist, da oft die Punktmengen bezüglich einem bestimmten Kriterium nicht vollständig separierbar sind (Abb. 24).

c) Automatische Datenanalyse:

Auf Grund einer systematischen Analyse der Entscheidungskriterien des Spektroskopikers kann ein automatischer Analysengang entwickelt und auf einem Computersystem programmiert werden³¹.

Vorteile dieses Verfahrens sind:

- Die gegebene Information kann optimal ausgenutzt werden.
- Auch neue Substanzen können eindeutig identifiziert werden.

Nachteile sind die folgenden:

- Das Verfahren ist konzeptionell kompliziert.

- Es ist stark problemgebunden.
- Der Aufwand an Programmierarbeit ist sehr groß.

Außer der automatischen Spektrenidentifizierung anhand eines Katalogs ist noch keines dieser Verfahren im praktischen Routineeinsatz. Es ist vorauszusehen, daß durch Kombination der drei erwähnten Möglichkeiten wohl die besten Resultate zu erzielen sind. Außer zur Identifizierung sehr beschränkter Substanzklassen erfordert diese Aufgabe zentralisierte Datenspeicher.

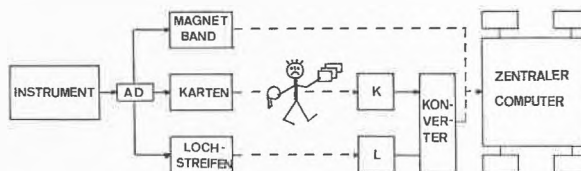


Abb. 25. Schematische Darstellung der Verbindung Spektrometer-Batch-Prozeß-Computer

Computersysteme

Für einfache Probleme der Datenverarbeitung genügt es oft, Zugriff zu einem Batch-Prozeß-Rechner zu haben. Die Daten werden beim Spektrometer auf ein geeignetes Speichermedium wie Lochkarten oder Magnetband gebracht und zu späterer Zeit beim Rechner eingelesen (Abb. 25). Diese Art der Spektrometer-Rechner-Kopplung hat den Vorteil großer Einfachheit, bedingt aber lange Wartezeiten für die Resultate der Rechnung.

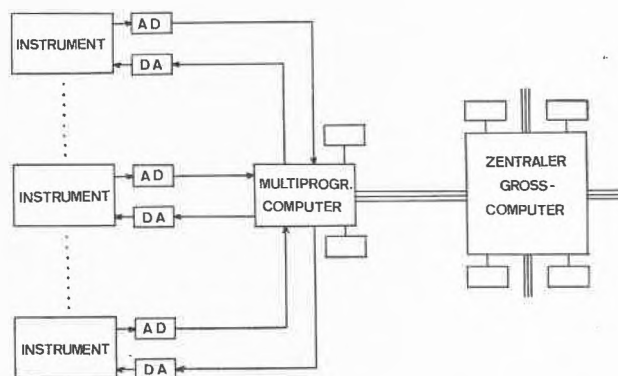


Abb. 26. Schematische Darstellung der Verbindung von Spektrometern über einen multiprogrammierten Mittelrechner zu einem zentralen Großrechner

²³ R. R. ERNST und H. BENZ, *IEEE Trans. AU-18* (1970) 380.

²⁴ A. BAUDER und R. J. MYERS, *J. Mol. Spectr.* 27 (1968) 110.

²⁵ L. H. CROSS, J. HAW und D. J. SHIELDS, in *Proceedings of the Conference on Molecular Spectroscopy, Brighton, England, 17 to 19 April 1968*.

²⁶ L. R. CRAWFORD und J. D. MORRISON, *Anal. Chem.* 40 (1968) 1464.

²⁷ P. C. JURIS, *Anal. Chem.* 43 (1971) 364.

²⁸ P. C. JURIS, B. R. KOWALSKI und T. L. ISENHOUR, *Anal. Chem.* 41 (1969) 21.

²⁹ L. E. WANGEN, N. M. FREW und T. L. ISENHOUR, *Anal. Chem.* 43 (1971) 845.

³⁰ T. L. ISENHOUR und P. C. JURIS, *Anal. Chem.* 43 (August 1971) 20 A.

³¹ G. SCHROLL et al., *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 7440.

Sobald durch den Computer Steuerungsaufgaben zu erfüllen sind, ist eine direkte Kopplung notwendig. Es werden öfters multiprogrammierte Systeme propagiert (Abb. 26), die mehrere Instrumente gleichzeitig kontrollieren können. Es zeigt sich aber in der Praxis, daß diese Art der Kopplung nur dann reibungsfrei möglich ist, wenn alle Instrumente von derselben Art sind und an die Zugriffszeit nicht allzu hohe Anforderungen gestellt werden.

Das ideale System ist in Abb. 27 skizziert. Jedes Spektrometer besitzt seinen lokalen Kleinrechner, der zur Steuerung und zur Formatierung der Daten verwendet wird. Ein Teil der Datenverarbeitung kann lokal erfolgen. Zur Datenanalyse werden jedoch die Daten über einen multiprogrammierten Mittelcomputer einem Großcomputer übermittelt, wobei die Resultate entweder beim Mittelcomputer oder beim lokalen Kleinrechner herausgeschrieben werden können. Dieses System ist sehr anpassungsfähig, die einzelnen Geräte sind in ihrem Betrieb unabhängig, und Interferenzen werden dadurch auf ein Minimum reduziert.

Schlußwort

Die vorstehenden Ausführungen mögen gezeigt haben, daß die moderne chemische Spektroskopie auf Digitalrechner angewiesen ist. Insbesondere hat die Entwicklung preisgünstiger Kleinrechner den Einsatz direkt beim Spektrometer zur Prozeßsteuerung und zur Datenverarbeitung ermöglicht.

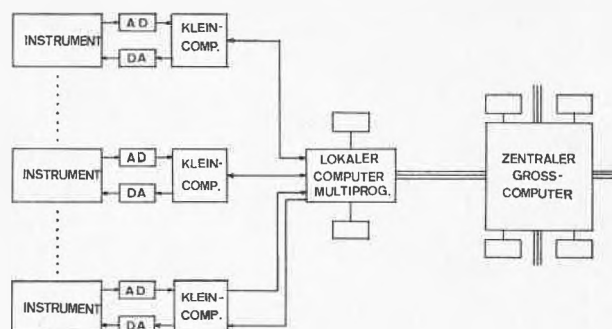


Abb. 27. Schematische Darstellung der Verbindung von Spektrometern über lokale Kleinrechner und einem multiprogrammierten Mittelrechner zu einem zentralen Großrechner

Das Ziel der Automatisierung besteht aber nicht nur darin, bestehende Geräte zu automatisieren, sondern vielmehr in der Berücksichtigung der vielfältigen Möglichkeiten des Computereinsatzes schon bei ihrer Konstruktion. Dies führt zu einer ganz neuen Generation von analytischen Geräten, die recht eigentlich um einen Rechner herum gebaut werden. Darin liegt wohl eine der wichtigsten Entwicklungsmöglichkeiten der zukünftigen Spektroskopie.

Der Autor möchte Professor Hs. H. GÜNTARD, Professor A. ALLERHAND, Dr. R. FREEMAN und Dr. T. R. LUSEBRINK für die Erlaubnis zur Wiedergabe von Spektren danken. Einige der Spektren wurden in verdankenswerter Weise von Herrn A. FREY und Herrn H. LAUPER aufgenommen. Die diesem Artikel zugrunde liegenden Arbeiten wurden vom Schweizerischen Nationalfonds unterstützt.

Stereochemie der [2.2] Metaparacyclophane*¹

Von FRITZ VÖGTLE und PETER NEUMANN

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg, 87 Würzburg, Landwehr (BRD)

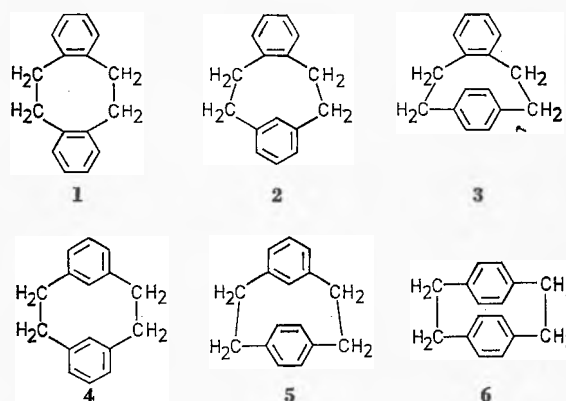
Summary

Stereochemistry of the [2.2] metaparacyclophanes. A brief description of the hitherto known carbocyclic and heterocyclic representatives of [2.2] metaparacyclophanes is given. The specific molecular geometry, steric effects, ring strain, molecular distortion and conformational mobility of this ring system are special topics in this paper.

1. Einleitung

Von den denkbaren [2.2] Cyclophanen² 1 bis 6 sind bis auf das [2.2] Orthometacyclophan (2)³ und das [2.2] Orthoparacyclophan (3)⁴ alle Vertreter bekannt. Während [2.2] Orthocyclophan (1), [2.2] Metacyclophan (4) und [2.2] Paracyclophan (6) schon in den Jahren 1945⁵, 1899⁶ bzw. 1949⁷ synthetisiert werden konnten, wurde das [2.2] Metaparacyclophan (5), das formal eine Mittelstellung zwischen 4 und 6 einnimmt, erst vor wenigen Jahren – 1966 – dargestellt⁸. Obgleich von geringerer Symmetrie als 4 und 6, verdient das [2.2] Metapara-

cyclophan-System, wie im folgenden gezeigt werden soll, wegen seiner eigentümlichen Molekülgestalt und der daraus resultierenden konfigurativen und konformativen Verhältnisse besonderes Interesse.



* Eingegangen am 21. Oktober 1971.

2. Molekülgeometrie und physikalische Eigenschaften

2.1. [2.2] Metaparacyclophan

Eine – vorläufige – Röntgenstrukturanalyse des [2.2]-Metaparacyclophans (5, Schmp. 81 bis 81,5°C) ist erst kürzlich bekanntgeworden⁹. Entsprechend der Tatsache, daß bei diesem Molekül der *p*-Phenylenring kürzer verbrückt ist als bei allen anderen bekannten Paracyclophanen, nämlich durch nur sieben Kohlenstoffatome, findet man eine sehr starke Deformierung dieses aromatischen Kerns. Die durch die offensichtlich erhebliche Ringspannung erzwungene Wannenform (vgl. Abb. 1) ist noch stärker ausgeprägt als beim [2.2]Paracyclophan¹⁰. Der *m*-Phenylenring zeigt ebenfalls eine – wenn auch schwächere – Verzerrung. Bemerkenswerterweise bildet sich aber nicht wie beim [2.2]Metacyclophan¹¹ eine wannenartig verzerrte, sondern eine Sesselform aus, wobei C₈ oberhalb und C₅ unterhalb der von C₃, C₄, C₆ und C₇ gebildeten Ebene liegen. Wie beim [2.2]Paracyclophan-Molekül durchdringen sich auch bei 5 die Van-der-Waals-Bereiche der beiden aromatischen Kerne. Im Lichte dieser experimentellen Befunde gewinnen die von BOYD¹² 1968 ausgeführten Vorausberechnungen der Molekülgeometrie des [2.2]Metaparacyclophans erhöhtes Interesse. Ausgehend von empirischen Valenzkraft-Potentialen gelang BOYD außer der Festlegung der energetisch günstigsten Konformation auch die Bestimmung der Spannungsenergie sowie thermodynamischer Funktionen und Daten¹³.

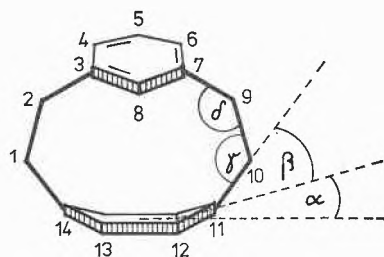


Abb. 1. Geometrie des [2.2]Metaparacyclophans im Kristall

In Tabelle 1 sind einige der berechneten Strukturdaten den entsprechenden experimentell gefundenen Werten gegenübergestellt. Es ist bemerkenswert, wie gut beispielsweise die Deformation der Phenylenringe und der Winkel der beiden Benzolkerne zueinander vorhergesagt werden konnten.

Tabelle 1. Vergleich von berechneten und gemessenen Winkeln des [2.2]Metaparacyclophan-Moleküls

Winkel	berechnet ¹²	gemessen ⁹
α	14,0°	14°
β	14,6°	14°
γ	109,5°	107°
δ	112,4°	112°

Wichtige Erkenntnisse über den räumlichen Bau des Moleküls lassen sich auch aus der Protonenresonanz⁸ ableiten, die sich in einem weiten Bereich als temperaturabhängig erwies^{14–16} (Abb. 2).

Beim Erwärmen einer Lösung von 5 in Dimethylsulfid-*d*₆ beobachtet man zunächst eine Verbreiterung sowohl der H_A, H_{A'}, H_X, H_{X'}-Resonanzen als auch der Methylen-signale. Bei 190° sind die ursprünglichen Peaks der *p*-Phenylenprotonen verschwunden, statt dessen ist ein neues, noch etwas verbreitertes Singulett bei τ 3,60 aufgetaucht. Für den zugrunde liegenden Bewegungsvorgang errechnet sich nach der Gutowsky-Holm-Gleichung¹⁸ mit $T_C = 140^\circ\text{C}$, $\Delta\nu = 85\text{ Hz}$ für $\Delta G_C^\ddagger 20,2 \pm 0,3\text{ kcal/Mol}$.

HEFELFINGER und CRAM¹⁶ untersuchten die Temperaturabhängigkeit des ¹H-NMR-Spektrums (60 MHz) von 5 in Hexachlorbutadien und bestimmten $\Delta G_C^\ddagger$ zu $20,6 \pm 0,3\text{ kcal/Mol}$, während AKABORI *et al.*¹⁵ in dem gleichen Solvens für $\Delta G_C^\ddagger 21,8 \pm 0,3\text{ kcal/Mol}$ (100 MHz) fanden.

Für die Deutung des beobachteten intramolekularen Prozesses sind prinzipiell folgende Möglichkeiten in Betracht zu ziehen:

- 1 Chemie der Phane, 3. Mitteilung; 1. und 2. Mitteilung: a) F. VÖGTLE, *Chemiker-Ztg.* 95 (1971) 668. b) F. VÖGTLE und P. NEUMANN, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 2 Zur Nomenklatur der Phane vgl.: a) B. H. SMITH, *Bridged Aromatic Compounds*, New York/London 1964. b) F. VÖGTLE und P. NEUMANN, *Tetrahedron Letters* 1969, 5329. c) F. VÖGTLE und P. NEUMANN, *Tetrahedron* 26 (1970) 5847.
- 3 Versuche zur Darstellung des [2.2]Orthometacyclophan-Systems: a) F. VÖGTLE und L. SCHUNDER, zit. in ^{2c}. b) R. H. MITCHELL und V. BOEKELHEIDE, *J. Heterocyclic Chem.* 6 (1969) 981.
- 4 Das [2.2]Orthoparacyclophan (3) dürfte nach Molekülmodellbetrachtungen aus Ringspannungsgründen nicht existenzfähig sein.
- 5 W. BAKER, R. BANKS, D. R. LYON und F. G. MANN, *J. Chem. Soc.* 1945, 27.
- 6 M. PELLEGRIN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 18 (1899) 457.
- 7 C. J. BROWN und A. C. FARTHING, *Nature* 164 (1949) 915.
- 8 D. J. CRAM, R. C. HELGESON, D. LOCK und L. A. SINGER, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 1324.
- 9 K. N. TRUEBLOOD und M. J. CRISP, zit. in ^{9a}: D. J. CRAM und J. M. CRAM, *Accounts of Chemical Research* 4 (1971) 204.
- 10 D. K. LONSDALE, H. J. MILLEDGE und K. V. KRISHNA RAO, *Proc. Roy. Soc. [A]* 255 (1960) 82.
- 11 C. J. BROWN, *J. Chem. Soc.* 1953, 3278.
- 12 R. H. BOYD, *J. Chem. Physics* 49 (1968) 2574.
- 13 Vgl. hierzu auch C.-F. SHIEH, D. McNALLY und R. H. BOYD, *Tetrahedron* 25 (1969) 3653.
- 14 F. VÖGTLE, *Chem. Ber.* 102 (1969) 3077.
- 15 S. AKABORI, S. HAYASHI, M. NAWA und K. SHIOMI, *Tetrahedron Letters* 1969, 3727.
- 16 D. T. HEFELFINGER und D. J. CRAM, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 1073.
- 17 F. VÖGTLE, Habilitationsschrift, Universität Heidelberg 1969.
- 18 H. S. GUTOWSKY und C. H. HOLM, *J. Chem. Physics* 25 (1956) 1228; A. ALLERHAND, H. S. GUTOWSKY, J. JONAS und R. A. MEINZER, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 3185. Neuere Übersichten über Anwendung und Grenzen der Methode: G. BINSCH, in E. L. ELIEL und N. L. ALLINGER (Herausgeber), *Topics in Stereochemistry* 3 (1968) 97; H. KESSLER, *Angew. Chem.* 82 (1970) 237; J. M. LEHN, *Fortschr. chem. Forsch.* 15 (1970) 311.

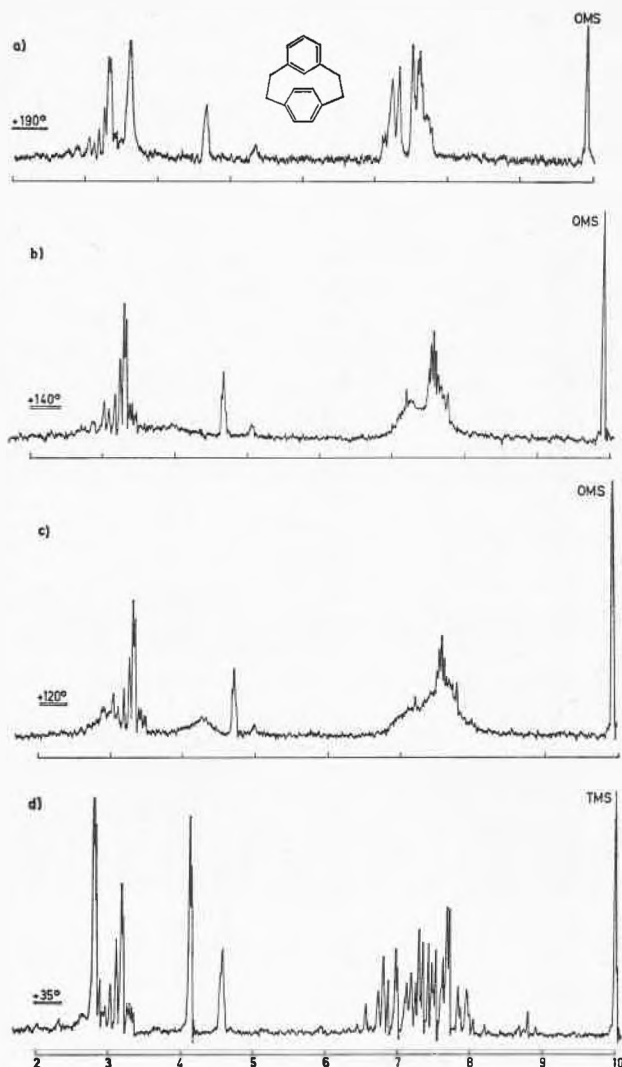


Abb. 2. Protonenresonanz (60 MHz) von [2.2]Metaparacyclophan (5) bei verschiedenen Temperaturen [a) bis c) in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, d) in CDCl_3]¹⁷

Vorgang I: «Schaukelprozeß» ($A \rightleftharpoons B$)

Der Ringinversionsvorgang, der in Abb.3 schematisch als «Schaukelvorgang» $A \rightleftharpoons B$ dargestellt ist, in dessen Verlauf H_8 durch das Innere des Elfrings hindurchtritt, läßt sich an Molekelmodellen ohne Schwierigkeiten verifizieren. Zu berücksichtigen ist allerdings, daß die Darstellung in Abb.3 insofern einseitig ist, als eine ausschließliche konformative Beweglichkeit (Umklappen)

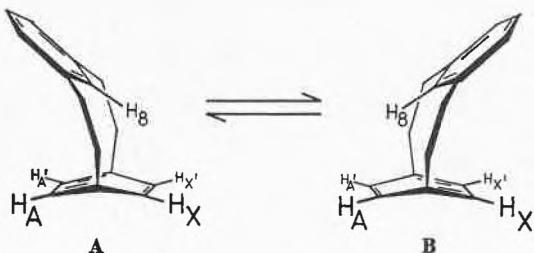


Abb. 3. Schematische Darstellung des Vorgangs I («Schaukelprozeß»)

des *m*-Phenylrings vorgetäuscht wird, während aus zeichentechnischen Gründen die Lage des *p*-Phenylrings konstant gehalten wurde. In Wirklichkeit ist ein simultanes Aneinandervorbeigleiten beider Ringe anzunehmen. Bei diesem «Schaukelvorgang» soll eine Rotation des *p*-Phenylrings (Vorgang II) ausgeschlossen sein.

Vorgang II: Rotation des *p*-Phenylrings ($C \rightleftharpoons D$)

Formal zu separieren von Vorgang I ist eine vollständige Rotation des *p*-Phenylrings um die durch die Brückenkopf-atome C_{11} und C_{14} verlaufende Achse (vgl. Abb.4). Während sich der Schaukelvorgang I an Kalottenmodellen ohne Schwierigkeiten durchführen läßt, ist die Rotation am Modell nicht zu verwirklichen.

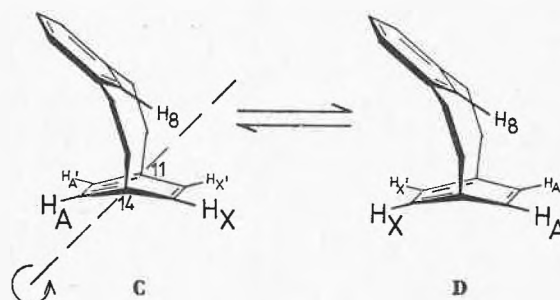
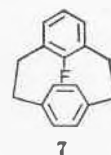


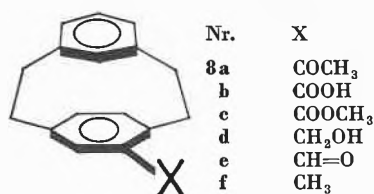
Abb. 4. Schematische Darstellung des Vorgangs II («Rotationsprozeß»)

Während die Mittelung der H_A , $\text{H}_{A'}$, H_X , $\text{H}_{X'}$ -Resonanzen noch mit beiden Vorgängen I und II zu vereinbaren ist, kann der Übergang des ABCD-Systems der Methylenprotonen in eine $\text{AA}'\text{BB}'$ -Absorption nur durch den Umklappvorgang I ($A \rightleftharpoons B$) hervorgerufen werden.

Einen Beitrag zur Klärung der Frage, ob die Ringinversionsbarriere bei Verbindungen vom Typ des [2.2]-Metaparacyclophans überwiegend durch sterische Hinderung zwischen intraanular kollidierenden Atomen bzw. Gruppen oder durch die Ringspannungsverhältnisse im Grund- und Übergangszustand des Umklappvorgangs bedingt ist, erbrachte eine Untersuchung des 8-Fluor-[2.2]metaparacyclophans (7)¹⁴. Ist nämlich bei 5 schon eine nennenswerte sterische Hinderung im Ringinnern vorhanden, so müßte sie bei 7 wegen des größeren Raumbedarfs des intraanularen Fluoratoms signifikant erhöht sein. Der für 7 erhaltene vergleichsweise hohe $\Delta G^\ddagger$ -Wert ($> 22,8$ kcal/Mol; in Dimethylsulfoxid- d_6) zeigt, daß in der Tat der Anteil der sterischen Hinderung im Innern des [2.2]Metaparacyclophan-Systems an der Umklappschwelle nicht übersehen werden darf.



7



Zu der Auffassung, daß es sich bei der Ringinversion des [2.2]Metaparacyclophan-Systems um einen Schaukelprozeß des Typs $A \rightleftharpoons B$ handelt, eine Rotation des *p*-Phenylrings aber höchstwahrscheinlich auszuschließen ist, gelangten auch HEFELFINGER und CRAM¹⁶ auf Grund von Isomerisierungs- und Racemisierungsstudien an monosubstituierten [2.2]Metaparacyclophanen **8**: Ausgehend von kristallinem 12-Formyl[2.2]metaparacyclophan (**8eE**, vgl. Abb. 5), dessen Strukturzuordnung sich auf spektroskopische Befunde stützt, ließ sich eine Äquilibrierung anhand des Aldehydprotons ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgen. Für denselben Vorgang konnten die Geschwindigkeitskonstanten auch nach der Koaleszenzpunktmethode ermittelt werden. Ein Vergleich der in Tabelle 2 aufgeführten Werte für die freie Aktivierungsenthalpie mit dem $\Delta G_C^\ddagger$ -Wert des unsubstituierten [2.2]Metaparacyclophans (20,2 bzw. 20,6 kcal/Mol, s.o.) zeigt, daß die Energiebarriere für den intramolekularen Bewegungsvorgang durch den Substituenten am *p*-Phenylkern kaum verändert wurde.

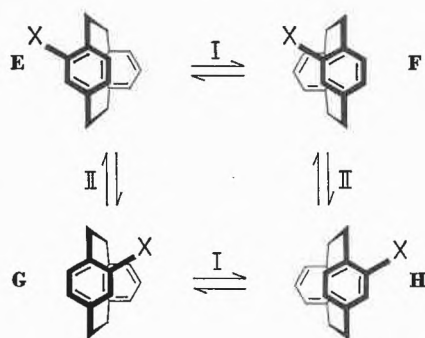


Abb. 5. Die bei Umklappen des *meta*- und Rotation des *para*-Phenylrings möglichen Konfigurations- und Konformations-Isomeren des im *para*-Phenylring monosubstituierten [2.2]Metaparacyclophans

Tabelle 2. Aktivierungsparameter für **8e**

Geschwindigkeitskonstante [sec ⁻¹]	$\Delta H^\ddagger$ bei -14 bis 140° [kcal/Mol]	$\Delta G_{140}^\ddagger$ [kcal/Mol]	$\Delta S_{140}^\ddagger$ EE
k_1	17,7 ± 0,3	20,8 ± 0,4	-7,8 ± 2,2
k_{-1}	17,6 ± 0,3	20,2 ± 0,4	-6,1 ± 2,4

Dieses spektroskopische Ergebnis läßt noch keinen der beiden Vorgänge $E \rightleftharpoons F$ bzw. $E \rightleftharpoons G$ (Abb. 5) als bevorzugt erscheinen. Eine Möglichkeit zur Differenzierung

zwischen den beiden Prozessen boten Racemisierungsstudien an dem isolierten optisch aktiven Ester **8cH**. Dessen Übergang in den Antipoden **8cE** ist nur möglich, wenn sowohl Schaukelprozeß I als auch 180°-Rotation II des *p*-Phenylrings ablaufen. Wie aber die Autoren¹⁶ zeigten, racemisiert der Ester **8cH** bei 25stündigem Erhitzen auf 200° nicht. Daraus geht hervor, daß zumindest einer der beiden Prozesse (I bzw. II) blockiert ist. Molekelmodelle sowie die ¹H-NMR-Analyse der Methylenprotonenänderung^{9a} legen nahe, daß der Vorgang I erheblich leichter abläuft und Vorgang II offenbar auszuschließen ist.

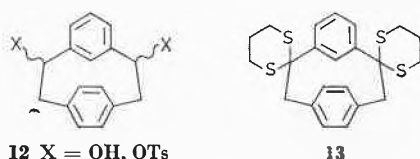
Die ¹H-NMR-Absorption des intraanularen Protons von [2.2]Metaparacyclophan (**5**) ist in Tabelle 3 mit den H_i-Resonanzen des [2.2]Metaparacyclophan-1,9-diens (**9**, vgl. Abschnitt 2.2), zweier weiterer [2.2]Metaparacyclophane (**10**, **11**) sowie des [2.2]Metacyclophans (**4**) verglichen. Während die H_i-Absorptionen der gesättigten [2.2]Metaparacyclophane im Bereich zwischen τ 4,36 und 4,76 auftreten, ist das entsprechende Signal des Diolefins **9** ähnlich wie das des [2.2]Metacyclophans signifikant nach höherer Feldstärke verschoben. Ob dies ausschließlich auf einen geringeren Abstand des intraanularen Protons zum *p*-Phenylring zurückzuführen ist, oder ob auch die magnetische Anisotropie der Doppelbindung, Ringspannungseffekte und sterische Wechselwirkungen eine größere Rolle spielen, ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht entschieden.

Tabelle 3. ¹H-NMR-Absorptionen des intraanularen Protons H_i

Nr.	τ_{H_i}	Solvens	Zitat
5	4,68	Hexachlorbutadien	15
	4,60	Hexachlorbutadien	16
	4,64	DMSO- <i>d</i> ₆	14
	4,76	CCl ₄	8
9	5,71	CCl ₄	25
10	4,70	*	24
11	4,36	*	25
4	5,75	CDCl ₃	1c

* Lösungsmittel nicht bekannt.

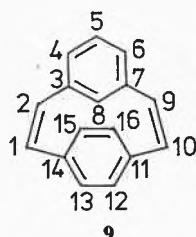
Die an den Brücken substituierten [2.2] Metaparacyclophane **10** bis **13** wurden von BOEKELHEIDE *et al.*^{24, 25} im Zusammenhang mit der Synthese neuer [2.2] Cyclophane und [2.2] Cyclophan-Olefine dargestellt. Über die zu erwartende konformative Flexibilität dieser Zyklen ist bisher nichts bekanntgeworden.



Das UV-Spektrum des [2.2] Metaparacyclophans⁸ weist eine intensive Bande bei 240 m μ auf, die an die 244-m μ -Absorption des [2.2] Paracyclophans erinnert, für deren Zustandekommen sowohl transanulare «Charge-Transfer»-Wechselwirkungen als auch normale angeregte Zustände verantwortlich gemacht werden¹⁹. Die starke Abweichung des *p*-Phenylrings von der Planarität könnte im Auftreten der langwelligen Banden bei 283 m μ und 291 m μ zum Ausdruck kommen. Diese Absorptionen fehlen bei der offenkettigen Vergleichsverbindung 3,4'-Dimethylbibenzyl völlig. Für die langwelligen «Charge-Transfer»-Banden des π -Komplexes aus **5** und Tetracyanäthylen wird mit 455 m μ eine deutlich kurzwelligere Absorption als für die entsprechenden π -Komplexe von [2.2] Metacyclophan (486 m μ ⁸ bzw. 490 m μ ²⁰) und [2.2] Paracyclophan (521 m μ ²¹) gefunden. Demnach scheint **5** eine schwächere π -Base zu sein als **4** bzw. **6**.

2.2. [2.2] Metaparacyclophan-1,9-dien

Die Röntgenstrukturanalyse²² des [2.2] Metaparacyclophan-1,9-diens (**9**) hat ergeben, daß die beiden aromatischen Ringe nicht senkrecht aufeinanderstehen^{3b}. Vielmehr sind die von den Kohlenstoffatomen 3, 4, 6, 7 und 12, 13, 15, 16 gebildeten Ebenen um einen Winkel von 41° gegeneinander geneigt.



Im Gegensatz zum [2.2] Metaparacyclophan selbst liegen beide Benzolkerne in Wannenkonformationen vor; die Verzerrung ist beim *m*-Phenylring allerdings weniger ausgeprägt. Die Deformation des *p*-überbrückten Kerns übertrifft diejenige im [2.2] Metaparacyclophan; die Brückenkopf-atome (C₁₁, C₁₄) und die anhaftenden Methylen-Kohlenstoffatome (C₁, C₁₀) sind um 0,235 bzw. 1,11 Å aus der Ebene der übrigen *p*-Phenyl-Kohlenstoffatome versetzt, die betreffenden Winkel betragen

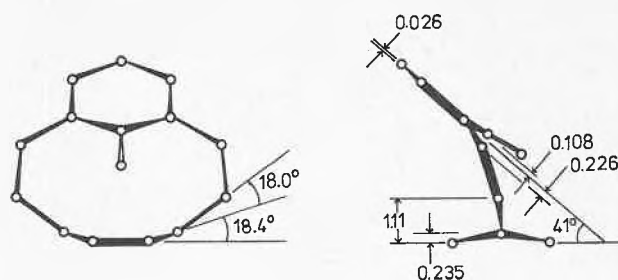


Abb. 6. Bindungswinkel und -abstände (in Å) im [2.2] Metaparacyclophan-1,9-dien-Molekül (nach²²)

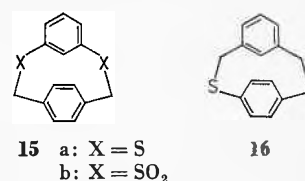
18,4 bzw. 18° (vgl. Abb. 6) gegenüber 14 und 14° beim [2.2] Metaparacyclophan⁹ sowie 14 (13) und 15° bei [2.2] Paracyclophan-1,9-dien (**14**)²³.

In Tabelle 4 sind die jeweiligen Abweichungen der Benzolkerne von der Planarität für die bisher untersuchten [2.2] Cyclophane einander gegenübergestellt.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **9** findet man überraschenderweise nur ein Singulett (τ 3,19) für die *p*-Phenylprotonen²⁴. Das intraanulare Proton absorbiert als breites Singulett bei τ 5,71²⁵. Eine Diskussion der konformativen Verhältnisse beim gelösten [2.2] Metaparacyclophan-1,9-dien steht noch aus. Obwohl die UV-Banden von **9** sehr intensiv sind, liegen die Maxima bei kürzeren Wellenlängen als jene von [2.2] Paracyclophan-1,9-dien (**14**)²⁶ und 8,16-Dimethyl[2.2] metacyclophan-1,9-dien²⁷.

2.3. Heterozyklische [2.2] Metaparacyclophane

Die Dithia[2.2] metaparacyclophane **15** und **16** sind die einzigen bisher bekannten Vertreter der heterozyklischen Reihe^{14, 28}.



Die Auswertung der temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektren des 2,9-Dithia[2.2] metaparacyclophans (**15a**) ergab folgenden Befund: Wurden der Berechnung die Methylenprotonen-Resonanzen zugrunde gelegt, so erhielt man für $\Delta G_C^\ddagger$ 14,7 kcal/Mol¹⁴; dieser Wert wurde von SATO *et al.*²⁸ bestens bestätigt (14,8 kcal/Mol). Ausgehend von der *p*-Phenylprotonen-Koaleszenz von **15a** gelangt man zu einem übereinstimmenden $\Delta G_C^\ddagger$ -Wert: 14,9 kcal/Mol¹⁴. Nach Untersuchungen von AKABORI, SHIOMI und SATO²⁸ weist auch die Disulfon-Verbindung **15b** ein temperaturabhängiges ¹H-NMR-Spektrum auf. Bemerkenswerterweise werden für $\Delta G_C^\ddagger$ hier höhere Werte, nämlich 20,0 kcal/Mol (bezogen auf die *p*-Phenylprotonen-Koaleszenz) bzw. 20,1 kcal/Mol (ermittelt aus der Methylen-Absorption), gefunden. Der Unterschied der Ringinversionsbarrieren wird von SATO

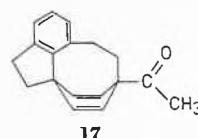
et al. hauptsächlich auf die durch die Sulfongruppen bedingte größere Raumerfüllung und Versteifung zurückgeführt. Außer diesen Einflüssen könnte zur Erklärung jedoch auch die interessante Möglichkeit einer Inversion am zweibindigen Sulfid-Schwefel²⁹ («Inversion einsamer Elektronenpaare») in **15a** herangezogen werden, die beim Sulfon **15b** kaum zu erwarten ist³⁰. Ein ähnliches Ansteigen der Ringinversionsschwellen beim Übergang vom Sulfid zum entsprechenden Sulfon wurde auch im 8H.10H-Tribenzo [c. ef. h] [1] thiecin-System beobachtet³¹. Der Vergleich weiterer Systeme mit Sulfid-Sulfon-Gruppierung würde das noch weitgehend ungelöste Problem der Inversion am zweibindigen Schwefelatom einer Lösung näher bringen.

3. Molekülgeometrie und chemische Eigenschaften

3.1. Transanularer Ringschluß

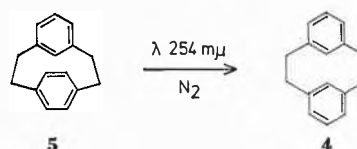
Bei der Acetylierung von [2.2]Metaparacyclophan (**5**) mit Acetylchlorid/ AlCl_3 in Methylenchlorid bei -25° erhielten HEFELFINGER und CRAM¹⁶ neben der Acetylverbindung **8a** (20% Ausbeute) in 37% Ausbeute ein Produkt vom Schmp. 87 bis $88,6^\circ$, dem sie auf Grund von IR-, UV- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten die transanular verknüpfte Struktur **17** zuordneten. Im Einklang mit dieser

Zuordnung liefert die Permanganat-Oxidation von **17** Benzol-1,2,3-tricarbonsäure.



3.2. Isomerisierung durch Skelettumlagerung

DELTON, GILMAN und CRAM³² entdeckten kürzlich zwei interessante Reaktionen des [2.2]Metaparacyclophans. Nach 4stündiger Bestrahlung einer Cyclohexanlösung von **5** isolierten sie 42% [2.2]Metacyclophan neben 50% Ausgangsmaterial.



(-)-12-Methyl[2.2]metaparacyclophan (**18**) lieferte bei analoger 8stündiger Bestrahlung ein Gemisch von Methyl[2.2]metacyclophanen **19** neben 27% weitgehend racemisiertem Ausgangsprodukt. Wurde **5** in Methanol

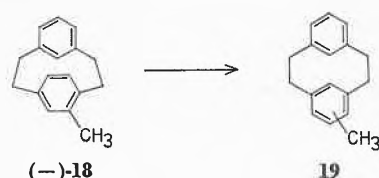
Tabelle 4. Abweichung der Benzolkerne von der Planarität [in Å]

Nr.			Zitat
4	a: 0,143 b: 0,042	—	11
5	a, c*	d, e*	9
6	—	d, e: 0,168 (bei 291°K)	10
9	a: 0,108 b: 0,026	—	22
14	—	d, e: 0,166 bzw. 0,178	23

* Noch nicht bekannt.

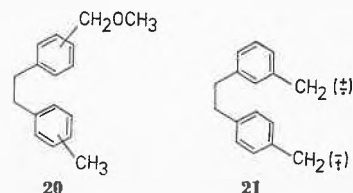
- ¹⁹ R. C. HELGESON und D. J. CRAM, *J. Amer. Chem. Soc.* **88** (1966) 509.
- ²⁰ R. FLAMMANG, H. P. FIGEYS und R. H. MARTIN, *Tetrahedron* **24** (1968) 1171.
- ²¹ D. J. CRAM und R. H. BAUER, *J. Amer. Chem. Soc.* **81** (1959) 5971.
- ²² A. W. HANSON, *Acta Crystallogr. B* **27** (1971) 197.
- ²³ C. L. COULTER und K. N. TRUEBLOOD, *Acta Crystallogr.* **16** (1963) 667.
- ²⁴ V. BOEKELHEIDE und P. H. ANDERSON, *Tetrahedron Letters* **1970**, 1207.
- ²⁵ T. HYLTON und V. BOEKELHEIDE, *J. Amer. Chem. Soc.* **90** (1968) 6887.
- ²⁶ K. C. DEWHIRST und D. J. CRAM, *J. Amer. Chem. Soc.* **80** (1958) 3115.
- ²⁷ H. - R. BLATTMANN, Dissertation, Zürich 1967, zit. in ²⁵.
- ²⁸ S. AKABORI, K. SHIOMI und T. SATO, *Bull. Chem. Soc. Japan* **44** (1971) 1346.
- ²⁹ Während über die Inversion des dreibindigen Schwefels eine Reihe von Beobachtungen vorliegt [vgl. z. B. A. RAUK, L. C. ALLEN und K. MISLOW, *Angew. Chem.* **82** (1970) 453], ist diejenige des zweibindigen Schwefels vergleichsweise selten erörtert worden; vgl. hierzu z. B. H. KESSLER, *Angew. Chem.* **82** (1970) 237, dort weitere Literaturhinweise. Zur Inversion am zweibindigen Sauerstoff: A. J. GORDON und J. P. GALLACHER, *Tetrahedron Letters* **1970**, 2541.
- ³⁰ F. VÖGTLE und P. NEUMANN, unveröffentlicht.
- ³¹ F. VÖGTLE und L. SCHUNDER, *Liebigs Ann. Chem.* **721** (1969) 129.
- ³² M. H. DELTON, R. E. GILMAN und D. J. CRAM, *J. Amer. Chem. Soc.* **93** (1971) 2329.

statt in Cyclohexan unter sonst gleichen Bedingungen bestrahlt, so wurden 46% [2.2] Metacyclophan neben 25% eines offenkettigen Äthers **20** gefunden.



Die Autoren schließen daraus im Einklang mit Befunden in der [2.2] Paracyclophan-Reihe auf einen Mechanismus, der mit einer photolytischen Spaltung einer $\text{CH}_2\text{--CH}_2$ -Bindung beginnt. In der resultierenden Zwi-

schenstufe des Typs **21** ist ein Umklappen bzw. eine Drehung der beiden Benzolkerne denkbar. Von der Stufe **21** aus kann entweder der mittelgliedrige Ring wieder geschlossen bzw. das beobachtete Methanolyse-Produkt gebildet werden. Bei der Rekombination der benzyli-schen Kohlenstoffatome ist aber offenbar auch Ringkon-traktion zum weniger gespannten [2.2] Metacyclophan möglich, eventuell über Benzvalen- oder Prisman-Zwi-schenstufen³².



Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen. Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen)

Oxidative Cleavage of Aromatic Azines with Periodic Acid; MO Model for the Reaction Intermediate*

Summary

Cleavage of benzalazine (and other azines) with periodic acid may initially involve, as a single step, the addition of IO_4^- (or its hydrate) across the conjugated azine system, to give an iodate I(V) complex; this view is supported from MO symmetry rules.

It was recently shown¹ that aromatic or heterocyclic azines when treated with periodic acid at room temperature caused brisk evolution of nitrogen; extraction of the reaction mixture gave the parent aldehyde (or ketone) in over 95 per cent yield, indicating that the oxidative cleavage was complete.

The formation of nitrogen may arise through collapse of an association complex initially formed between periodate anion and a resonance structure of the azine, for example, benzalazine (1,4-diphenyl-2,3-diazabuta-1,3-diene). The structure of the complex and the pathway of formation of nitrogen are shown in Fig. 1.¹

Examination of the association complex (Fig. 1) showed that the azine had already suffered a two-electron oxidation (formation of two bonds), and the question was whether to depict a transition complex with iodine(VII) or with iodine(V). Our statement¹ that the formation of a complex (Fig. 1) is a symmetry-allowed reaction, as predicted from MO symmetry rules, was based on the assumption that iodate ion I(V) should be depicted. However, the e.s.r. evidence¹ regarding the action of both oxidants (H_5IO_6 and HIO_3) on azines, particularly a low-field peak at 1.864 kG due to a binuclear, triplet-state species that is observed only for periodic acid, made it difficult to conceive the existence of a dimer species

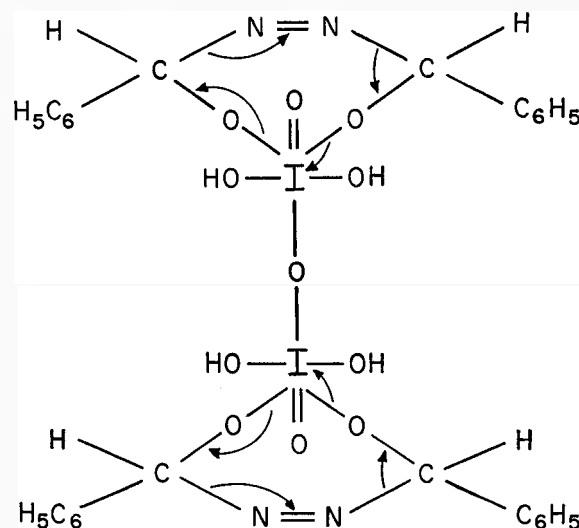
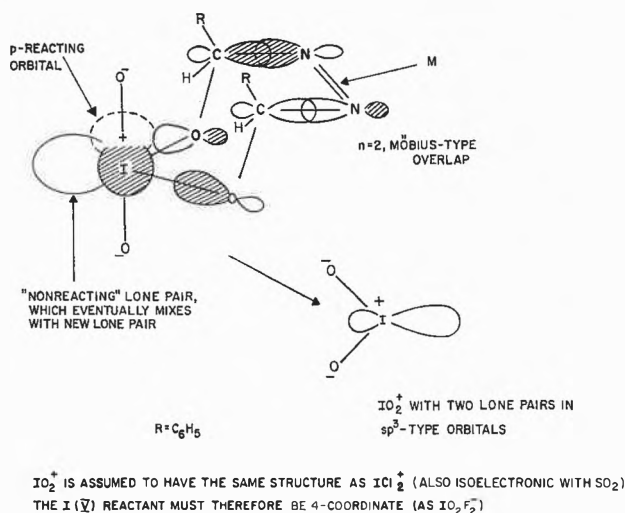


Fig. 1. Proposed structure of the association complex between periodate anion and a resonance structure of benzalazine

for the iodic acid (or its ion) in solution. Moreover, the ability of an anion of periodic acid (but not iodic acid) to dimerize in aqueous solution has been reported² and confirmed by the laser-Raman spectra.¹ Consequently, the formation of such a complex may involve, as a single step, the addition of IO_4^- (or its hydrate) across the

* Received November 30, 1971. Part IX of the series, Periodic acid, a novel oxidant. Part VIII: A.J.FATIADI and R.SCHAFFER, *Experientia* 27 (1971) 1139.



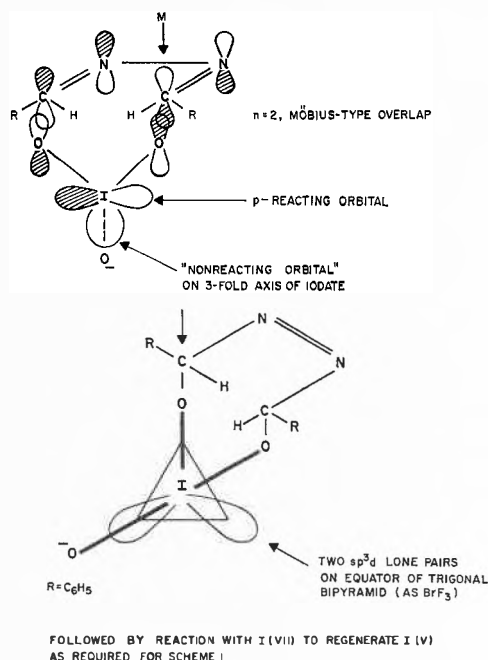
Scheme 1

conjugated azine system to give an iodate I(V) complex*; this view is in agreement with that of another worker.³ This view is also in agreement with ZIMMERMAN's⁴ simplified MO approach to predict a transition state of the chemical reaction, and as a result of selection rules for electrocyclic reactions, the course of chemical reactions, including oxidation reactions of organic substrates, can now be predicted.⁵ Also MO approach predicted the aromatic transition states for the DIELS-ALDER reaction⁶ and more recently⁷ this approach was extended to show the correlation between the orbital topology and geometry of molecules in the transition state for cyclic reactions, such as the WAGNER-MEERWEIN rearrangement, the 1,2-hydride shift, the allylic shift, and others.**

Chemical reactions consist of the breaking of certain bonds between atoms and making of new bonds. In other words, in a chemical reaction certain orbitals must be vacated of electrons and others must be filled to create the new bonding situation.⁸

The molecular-orbital overlap in the transition state, particularly in the formation of the complex (Fig. 1) can be treated either by symmetry rules of WOODWARD and HOFFMAN⁹ or by a topological approach of ZIMMERMAN.⁴

The ZIMMERMAN method⁴ requires the classification of the transition state as either "Hückel-like", in which all overlapping pairs of reacting orbitals are bonded, or "Möbius-like", in which one, or an odd number of, anti-state bonding overlap(s) must occur. In a HÜCKEL



Scheme 2

transition state, $4n + 2$ electrons form a closed shell (giving it stability), whereas $4n$ electrons are required for stable, closed shells in a Möbius state. It will be noted that $4n$ electrons are involved in the azine oxidation with periodic acid (Fig. 1). Thus an "allowed" reaction may have either a HÜCKEL or MÖBIUS type of transition state, provided that the correct number of electrons is available to stabilize that transition state,⁵ and provided that such an appropriate transition state may be formed.

When a transition metal complex is an oxidant [e.g. CrO_3 , KMnO_4 or $\text{Pb}(\text{OAc})_4$], the electrons enter the d -shell, so the reacting orbital must be the d -orbital they enter. It is necessary to classify this as either locally symmetric (σ -type) or antisymmetric (π -type) in order to know whether the transition state is of Möbius or HÜCKEL type.⁵ Unlike the transition metal oxidants, mentioned above, when iodine (VII) (periodate) is reduced to iodine (V) (iodate), here there are no vacant low-level d -orbitals to accommodate the electrons. Instead they behave as a "lone-pair"¹⁰ occupying an orbital,

* Formation of the association complex (Fig. 1) may involve intermediates as schematically shown

$\text{I(VII)}-\text{O}-\text{I(VII)} \rightarrow \text{I(V)}-\text{O}-\text{I(VII)} \rightarrow \text{I(V)}-\text{O}-\text{I(V)} \rightarrow \text{products}$. Dr. J. F. LIEBMAN (NBS) suggested that the intermediate $\text{I(V)}-\text{O}-\text{I(VII)}$ may fragment to form a product and one mole of I(VII) which reacts again. In addition he postulated an equilibrium $\text{I(V)}-\text{O}-\text{I(VII)} \rightleftharpoons \text{I(VI)}-\text{O}-\text{I(VI)}$, and the latter is undoubtedly a triplet.

** See, for example, on electrocyclic cycloaddition reactions [E. C. W. SCHEUNEMANN and W. G. LAIDLAW, *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1971) 5731] or on sigmatropic rearrangement of organometallic compounds with carbon-metal σ bonds [CHAN-CHEN SU, *ibid.* 93 (1971) 5655].

¹ A. J. FATIADI, *Chem. Ind. (London)* 1970, 64.

² G. J. BUIST and J. D. LEWIS, *Chem. Comm.* 1965, 66.

³ J. S. LITTLER, University of Bristol (England), personal communication.

⁴ H. E. ZIMMERMAN, *Angew. Chem. (internat. Ed.)* 8 (1969) 1.

⁵ J. S. LITTLER, *Tetrahedron* 27 (1971) 81.

⁶ M. J. S. DEWAR, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York 1969.

⁷ C. W. JEFFORD and U. BURGER, *Chimia* 25 (1971) 297.

⁸ R. G. PEARSON, *Accounts Chem. Res.* 4 (1971) 152.

⁹ R. B. WOODWARD and R. HOFFMAN, *Angew. Chem. (internat. Ed.)* 8 (1969) 781; R. HOFFMAN and R. B. WOODWARD, *Science* 167 (1970) 825; also: R. B. WOODWARD and R. HOFFMAN, *The Conservation of Orbital Symmetry*, Academic Press, New York 1970.

¹⁰ F. A. COTTON and G. WILKINSON, *Advanced Inorganic Chem.*, 2nd Edition, Interscience, London 1966, p. 400, 571.

with σ character which will also be locally symmetric and which is directed along the three-fold axis of the IO_3^- pyramid.⁵ One possible way for an "allowed" reaction between periodate and benzalazine should include an allowed decomposition of the iodine (V) analog of the complex (Fig. 1) as depicted in Scheme 1.

The intermediate produced by such reaction would be the tetracoordinated iodate complex, and this would be expected to have a structure like that of IO_2F_2^- , in which the lone pair occupies an equatorial position of a trigonal bipyramid. The structures of known halogen (III) compounds such as ICl_2^+ , BrF_3 or IF_4^- suggest that lone pair orbitals may have some p character¹¹ which would permit an allowed decomposition of the iodate (V) analog of the complex (Fig. 1). This would also accord with the non-existence of a malaprade-type glycol fission by iodate.^{3, 5}

The immediate difficulty, however, of imagining an additional step involving iodate ion I(V) to benzalazine to give the complex (Fig. 1) can be overcome by the possible pathway shown in Scheme 2. Note that some asymmetric mechanism must be active, since the oxygen atoms of IO_3^- are originally related by a three-fold axis which is lost in the product.

Thus an overall reaction between benzalazine and periodic acid is likely a two-step process involving an intermediate product.

The author thanks Dr. J.S. LITTLER, University of Bristol (England) for a stimulating discussion and a useful suggestion.

ALEXANDER J. FATIADI

Analytical Chemistry Division, Institute for Materials Research, National Bureau of Standards, Washington (D. C.) 20 234 (U. S. A.)

¹¹ E. JØRGENSEN, in *Halogen Chemistry*, Edition GUTMANN, Academic Press, New York 1967, p. 366, 369.

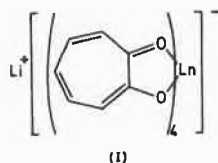
Infrared Spectra of Tetrakis(tropolonato) Lanthanide(III) Chelates: Evidence for Crystal Field Effects*

Summary

The infrared spectra of the fourteen complex ions $[\text{LnT}_4]^-$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$; $\text{T} = \text{tropolonato anion}$) have been determined. One band within the range 480 to 510 cm^{-1} is found to be significantly metal-sensitive and is accordingly assigned to the metal-oxygen stretching frequency, $\nu \text{Ln-O}$. This assignment is supported by comparison with the spectra of $[\text{CuT}_2]$ and $[\text{ScT}_3]$. $\nu \text{Ln-O}$ exhibits the double-bumped relationship with $4f$ -orbital population (with minima at $4f^0$, $4f^7$ and $4f^{14}$) which is expected in the presence of crystal field stabilization.

It is now well established¹⁻⁴ that the variation in metal-ligand stretching frequency ($\nu \text{M-L}$) through a series of isostructural $3d$ transition metal complexes with identical ligand composition may be interpreted in terms of crystal field theory. This communication represents the first reported evidence from infrared spectra for the presence of crystal field stabilization in isostructural complexes of the $4f^n$ lanthanide ions.

By contrast with the complexes of $3d$ metal ions, those of the $4f$ series generally crystallize with different numbers of coordinated solvent molecules so that an isostructural series is not usually realized. This difficulty is avoided in the tetrakis(tropolonato) complexes (I) which, in view of their identical 8-coordinate stoichiometry,⁵ were chosen for the present study.



* Received Dezember 2, 1971.

That the infrared spectra of the $[\text{LnT}_4]^-$ complex ions exhibit identical band patterns (Fig. 1) is in support of their isostructural character. The band within the range 490 to 520 cm^{-1} exhibits the maximum sensitivity to the coordinated Ln (III) ion and, on this basis, is assigned to the vibrationally purest (least-coupled) metal-oxygen stretching frequency, $\nu \text{Ln-O}$ (Table I).

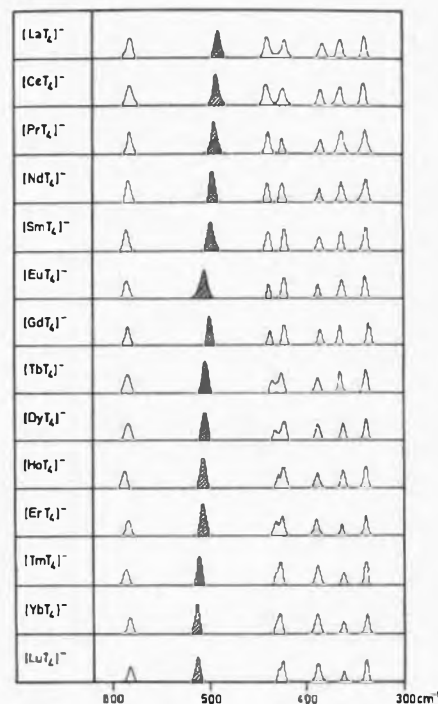


Fig. 1. Infrared spectra of complexes $\text{Li}[\text{LnT}_4]$

Table I. $Ln-O$ stretching frequencies ($\nu Ln-O$) and ($\nu-\nu_0$) values for $Li[LnT_4]$ complexes

Complex	Ion configuration	$\nu Ln-O$ (cm^{-1})	($\nu-\nu_0$) (cm^{-1})
Li[LaT ₄]	4f ⁰	490.5	0
Li[CeT ₄]	4f ¹	492	0
Li[PrT ₄]	4f ²	494.5	1.0
Li[NdT ₄]	4f ³	496	1.0
Li[SmT ₄]	4f ⁵	499	2.0
Li[EuT ₄]	4f ⁶	502	3.0
Li[GdT ₄]	4f ⁷	500	0
Li[TbT ₄]	4f ⁸	504	2.0
Li[DyT ₄]	4f ⁹	505.5	2.0
Li[HoT ₄]	4f ¹⁰	506.5	1.0
Li[ErT ₄]	4f ¹¹	508.5	1.5
Li[TmT ₄]	4f ¹²	510.5	1.5
Li[YbT ₄]	4f ¹³	512.5	1.5
Li[LuT ₄]	4f ¹⁴	512.5	0

Evidence in support of this assignment arises from a comparison of the spectra of $[CuT_2]$, $[ScT_3]$ and $[LnT_4]^-$. In $[CuT_2]$, the vibrationally purest $\nu Cu-O$ band is at 639 cm^{-1} since this band exhibits⁶ the maximum shift towards lower frequency on ^{18}O -labelling. The corresponding vibration in $[ScT_3]$, $\nu Sc-O$, has been assigned³ to the band at 583 cm^{-1} on the basis that this band exhibits the maximum shift on substitution of Sc(III) by other 3d transition metal(III) ions and because the shift parallels that of the crystal field stabilization energies (CFSE's), viz. $Sc < Ti < V < Cr > Mn > Fe < Co > Ga$. The values of $\nu M-O$ for the complexes $[CuT_2]$, $[ScT_3]$ and $[LnT_4]^-$ are in the order $Cu > Sc > Ln$ which is the order expected if we consider that the bonding capacity of the metal ion in these three complexes is distributed over 4, 6 and 8 bonds, respectively.

YATSIMIRSKII and KOSTROMINA⁷ have analysed the crystal field effects in complexes of $4f^n$ ions. The variation of CFSE with 4f-orbital population has the double-humped shape which also characterizes the variation of CFSE in complexes of $3d^n$ ions. Minima occur at the $4f^0$, $4f^7$ and $4f^{14}$ configurations, corresponding to those complexes which are not stabilized by the crystal field. Similar double-humped curves have been obtained^{8,9} for the logarithms of the cumulative stability constants, $\log \beta_n$, and other thermodynamic parameters of various rare earth complexes. The variation of $\nu Ln-O$ for the $[LnT_4]^-$ complex ions is seen (Fig. 2) to follow a similar relationship.

Following the procedure previously employed¹⁻⁴ to interpret the variation of $\nu M-L$ with 3d-orbital population in terms of crystal field theory, the $\nu Ln-O$ values are considered to be comprised of contributions from three predominant effects. Firstly, the increase in mass of the coordinated ion through the 4f series will tend to decrease $\nu Ln-O$; this effect will be small in view of the similar masses of the Ln(III) ions. Secondly, the lanthanide contraction will stabilize the $Ln-O$ bonds with increasing 4f orbital population and this will lead to a substantial increase in $\nu Ln-O$. The third contribution

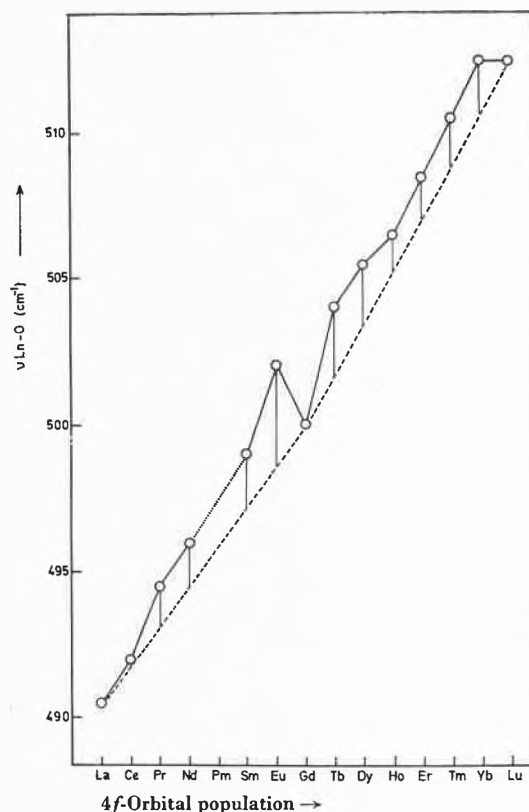


Fig. 2. Relationship between $\nu Ln-O$ and 4f-orbital population for $[LnT_4]^-$. The lower dashed line is the interpolation line representing ν_0 . The vertical lines represent ($\nu-\nu_0$)

arises from the crystal field stabilization and this effect is absent from the complexes of La(III), Gd(III) and Lu(III) with $4f^0$, $4f^7$ and $4f^{14}$ configurations. Hence an interpolation line drawn through the points for $4f^0$, $4f^7$ and $4f^{14}$ in Fig. 2 is considered to represent the frequencies (ν_0) which would be realized in the absence of crystal field stabilization, i.e. those which arise from the resultant of the mass effect and the effect of the ionic contraction. The substantial positive slope of the interpolation line is in accordance with the considerable stabilization of the $Ln-O$ bonds which is expected to accompany the contraction of the Ln(III) ions through the series.

¹ R. D. HANCOCK and D. A. THORNTON, *J. Mol. Structure* 4 (1969) 361; 6 (1970) 441.

² J. M. HAIGH, R. D. HANCOCK, L. G. HULETT and D. A. THORNTON, *J. Mol. Structure* 4 (1969) 369.

³ L. G. HULETT and D. A. THORNTON, *Spectrochim. Acta* 27A (1971) 2089.

⁴ G. S. SHEPARD and D. A. THORNTON, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 2212.

⁵ E. L. MUETTERTIES and C. M. WRIGHT, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 4706.

⁶ H. JUNG, *Spectrochim. Acta* 24A (1967) 1957.

⁷ K. B. YATSIMIRSKII and N. A. KOSTROMINA, *Zhur. Neorg. Khim.* 9 (1964) 1793.

⁸ D. L. CAMPBELL and T. MOELLER, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31 (1969) 1077.

⁹ L. A. K. STAVELEY, D. R. MARKHAM and M. R. JONES, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 30 (1968) 231.

On the basis of the above discussion, the difference ($\nu-\nu_0$) between the observed and interpolated frequencies represents the contribution to $\nu Ln-O$ arising from the crystal field stabilization. An analysis⁹ of thermodynamic parameters for the lanthanide diglycollate and dipicolinate complexes reveals that crystal field effects operate for the lanthanide ions on a scale between one and two factors of ten smaller than the effects for the 3d transition metal ions. The mean value of ($\nu-\nu_0$) for the $[LnT_4]^-$ complexes is approximately one-twentieth of the mean value³ of ($\nu-\nu_0$) for the vibrationally purest $\nu M-O$ band in the tris (tropolonato) $[MT_3]$ complexes of the 3d-transition metal (III) ions. This approximates very reasonably with the difference in magnitude of the crystal field effects suggested by the thermodynamic data when we take account of the fact that the variation in $\nu Ln-O$ will be reduced by vibrational coupling relative to a hypothetical vibrationally pure $\nu Ln-O$ band.

Experimental

The lithium salts of the complex anions were prepared by the reported⁵ procedures. Infrared spectra were determined on a Beckman IR-12 spectrophotometer on Nujol mulls between caesium bromide plates. The frequency of the band assigned to $\nu Ln-O$ was determined five times for each complex. Maximum discrepancy in this frequency was 0.5 cm^{-1} . For maximum precision, frequencies were read from the wavenumber drum, not the chart paper.

Acknowledgements

We thank Professor G. ANDEREGG for helpful discussion on stability relationships in lanthanide complexes and for hospitality extended to one of us (D.A.T.) while on study leave during 1971 at the Laboratorium für anorganische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich. We thank the University of Cape Town Research Grants Committee and the South African Council for Scientific and Industrial Research for financial assistance.

L. G. HULETT and D. A. THORNTON

Department of Physiology and Medical Biochemistry and
Department of Chemistry
University of Cape Town (South Africa)

The alkaloid of *Propylaea quatuordecimpunctata* L. (Coleoptera, Coccinellidae)*

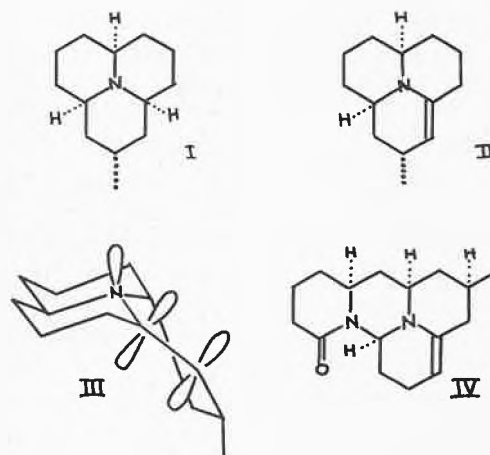
Summary: The structure of a new alkaloid propylein, from the beetle *Propylaea quatuordecimpunctata* L., is shown to be II.

During our continuing study^{1,2} of the defensive alkaloids of Coccinellidae we have examined the species *Propylaea quatuordecimpunctata* L. 800 specimens collected around Brussels during the summer of 1971 were blended in methanol, the supernatant was evaporated to dryness and reextracted with methylene chloride. Extraction of this solution with 5% HCl, followed by treatment with NH_4OH and another extraction with methylene chloride afforded about 20 mg of a new compound, propylein that appears to be the sole alkaloid of the beetle.

Propylein has the empirical formula $C_{13}H_{21}N$ (by mass spectrometry), was amorphous in our hands and is laevorotatory. The compound undergoes rapid degradation when kept as the free base. Its NMR spectrum shows an absorption of 3H at 0.92 ppm (ill-resolved doublet: CH_3-CH), a broad absorption of 2H from 3.05 to 3.20 ppm ($HC-N$) and one multiplet of 1H at 4.78 ppm ($HC=C$). The frequency of the olefinic proton is in agreement with values reported for enamine systems of the type $N-C=CH^3$. The presence of such a grouping is also indicated by a band at 1668 cm^{-1} in the IR spectrum. Propylein, however, has only end-absorption in the UV.

The fragmentation pattern observed in the mass spectrum of propylein very closely parallels that of precoccinellin², the tertiary amine corresponding the coccinellin (I), with all peaks shifted downwards by two mass units. This suggested a close relationship of structures and led to the hypothesis that propylein is one of the three possible dehydroprecoccinellins possessing only one olefinic proton. This was established by hydrogenation

of propylein over platinum oxide, yielding a compound identical with precoccinellin (R_f on TLC, MS). The reaction product was further oxidized with monoperphthalic acid to afford coccinellin (I), identical in all respects with an authentic sample.



Since the proposed structure I of coccinellin has been confirmed by X-ray diffraction⁴, one can deduce the structure II of propylein. Of the three possible dehydro-

* Received Dezember 15, 1971.

¹ B. TURSCH, D. DALOZE, M. DUPONT, J. M. PASTEELS and M. C. TRICOT, *Experientia*, in press.

² B. TURSCH, D. DALOZE, M. DUPONT, C. HOOTELE, M. KAISIN, J. M. PASTEELS and D. ZIMMERMANN, *Chimia* 25 (1971) 307.

³ W. A. AYER, J. K. JENKINS, S. VALVERDE-LOPEZ and R. H. BURNELL, *Can. J. Chem.* 45 (1967) 433.

⁴ D. LOSMAN and R. G. KARLSSON, personal communication (to be published shortly).

precocinellins mentioned above, only one can be expected to be devoid of the UV absorption typical of enamines. Indeed, as shown in figure III, the π -electrons system of the double bond and the unshared electrons of the nitrogen atom cannot be parallel in structure II. A very similar situation is found in the alkaloid anhydrolycocceruin (IV)⁵, which also shows only end-absorption in the

UV. The structure presented here for propylein has no implication regarding its absolute configuration.

B. TURSCH, D. DALOZE and C. HOOTELE
Université Libre de Bruxelles, Brussels (Belgium)

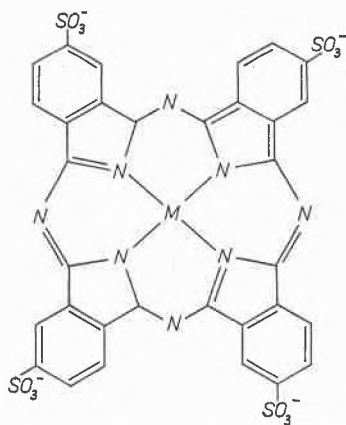
⁵ N. MILLER, C. HOOTELE, C. BRAEKMAN-DANHEUX and J. C. BRAEKMAN, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, in press.

Reversible Reaction of Cobalt(II) Tetrasulfophthalocyanine with Molecular Oxygen*

Summary

Absorption spectra of solutions of Co (II), Fe (III) and Mn (III) tetrasulfophthalocyanines have been studied under aerobic and anaerobic conditions. CoTSP reacts reversibly with molecular oxygen forming a stable oxygen adduct. The oxygen adduct with FeTSP is stable only in neutral solution and its formation is not fully reversible. No reaction of MnTSP with oxygen has been found.

During the study of catalytic effects of cobalt(II) tetrasulfophthalocyanine (CoTSP, formula I) on autoxidation reactions marked changes of absorption spectra of CoTSP solutions with time were found¹. Various effects of experimental conditions on absorption spectra of metal tetrasulfophthalocyanines were formerly described by some other authors²⁻⁵. BERNAUER and FALLAB² found that absorption spectra of CoTSP in aqueous and non-aqueous solutions are significantly different. The authors ascribed these differences to the existence of monomeric and dimeric forms of CoTSP in solution and to the respective shifts of the equilibrium position. This conception of equilibrium between monomeric and dimeric forms was also used by KOBAYASHI *et al.*³, and later by AHRENS and KUHN⁴ for the explanation of the influence of surface active substances and of concentration changes. None of all these authors, however, report a time change of absorption spectrum.



In our experiments the changes of absorption spectra of CoTSP solutions in nitrogen and in oxygen atmosphere

were followed. The absorption spectrum of freshly prepared alkaline solution of CoTSP shows two absorption bands, at 626 and 670 nm (Fig. 1, curve 1). In the presence of oxygen the absorption at 626 nm gradually decreases and that at 670 nm increases at the same time (Fig. 1, curve 2). The limiting values are reached within several hours or days, according to temperature and to pH. If the oxygenated solution of CoTSP is being bubbled with thoroughly purified oxygen-free nitrogen at 70°C the reverse reaction occurs (Fig. 1, curve 3, 4). The bubbling with nitrogen at room temperature is without any effect. The whole cycle consisting of oxygenation and deoxygenation can be repeated many times without any noticeable irreversible change. The occurrence of the isosbestic point at 645 nm (Fig. 1) demonstrates the presence of only two absorbing substances in the solution and the reversibility of the transformation described.

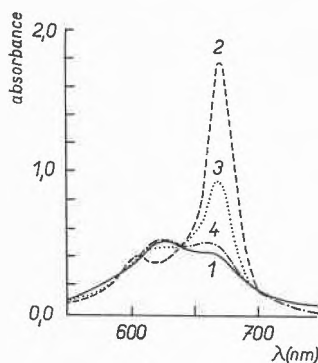


Fig. 1. Absorption spectrum of CoTSP

Curve 1 fresh solution
Curve 2 after 150 min bubbling with O₂
Curve 3 after 60 min bubbling with N₂ at 70°C
Curve 4 after 120 min bubbling with N₂ at 70°C
1 · 10⁻⁵ M CoTSP; 0,1 M NaOH

* Received Dezember 16, 1971.

¹ D. M. WAGNEROVÁ, E. SCHWERTNEROVÁ and J. VEPŘEK-ŠÍŠKA, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, in press.

² K. BERNAUER and S. FALLAB, *Helv. Chim. Acta* 44 (1965) 1287.

³ H. KOBAYASHI, Y. TORII and N. FUKADA, *J. Chem. Soc. Japan* 81 (1960) 694.

⁴ U. AHRENS and H. KUHN, *Z. physik. Chem. (Frankfurt)* 37 (1963) 1.

⁵ J. H. WEBER and D. H. BUSCH, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 472.

Reversible oxygenation of CoTSP can be proved also in acid solution. When compared with the alkaline solution the difference is that the oxygenated form of CoTSP is less stable and can be decomposed by bubbling with nitrogen even at room temperature within several minutes. Irreversible changes of absorption spectra, caused probably by the decomposition of CoTSP, can be noticed already after one hour.

From the results presented it is evident that the absorption band at 626 nm belongs to the CoTSP, the absorption band at 670 nm to an adduct of CoTSP with molecular oxygen. These absorption bands can by no means be ascribed to the existence of monomeric and dimeric species in solution. The properties of the oxygen adduct resemble closely those of the well described synthetic reversible oxygen-carrying chelates⁶. It may be assumed that the composition of the CoTSP adduct is similar to the other oxygen-carriers represented either by the formula $\text{CoTSP} \cdot \text{O}_2$ or $\text{CoTSP} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{CoTSP}$.

Experiments, similar to those previously mentioned, have been made with Mn(III) and Fe(III) tetrasulphophthalocyanines. In alkaline solution MnTSP shows a sharp band at 684 nm and a lower one at 626 nm. The complicated change of the absorption spectra with time can be explained, in agreement with FENKART and BRUBAKER⁷, as the result of hydrolytic processes. No effect of oxygen was found.

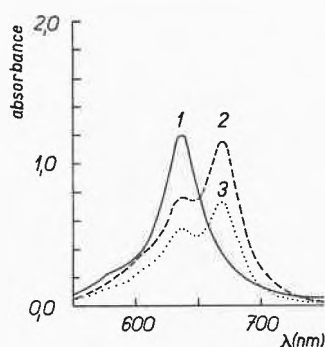


Fig. 2. Absorption spectrum of FeTSP

Curve 1 fresh solution

Curve 2 after 10 min bubbling N_2 at 70°C

Curve 3 after 10 min bubbling O_2 at 70°C

$2 \cdot 10^{-5}$ M FeTSP; 0.1 M NaOH

The absorption spectrum of the fresh alkaline solution of Fe(III)TSP (formulated according to WEBER and BUSCH⁸) shows a sharp band at 634 nm, which decreases with time (Fig. 2, curve 1). Simultaneously a new band at 668 nm appears and reaches its limit within 6 hours at room temperature. Subsequently a slow decomposition of the complex is observed. The increase of the band at

668 nm is independent on aerobic or anaerobic conditions and is entirely irreversible (Fig. 1, curve 2, 3). An opposite reaction, i.e. an increase of the original band at 634 nm, was never found.

The absorption spectrum of the FeTSP solution in water ($\text{pH} = 6.5$) does not change with time. The bubbling of purified nitrogen through the solution at 70°C causes an increase of the band at 668 nm i.e. the same change as occurs during the ageing of the alkaline solution. This change, however, can be reversed by the action of oxygen. The reversible reaction is probably accompanied by partial breakdown of the complex, as the full initial height of the band could not be reached.

The behaviour of FeTSP in neutral solution is almost identical with that described by VONDERSCHMITT, BERNAUER and FALLAB⁹ in spite of the fact that their initial product was Fe(II)TSP characterized by an absorption band at 670 nm. These authors found an increase of absorption at 623 nm under oxygen; the change can be reversed by the influence of nitrogen at 70°C . The absorption band at 632 nm is ascribed to a binuclear adduct with oxygen $\text{TSPFe} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{FeTSP}$. Though it could be possible that compounds formulated as Fe(III)TSP and $\text{TSPFe(II)} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{Fe(II)TSP}$ had identical spectra (absorption band at 632 to 634 nm) it seems more probable that in fact only one compound exists.

Experimental

Metal tetrasulphophthalocyanines were prepared according to WEBER and BUSCH⁸ by melting sodium salt of sulfophthalic acid, urea, ammonium chloride and respective metal chloride. The crude product was purified by repeated dissolving and salting out from the solution, washing with ethanol-water mixture and extracting by absolute ethanol.

Other chemicals were of analytical grade.

Absorption spectra were measured with a recording spectrophotometer Unicam SP 800 B, in cells of 1 cm path length. The cells were sealed by silicon rubber. The solution was bubbled with gas directly in the cuvette by means of an injection needle put through the rubber closure. Nitrogen was purified from traces of oxygen by bubbling through Cr(II) chloride solution.

J. VEPŘEK-ŠIŠKA, E. SCHWERTNEROVÁ
and D. M. WAGNEROVÁ

Institute of Inorganic Chemistry
Czechoslovak Academy of Sciences, Prague

⁶ E. BAYER and P. SCHRETTZMANN, *Structure & Bonding* 2 (1967) 181.

⁷ K. FENKART and C. H. BRUBAKER jr., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 30 (1968) 3245.

⁸ J. H. WEBER and D. H. BUSCH, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 469.

⁹ D. VONDERSCHMITT, K. BERNAUER and S. FALLAB, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 951.

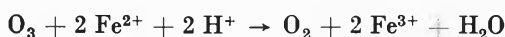
Oxydation de Fe^{2+} par O_3 en réacteur semi-continu parfaitement agité*

Abstract

Ferrous ion oxidation by ozonised air was carried out in a laboratory well-mixed semi-flow batch reactor. Ozone transfer is shown to proceed according to ASTARITA's fast reaction regime. Experimental data are compared to figures obtained by means of the reactor model equation, the use of which is made very simple by introducing a dimensionless group (J), which is directly related with the ozone reaction efficiency. A method is thereby established for the determination of the interfacial mass transfer area as a function of agitation and superficial gas velocity.

1. Introduction

Traitant l'oxydation irréversible



en présence d'un grand excès de Fe^{2+} , comme une réaction de pseudo-premier ordre, CONOCCHIOLI et coll.¹ ont déterminé à 25°C et en milieu perchlorique, une constante cinétique

$$k = (1,7 \pm 0,4) 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}.$$

Nous réalisons cette oxydation en réacteur semi-continu parfaitement agité, en solution sulfurique de pH 2. Selon la classification que donne ASTARITA² des phénomènes d'absorption accompagnés de réaction chimique, le réacteur fonctionne en régime de «réaction rapide».

L'équation de fonctionnement du réacteur conduit à la définition d'un nombre adimensionnel (J) qui décrit de façon frappante l'efficacité avec laquelle le réactif gazeux est consommé par la réaction en phase liquide.

2.1. Calcul d'un réacteur semi-continu parfaitement agité

Réalisons la réaction $\text{A} + n\text{B} \rightarrow \text{produits}$, dont la cinétique est du type $r_A = kab$, dans le réacteur représenté à la Fig. 1, et fixons les conditions de telle sorte que soit réalisé le régime de «réactions rapide» (voir 2.2).

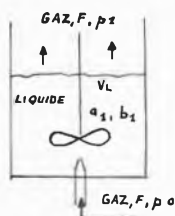


Fig. 1
Réacteur semi-continu parfaitement agité

Supposons que p_0 , pression de A à l'entrée, soit assez faible pour qu'on puisse négliger la variation du débit gazeux F entre l'entrée et la sortie.

Le bilan de A, relatif à la phase gazeuse, s'écrit :

$$(p_0 - p_1) \frac{F}{RT} - a_L V_L K_L (a_e - a_1) = 0 \quad (1)$$

avec $a_e H = p_1$.

a_L : aire interfaciale par unité de volume de phase liquide. Dans la phase liquide, les bilans de A et B sont :

$$V_L \frac{da_1}{dt} - a_L V_L K_L (a_e - a_1) + k a_1 b_1 V_L = 0, \quad (2)$$

$$V_L \frac{db_1}{dt} + n k a_1 b_1 V_L = 0. \quad (3)$$

Avec les hypothèses suivantes :

- régime de réaction rapide: $a_1 = 0$ dans (2),
- résistance en phase gazeuse négligeable, et réaction de pseudo-premier ordre :

$$K_L = k_L = \sqrt{k b_1 D} \quad (\text{voir 2.2}),$$

et en posant $Z = b_1/b_0$, b_0 étant la concentration de B au temps $t = 0$, on obtient par intégration :

$$2(1 - \sqrt{Z}) + \frac{V_L RT}{HF} M(1 - Z) = \frac{p_0}{b_0} \frac{n}{H} M t \quad (4)$$

avec

$$M = a_L \sqrt{k b_0 D}. \quad (5)$$

En faisant $Z = 0$ dans (4), on obtient le temps nécessaire à la transformation complète du réactif B en phase liquide :

$$t_f = \left(\frac{M + 2HF/V_L RT}{M} \right) \frac{b_0 V_L}{n N}, \quad (6)$$

N étant le débit molaire du réactif gazeux A.

Le temps $\frac{b_0 V_L}{n N} = t_m$ est évidemment le temps *minimum* pour transformer la totalité de B; la relation (6), réécrite

$$t_f = J t_m \quad (7)$$

signifie donc que le taux d'utilisation de A est de 100% lorsque $J \cong 1$. Le fonctionnement du réacteur s'écarte d'autant plus de ce caractère idéal, que la valeur de J est plus élevée.

2.2. Choix du régime d'absorption²

L'absorption d'un gaz A participant en phase liquide à une réaction $\text{A} + n\text{B}$, se produit en régime de «réaction rapide» à condition que le nombre de HATTA, γ , ait une valeur suffisante :

$$\gamma = \sqrt{k_1 D / k_L^0} \geq 4 \text{ pour une réaction du premier ordre}^3.$$

Dans ce cas, le coefficient de transfert prend la forme très simple, indépendante de k_L^0 :

$$k = \sqrt{k_1 D} = \sqrt{k b_1 D}. \quad (8)$$

* Reçu le 25 décembre 1971.

¹ T.J. CONOCCHIOLI, E.J. HAMILTON jr. et N. SUTIN, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1965) 926.

² G. ASTARITA, *Mass Transfer with Chemical Reaction*, Elsevier, 1967.

³ H. HIKITA et S. ASAI, *Kagaku Kogaku* 27 (1963) 823.

Toutefois, k_L^0 doit être estimé en vue du calcul de γ . Dans notre cas, on trouve $k_L^0 = 0,019$ cm/sec (voir en annexe, le calcul de k_L^0 et ses limitations). En retenant $k = 2 \cdot 10^5$ M⁻¹ sec⁻¹ pour ordre de grandeur de la constante cinétique, il vient

$$\gamma = 15.$$

On réalise donc le régime de réaction rapide, et il en est ainsi tant que b_1 reste supérieur à environ 5 à 10% de la valeur initiale b_0 ($= 2 \cdot 10^{-2}$ M).

3. Etude expérimentale

3.1. Appareillage – déroulement d'un essai

Le réacteur semi-continu (Fig.1), d'un diamètre de 11,8 cm, est pourvu d'un agitateur Quickfit ST1/1 (2 pales, largeur 7,2 cm), et alimenté en gaz par un orifice de 0,1 cm de diamètre. Le circuit de gaz comporte un compresseur d'air, différents appareils de purification, un ozoniseur et un débitmètre à capillaire.

Un essai comporte l'action, à 25 °C, d'un courant d'air ozonisé sur 500 ml d'une solution sulfurique de Fe²⁺ ($b_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ M), pendant un temps déterminé, le débit gazeux et la vitesse d'agitation étant fixés. Le pH est maintenu à 2 pendant l'essai. A la fin de celui-ci, on dose $b_1 = [\text{Fe}^{2+}]$ par le dichromate en présence de diphénylamine.

Deux dosages de la teneur en O₃ de l'air ozonisé sont effectués, immédiatement avant et après l'essai. La moyenne des deux résultats (l'écart maximum observé est de 2,5%) permet de calculer le débit N d'ozone. Le dosage est réalisé par absorption dans une solution de KI tamponnée à pH 7, et titrage de l'iode par Na₂S₂O₃ 0,1 N, après acidification par H₂SO₄ dilué⁴.

3.2. Effets de l'agitation et du débit gazeux

La Fig.2 représente les courbes $Z = b_1/b_0$ observées en fonction de t/t_m , au cours de 6 groupes d'essais effectués avec un débit d'air ozonisé identique, et comme paramètre, la vitesse de rotation N_T de l'agitateur.

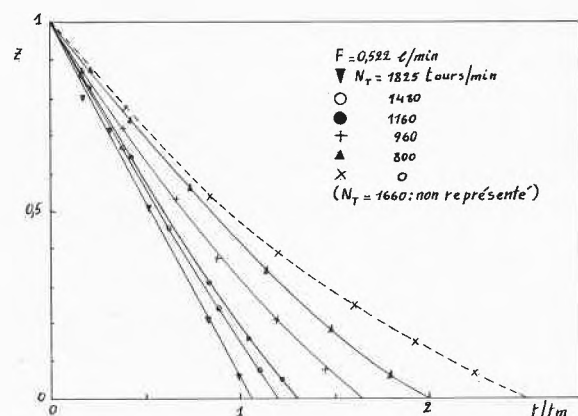


Fig. 2. Effet de l'agitation

Pour $N_T = 1825$, la décroissance de Z est linéaire, et le taux d'utilisation d'O₃ est voisin de 100%. A mesure que N_T décroît, le fonctionnement du réacteur se dégrade sensiblement, pour se rapprocher, à $N_T = 800$, de celui du réacteur non agité.

A la Fig.3, par contre, le paramètre variable est le débit F , tandis que N_T est constant. On voit que l'augmentation du débit gazeux entraîne une diminution progressive du taux d'utilisation de l'ozone.

4. Discussion et conclusion

Il découle de la relation (7) que, pour chaque groupe d'essais, le nombre J peut être relevé sur les graphiques des Fig.2 et 3; J n'est autre chose que l'abscisse de l'intersection de chacune des courbes avec l'axe $Z = 0$.

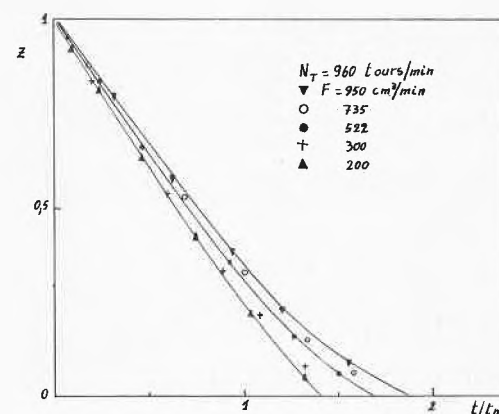


Fig. 3. Effet du débit gazeux

La connaissance de J permet alors le calcul de M , et finalement celui de a_L selon (5)*. Les résultats sont rassemblés aux tableaux 1 et 2.

Tableau 1. Effet de l'agitation

N_T (tours/min)	1825	1660	1480	1160	960	800
J	1,03	1,10	1,18	1,29	1,64	2,00
M (sec ⁻¹)	4,65	1,41	0,78	0,48	0,22	0,14
a_L (cm ⁻¹)	17	5,27	2,86	1,76	0,82	0,51

1° L'évolution du réacteur vers un fonctionnement idéal lorsque l'agitation croît est mise en évidence par les valeurs de J . A l'origine de cette évolution se trouve la forte dépendance de l'aire interfaciale a_L vis-à-vis de la vitesse d'agitation. La Fig.4 montre que dans le domaine de N_T étudié, la pente de la droite $\log a_L / \log N_T$ a une valeur de 3.1.

Note: On a exclu de la Fig.4 le point ($N_T = 1825$; $a_L = 17$). Cette valeur élevée de a_L , physiquement peu significative, découle du fait que J est proche de 1. Par définition, en effet, $a_L \rightarrow \infty$ lorsque $J = 1$. Puisqu'en pratique, a_L ne peut pas croître à l'infini, il est clair que J peu tout au plus tendre asymptotiquement vers 1.

2° Le débit gazeux est transformé au tableau 2 en «vitesse superficielle» V_S , i.e. débit rapporté à la section du réacteur. Lorsque F augmente, la détérioration

* Nous prenons $D = 2 \cdot 10^{-5}$ cm sec⁻¹ et $H = 98$ atm litre mole⁻¹.

progressive du fonctionnement du réacteur, observée expérimentalement, s'explique par l'accroissement parallèle de J . Celui-ci est dû au fait que M (proportionnel à a_L) croît moins que proportionnellement à F . C'est du reste ce qu'on peut lire à la Fig. 4, où la pente de la droite $\log a_L / \log V_S$ est égale à 0,51.

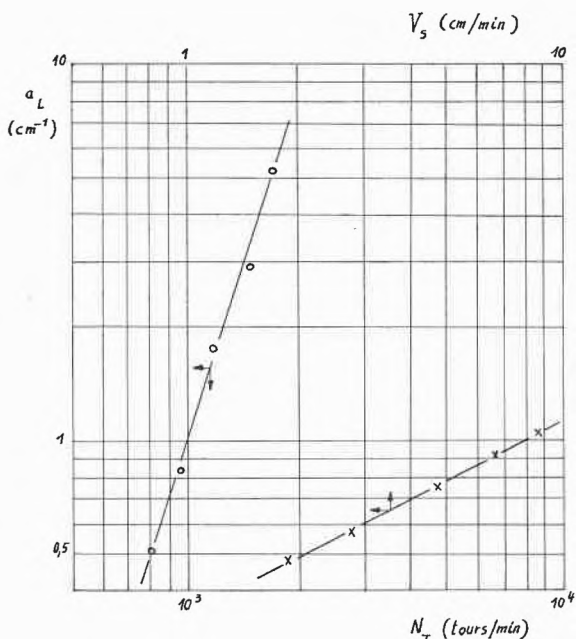


Fig. 4. Influence de l'agitation (O) et du débit gazeux (x) sur l'aire interfaciale

Tableau 2. Effet du débit gazeux

F (cm ³ /min)	200	300	522	735	950
V_S (cm/min)	1,82	2,73	4,75	6,67	8,63
J -	1,40	1,51	1,69	1,79	1,89
M (sec ⁻¹)	0,13	0,16	0,20	0,25	0,29
a_L (cm ⁻¹)	0,48	0,57	0,74	0,91	1,04

Conclusion

En régime de « réaction rapide », le coefficient de transfert d'absorption accompagnée de réaction chimique ne dépend pas du coefficient d'absorption physique k_L^0 , mais essentiellement de l'aire interfaciale a_L . Nous avons illustré l'effet de cette variable-clé dans le cas de l'oxydation des ions ferreux par l'air ozonisé, en mettant en évidence l'effet sur a_L des variables opératoires agitation et débit gazeux. Le modèle proposé pour le fonctionnement du réacteur semi-continu parfaitement agité rend compte correctement des phénomènes expérimentaux.

Annexe: Calcul de k_L^0

1. Calcul du diamètre des bulles gazeuses, émises par un orifice unique⁷:

- à faible débit: $d_b^0 = 6 D_0 \sigma / g (\rho_L - \rho_G)$ $d_b = 0,35$ cm
 - à débit « intermédiaire »:
 $d_b = 0,18 D_0^{0,5} N_{Re}^{0,33}$ $d_b = 0,35$ à $0,6$ cm

Le premier des deux résultats est plus conforme à la réalité de nos essais. Mais la valeur choisie pour d_b n'influence pas le calcul de k_L^0 , ainsi que l'indique le calcul effectué au moyen de la corrélation ci-dessous, et comme l'a montré CALDERBANK⁸.

2. Evaluation de k_L^0 : pratiquement indépendant de l'agitation⁹, k_L^0 est donné par la corrélation de HUGMARK relative aux systèmes à bulles isolées¹⁰:

$$N_{Sh} = \frac{k_L^0 d_b}{D} = 2 + 0,061 \left[N_{Re}^{0,484} N_{Sc}^{0,338} \left(\frac{d_b g^{1/3}}{D^{2/3}} \right)^{0,072} \right]^{1,81}$$

$$k_L^0 = 0,019 \text{ cm/sec.}$$

Si on admet l'existence d'interactions entre bulles, le facteur 0,061 est remplacé par 0,0187, et on obtient $k_L^0 = 0,0058$ cm/sec. Cela conduit à $\gamma \cong 45$ (voir 2.22), ce qui renforce l'hypothèse d'une « réaction rapide », sans que ne soit atteint le régime de « réaction instantanée ».

Notations

a, b	concentrations de A, B, respectivement réactif gazeux et liquide	mole/litre
a_L	aire interfaciale par unité de volume de phase liquide	cm ⁻¹
d_b	diamètre des bulles gazeuses	cm
D	diffusivité de A dans la phase liquide	cm ² /sec
D_0	diamètre de l'orifice d'alimentation de gaz	cm
F	débit gazeux	cm ³ /min
H	constante de HENRY	litre atm/mole
J	$(M + 2 HF / V_L RT) / M$	-
k_1	constante cinétique de pseudo-premier ordre	sec ⁻¹
k_L, K_L	coefficient de transfert en phase liquide, avec réaction chimique	cm/sec
k_L^0	coefficient de transfert en phase liquide, sans réaction chimique	cm/sec
M	$a_L / \sqrt{k b_0 D}$	sec ⁻¹
n	coefficient stœchiométrique	-
N	débit molaire de A	mole/sec
N_T	vitesse de rotation de l'agitateur	tours/min
p	pression partielle de A	atm
t_f	temps d'épuisement du réactif B	min
t_m	temps minimum d'épuisement du réactif B	min
V_L	volume de phase liquide	litre
V_S	vitesse superficielle de la phase gazeuse	cm/min
Z	b_1/b_0 , proportion de réactif B substituant au temps t	-
γ	nombre de HATTA, $\sqrt{k_1 D} / k_L^0$	-
σ	tension interfaciale gaz-liquide	g/cm
$g \rho_L, g \rho_G$	poids spécifiques, phases liquide et gazeuse	g/cm ³

ANDRÉ SCHREIBER

Université Nationale du Zaïre, Campus de Lubumbashi, B.P. 1825, Lubumbashi (République du Zaïre)

⁴ Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl) VII/1 (1954) 338, G. THIEME.

⁵ PERRY, Chemistry and Engineering, Handbook, 4^e édition, 1963, p. 14.

⁶ KIRK-OTHMER, Encyclopedia of Chemical Technology 9 (1952) 736.

⁷ R. W. SCHAFFLEIN et T. W. F. RUSSEL, Ind. Eng. Chem. 60 (1968) 5, 12.

⁸ P. H. CALDERBANK et M. B. MOO-YOUNG, Chem. Eng. Sci. 16 (1961) 39.

⁹ S. SIDEMAN, O. HORTACSU et J. W. FULTON, Ind. Eng. Chem. 58 (1966) 7, 32.

¹⁰ G. A. HUGMARK, Ind. Eng. Chem. Process Design Develop. 6 (1967) 2, 218.

Vortragsreferate

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich

4. November 1971

Prof. Dr. H. AMMANN-BRASS (Fribourg), *Photogelatine vor hundert Jahren und heute*

Gelatine als Bindemittel

Am 8. September 1971 waren es genau hundert Jahre her, daß der englische Arzt R. L. MADDOX die Gelatine als Bindemittel für photographische Silberhalogenidschichten vorschlug und ein Rezept zur Herstellung einer Silberbromidemulsion unter Anwendung von Gelatine mitteilte. Seinen Ausführungen ist zu entnehmen, daß er die Gelatine vor deren Benutzung mit kaltem Wasser wusch. Dieser experimentelle Kunstgriff war möglicherweise für das Gelingen der Versuche entscheidend, um so mehr, als MADDOX die Bildung von Silberbromid in Gegenwart eines Silbernitratüberschusses vornahm. Auf diese Weise erhaltene Emulsionen lieferten brauchbare Bilder. Obwohl die Technik der Emulsionsbereitung nach seinen eigenen Angaben recht erhebliche Mängel aufwies, schuf MADDOX doch zweifellos die Grundlage zur photographischen «Trockenplatte», die, im voraus hergestellt, jederzeit zur Aufnahme bereit ist.

Photogelatine

Gelatine ist – chemisch betrachtet – kein eindeutig definiertes Individuum. Im Gegenteil: der Ausdruck «Gelatine» ist ein sehr weitgespannter Begriff! Gelatine wird aus Kollagen gewonnen, das in Haut und Knochen tierischen Ursprungs vorkommt. Das Kollagen gehört zur Gruppe der Faserproteine und ist in Wasser unlöslich. Durch teilweise hydrolytischen Abbau (meist in Kalkmilch) geht es in die warmwasserlösliche Gelatine über. Wie ihr Ausgangsprodukt ist auch Gelatine ein hochmolekulares Polypeptid. Die Proportionen der im Molekül vorhandenen Bausteine, den Aminosäuren, variieren nur in geringem Ausmaß, dagegen unterliegen sowohl die Molekulargröße als auch die Molekulargewichtsverteilung erheblichen Schwankungen.

Als charakteristisches Merkmal der Gelatine ist die Gelierfähigkeit ihrer Lösungen beim Abkühlen zu erwähnen, die technologisch von größter Tragweite ist (maschineller Emulsionsauftrag). Außer der proteinischen Hauptsatzsubstanz enthält die Gelatine nach ihrer Gewinnung aus dem Kollagen zusätzlich eine Anzahl fremder Begleitsubstanzen, wie z.B. Nichtkollagen-Proteine, niedermolekulare Abbauprodukte von Kollagen- und Nichtkollagen-Proteinen und anorganische und organische – im Laufe der Fabrikation hinzugefügte oder neu entstandene – Verbindungen. Die hochpolymere proteinische Grundsubstanz der Gelatine ist in der Hauptsache verantwortlich für das Schutzvermögen und die Regulierung des Stofftransportes durch die Gelatinemembran, die das Silberbromidkorn umgibt.

Die Begleitsstoffe sind im technischen Begriff «Gelatine» mit eingeschlossen. Ihr prozentualer Gewichtsanteil wird im allgemeinen unter 0,5 bis 1% liegen, beträgt aber in Ausnahmefällen schätzungsweise auch 3 bis 5% und mehr. Unter den Begleitsstoffen sind die Reif- und die Hemmkörper zu erwähnen, deren wichtigste Vertreter als Thiosulfat bzw. Nukleinsäure identifiziert wurden. Während ersteres in Photogelatinen bis zu etwa 200 ppm (entsprechend 40 ppm Aktivschwefel) vorkommt, erreicht der Nukleinsäuregehalt im Höchstfall etwa 3000 ppm. Art und Konzentration dieser Begleitsubstanzen ändern sich innerhalb weiter Grenzen. Sie bestimmen den Charakter der Gelatine, der über die Anwendung im Emulsionsrezept entscheidet. Je nach ihrer Natur schalten sich die Begleitsstoffe im Ablauf des Emulsionsprozesses ein, bisweilen in nützlicher, bisweilen auch in unerwünschter Weise.

Gelatinefabrikation

Die großenteils aus den Schlachthäusern und Gerbereien herangeführten tierischen Rohstoffe (Haut, Knochen) und die eingeschlagenen Wege zur fabrikatorischen Erzeugung der Gelatine sind vielfältig. Je nach Rohmaterial und Aufschlußmethode entstehen völlig verschiedenartige Gelatinen. Einige von ihnen werden für die Emulsionsherstellung als gut befunden, andere auf Grund der praktischen Prüfung vom Verbraucher abgelehnt.

Das Ergebnis der Umwandlung der tierischen Rohstoffe in Gelatine hängt ab: 1. von Qualität und Homogenität, insbesondere von der Verderblichkeit (Bakterienanfälligkeit) des Rohmaterials; 2. von der heterogenen Beschaffenheit des Rohmaterials; 3. von der Größe der Fabrikationscharge; 4. von saisonbedingten Klimaeinflüssen (z.B. Temperaturunterschiede während der Äscherung); 5. von der Gesamtbehandlungsdauer des Rohmaterials (etwa 60 bis 100 Tage), und noch vielen anderen Faktoren.

Die Technologie der Gelatinefabrikation hat sich zuerst nur schrittweise, in den letzten fünfundsiebzig Jahren aber sprunghaft weiterentwickelt. Aus den wenig einladenden, oft unsauber anmutenden Betrieben der Frühzeit sind inzwischen saubere und moderne, mit allen erdenklichen maschinellen (zum Teil automatisierten Einrichtungen ausgestattete Fabriken) herangewachsen. Leistungsfähige, mit den Errungenschaften neuester Prüftechnik ausgerüstete Laboratorien stehen der Produktion zur Verfügung.

Die an den Fabrikanten gestellten Anforderungen nehmen mit dem technologischen Fortschritt zu, und jede Änderung zieht unweigerlich ihre Konsequenzen nach sich.

Neben dem «alkalischen» Aufschluß des Kollagens mit Kalkmilch hat in den Nachkriegsjahren der «saure» Aufschluß an Interesse gewonnen (Pigskin-Gelatine). Solche Erzeugnisse haben in der Photofabrikation für Hilfsschichten Eingang gefunden. Der Einsatz in der Emulsionstechnik erfolgt jedoch – wegen des unterschiedlichen Verhaltens «saurer» und «alkalischer» Gelatinen gegenüber dem Silberhalogenid – nur sehr zögernd. Der «alkalische» Gelatinetypus hat seine Vorrangstellung im Emulsionsansatz bis jetzt behauptet. Die «saure» Vorbehandlung der Rohmaterialien hat eine drastische Verkürzung der Herstellungsdauer auf zwei bis drei Wochen zur Folge. Die Erzeugung von löslichem Kollagen für Emulsionszwecke macht in der letzten Zeit in Fachkreisen mit Recht von sich reden, steckt aber noch immer im Versuchsstadium.

Prüfung

Vor rund dreißig Jahren begnügte sich der Fachmann mit der Tatsache, daß jede einzelne Gelatine im praktischen Emulsions-einsatz «gut» oder «schlecht» war. Als einziger gangbarer Weg zur Gelatineauswahl wurde die Anwendung des in Frage stehenden Produktes unter peinlich exakter Einhaltung derjenigen Arbeitsbedingungen erachtet, welche für die Fabrikation vorgeschrieben waren. Diese Methode fand in allen Emulsionsbetrieben Eingang. Vorschläge, welche auf eine Charakterisierung der Photogelatine auf Grund von physikalischen, kolloidchemischen und chemisch-analytischen Merkmalen hinzielten, wurden vom Praktiker als unannehmbar bezeichnet.

Zusätzlich zum praktischen Emulsionstest erwiesen sich einzelne spezifische, chemische Reaktionen für die Gelatinebeurteilung als nützlich, so z.B. der Vogel-Test (zur Abschätzung der Reduktionseigenschaften), der Abibat-Test (zur Bestimmung des gelatinegebundenen labilen Schwefels), der Trübungs-test (zur Messung der Hemmeigenschaften).

Außerhalb des Emulsionslaboratoriums erhaltene Prüfergebnisse, die nur indirekte Schlüsse auf das Verhalten der Gelatine in der Emulsion zulassen, wurden vom Praktiker meist mit äußerster Zurückhaltung behandelt.

Von der Überlegung ausgehend, daß die treffende Beurteilung von Photogelatinen eine der wichtigsten Voraussetzungen für den Fortschritt in der Herstellung und im Verbrauch ist, hat der Verfasser, von A. STEIGMANN'S Trübungstest inspiriert, ein emulsionsunabhängiges Prüfverfahren ausgearbeitet, das eine rasche Klassifizierung aller Photogelatinen erlaubt. In Laboratorium und Betrieb verbreitet, bewährt sich der *Standard-Trübungstest* als gutes Verständigungsmittel zwischen Gelatinehersteller und -verbraucher. Besser als jedes andere Prüfverfahren zeigt dieses die Fortschritte auf dem Photogelatine-Sektor von 1945 bis heute.

Grundgelatine

In Fachkreisen bedient man sich zur Unterscheidung von Gelatinen der Begriffe «aktiv», «inaktiv», «gehemmt», «ungehemmt», «inert», «leer» und noch vieler anderer. Ihre Interpretation läßt leider viel zu wünschen übrig. In einem wesentlichen Punkt sind sich jedoch alle Spezialisten einig, daß nämlich eine enge Korrelation zwischen dem Typus einer Gelatine und den mit dieser erreichbaren sensitometrischen Emulsioneigenschaften besteht. Ein unvorstellbar großes Sortiment an Photogelatinen wurde zur Steuerung des Emulsionsprozesses eingesetzt. Die prophetische Voraussage von A. STEIGMANN, daß die Photogelatine sich aus einer Grundgelatine durch dosierte Zugabe emulsionsaktiver, chemisch eindeutig definierter Verbindungen aufbauen lasse, nähert sich ihrer Verwirklichung. Zweifellos ist noch nicht abgeklärt, wie weit die Vereinfachung des Gelatineproblems getrieben werden darf. Doch steht schon jetzt fest, daß sich die Beschränkung auf eine einzige oder nur wenige Grundgelatinen in den Emulsionsfabriken mehr und mehr durchsetzt.

Der Werdegang der Photogelatine in den letzten fünf- und zwanzig Jahren läßt eine eindeutige Schwerpunktsverlagerung vom hochaktiven zum inerten Typus erkennen. Dank dieser Tendenzänderung wird auch der Überblick über einfache und schwierigere Arbeitsabläufe erleichtert. Die Anwendung von drei und bisweilen mehr Gelatinesorten in einem Emulsionsrezept – vor drei Dezennien keine Ausnahme – kann in modernen Arbeitsverfahren als überholt bezeichnet werden.

Gelatineersatz

In den Laboratorien der Industrie wurden große Anstrengungen unternommen, die vielgeschmähte Gelatine durch Einsatz *vollsynthetischer Hochpolymere* zu verdrängen. Diese Bemühungen sind gescheitert. Eine große Zahl synthetischer Polymere wurden auf ihre Eignung als Bindemittel an Stelle der Gelatine versucht. Als wichtigste sind zu nennen: Polyvinylalkohol, Polyvinylacetal, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäure, diverse Polyacrylamide und – vor wenigen Jahren – ein Mischpolymerisat des Japaners T. YANO, das die besondere Aufmerksamkeit der Fachwelt auf sich zog.

Der jetzige Stand der Untersuchungen zeigt unverkennbar die großen Vorteile der Gelatine für die Emulsionstechnik. Er läßt auch erkennen, welche Wege der Gelatine in dieser Richtung noch offenstehen, von denen bis heute kein Gebrauch gemacht wurde (Verbesserungen in der Herstellung und Anwendung von Reinstgelatinen). Andererseits darf der Experte auch die Nutzenanwendung der vollsynthetischen Hochpolymere nicht kategorisch ablehnen. Es lassen sich mit ihnen in der Praxis tatsächlich eindeutige, mechanische Qualitätsverbesserungen für Photomaterialien erzielen, die mit Gelatine allein nicht erreicht worden sind. Es ist eine Ermessensfrage, wie weit synthetische Bindemittel zum Vorteil der Fertigverarbeitung von Emulsionen zugezogen werden können.

Die Gewinnung von *Gelatinederivaten* aus natürlicher Gelatine und ihre Anwendung in der Emulsion läßt der Spekulation der Experten weiteren Spielraum.

So ist die Diskussion über das Bindemittel für die photographische Emulsion noch in vollem Fluß.

Ausblick

Wir stehen vor der Tatsache, daß die Gelatine ihre führende Rolle als Bindemittel in der photographischen Emulsion über die beachtliche Zeitspanne von hundert Jahren hinweg mit Erfolg verteidigte. Ihre weiteren Aussichten auf diesem Sektor sind vielversprechend. In qualitativer Hinsicht hat die Photogelatine ihren Kulminationspunkt noch nicht erreicht. Wie auch ihre Zukunft aussehen mag, eines ist sicher: Die Fachbezeichnung «Gelatine» mag weiter bestehen, das Produkt an sich unterzieht sich aber hinsichtlich seiner Charakteristiken einer ständigen Wandlung. Photogelatine vor hundert Jahren und Photogelatine von heute sind beide typische Vertreter ihrer technischen Epoche. Auch die Photogelatine von morgen wird sich in «neuem Gewande» präsentieren. Autoreferat

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Antrittsvorlesung vom 19. November 1971

PD Dr. HANS W. SCHMID (Apotheker, Dießenhofen), *Entwicklung und Aufgabe der Qualitätskontrolle in der Arzneimittelherstellung*

Blicken wir zehn bis zwanzig Jahre zurück, so stellen wir fest, daß kaum jemand, der Arzneimittel herstellte, von Qualitätskontrolle sprach. Das will sicher nicht heißen, daß nicht schon früher Bestrebungen vorhanden waren, mit dem Ziel, Arzneimittel von hoher Qualität herzustellen. Es dauerte hingegen lange, bis die Erkenntnisse der Qualitätskontrolle, die ja in anderen Industriezweigen schon früher Anwendung fanden, auch in der Arzneimittelindustrie Eingang gefunden haben.

Wo liegt nun die Ursache für diese scheinbar verspätete Einführung der Qualitätskontrolle in der Arzneimittelherstellung?

Die Erzeugnisse der meisten Industrien, die auf Qualitätskontrolle achten, werden für einen genauen Anwendungsbereich hergestellt. Bei diesen lassen sich die Toleranzgrenzen von der Anwendung her mit statistischen Methoden berechnen.

In der Arzneimittelherstellung haben wir einerseits auch die genau definierbaren physikalischen und chemischen Parameter, auf der anderen Seite steht als Verbraucher der Mensch und alle diesem Individuum eigenen Größen.

Im Gegensatz zu allen Produkten anderer Industriezweige ist in der Arzneimittelherstellung das Festlegen von Toleranzgrenzen und das Erkennen kritischer Größen viel schwieriger, wenn nicht sogar unmöglich.

Die Aufgaben der Qualitätskontrolle von Arzneimitteln können wir grundsätzlich in zwei Epochen unterteilen:

1. Eine Epoche der Forschung und Entwicklung.
2. Eine Epoche der Herstellung und Lagerung.

Die wichtigsten qualitätsbeeinflussenden Faktoren der verschiedenen Entwicklungsstufen sind in der auf der nächsten Seite folgenden Tabelle zusammengestellt.

Am Beispiel des Wirkstoffes Indoxol¹ kann gezeigt werden, welchen Einfluß die Art der Darreichungsform auf die Absorption im Magen-Darm-Trakt hat: Die höchsten Serumkonzentrationen werden erhalten, wenn der Wirkstoff in Form einer Emulsion oder einer Weichgelatinekapsel verabreicht wird, die kleinsten bei Verwendung von Hartgelatinekapseln.

Nun sind es aber noch viele andere Faktoren, die in den Entwicklungsphasen die Wirksamkeit und Sicherheit beeinflussen. Wir dürfen auch nicht vergessen, daß neben den formgebenden Faktoren auch das physiologische und pathologische Geschehen im Individuum die Wirksamkeit beeinflussen kann.

Die Gesamtheit all dieser Faktoren muß von einer Forschungsleitung überblickt und ausgewertet werden. Die volle

¹ J. G. WAGNER et al., *Clin. Pharmacol. Therap.* 7 (1966) 610.

Entwicklungsstufe	Qualitätsbeeinflussende Faktoren
Synthese	Herkunft und Zubereitungsmethoden neuer Arzneistoffe Analytische Methoden Stabilität
Toxikologie	Spezifikationen der eingesetzten Wirk- und Hilfsstoffe Zusammensetzung der Formulierungen
Formulierungsstudien	Kritische physikalisch-chemische Größen Verfügbarkeit des Wirkstoffes Stabilität
Definitive Arzneiform	Formulierung und Verfahrenstechnik Analytische Methoden Kontrollplan Stabilität im Zusammenhang mit der Verpackung

Verantwortung für jedes Arzneimittel in jeder Entwicklungsphase wird ja vom Arzneimittelhersteller allein getragen.

Beim Übergang in die Großproduktion stellen sich neue wichtige Aufgaben. Muß doch jedes neu produzierte Arzneimittel in engen Grenzen genau die gleichen Eigenschaften aufweisen wie in den Prüfungsphasen.

Wo müssen wir nun nach den Ursachen suchen, die Qualitätsveränderungen hervorrufen können?

Wir finden sie bei den Materialien, bei den Maschinen, bei den Methoden und dem Personal.

Materialien

- Verschiedene Herkunft
- Unterschiede zwischen Lieferungen gleicher Herkunft
- Unterschiede innerhalb einer Lieferung
- Veränderungen während der Lagerung

Maschinen

- Verschiedene Maschinentypen
- Unterschiedliche Einstellung
- Betriebsschwankungen

Methoden

- Ungenaue Vorschriften
- Fehlende Angaben
- Unübersichtliche Darstellung
- Schlechte Formulierung

Personal

- Ungenügende Ausbildung
- Schlechte Information
- Mangelndes Interesse
- Unhygienische Arbeitsweise
- Übermüdung, Nachlässigkeit, Unehrllichkeit

In der Beurteilung qualitätsbeeinflussender Faktoren werden die personalbedingten Einflüsse allgemein zu wenig bewertet. Wir müssen uns aber bewußt sein, daß die Qualität jedes Arzneimittels nur so gut ist wie das schwächste Glied dieser Kette: Materialien, Maschinen, Methoden und Personal.

Wenn wir nun diese Aufgaben, die sich in der Entwicklung sowie in der Herstellung von Arzneimitteln stellen, erfolgversprechend lösen wollen, so müssen wir für jedes Arzneimittel einen genauen Kontrollplan aufstellen. In diesem Kontrollplan müssen alle kritischen Schritte erkannt sein und alle Verfahren beschrieben werden.

Überlegen wir uns einmal, welche Einflüsse für die Beurteilung wichtig sind?

Wir können doch grundsätzlich unterscheiden zwischen den Einflüssen, die allein vom Präparat herkommen, und den Einflüssen, die durch die analytischen Methoden bedingt sind.

Die Dosierungsgenauigkeit des Gewichtes und der Wirkstoffgehalt von Tabletten sind Einflüsse, die präparatspezifisch sind. Diese beiden Methoden sind in der neuen Pharmakopöe Helv. VI, die ja am 1. Januar in Kraft getreten ist, aufgeführt. Für die Bestimmung des Wirkstoffgehaltes werden dort 20 Tabletten pulverisiert und von diesem Pulvergemisch die Gehaltsbestimmung durchgeführt.

Wir können uns nun fragen, ob wir mit dieser etwas groben Methode noch mit genügender Sicherheit eine schlechte Produktionscharge erfassen.

Daß dies nicht immer der Fall ist, zeigen kürzlich publizierte Fallstudien aus USA, wo der Durchschnittsgehalt bei 99,4% lag, also weit innerhalb der Grenzen von $\pm 5\%$ der Pharmakopöe. Hingegen streute der Wirkstoffgehalt der einzelnen Tabletten über 200%.

Solche schlechte Produktionschargen können nur erfaßt werden, wenn einzelne Tabletten analysiert werden. Der Aufwand für diese Einzeltablettenanalysen ist aber sehr hoch, so daß nur eine kleine Anzahl 10 bis 30 Tabletten praktisch analysiert werden können. Wir müssen also die Beurteilung einer großen Produktionsmenge, basierend auf einer kleinen Stichprobe, vornehmen.

Die Resultate sind von der Art der Stichprobe her somit schon mit einem großen Fehler belastet.

Betrachten wir neben diesen präparatspezifischen Schwankungen auch den Einfluß des Analysenfehlers. In welchem Ausmaß beeinflußt er den Entscheid? Die beiden Norweger NORBERG und WAALER haben den Analysenfehler bei der Ausführung des Content-Uniformity-Tests der amerikanischen Pharmakopöe XVII berechnet.

Nehmen wir nun an, wir würden eine gegebene Charge mit 3% defekten Teilen zuerst mit einer besseren Analysenmethode, die 3% Fehler gibt, beurteilen, so würden etwa 75% der Chargen als gut befunden. Mit einer schlechteren Analysenmethode, die 5% Fehler aufweist, würden nur etwa 50% der Chargen als gut befunden. Daraus geht hervor, daß bei der Wahl einer Analysenmethode, die 2% schlechter ist, 25% mehr Chargen als schlecht befunden werden. Wir sehen also, der Analysenfehler beeinflußt maßgebend den Entscheid. Ein solcher Unterschied im Ausgang des Entscheides hat aber große finanzielle Folgen für den Arzneimittelhersteller.

Aus dieser einfachen statistischen Betrachtung geht doch hervor, daß die Risiken des Arzneimittelherstellers nicht zu mißachten sind, nämlich das Risiko, daß eine schlechte Charge als gut befunden wird, aber auch das Risiko, daß eine gute Charge als schlecht verworfen wird. Was muß nun der Arzneimittelhersteller vorkehren, wenn er diese Risiken heute und auch in der Zukunft beherrschen will?

1. Er wird sich zu einer gezielten qualitätsorientierten Unternehmensführung nach außen und innen bekennen müssen.
2. Dazu wird er die Organisation seines Unternehmens, gleich welcher Größe, qualitätsorientiert aufbauen, um auf jeder Stufe die Risiken zu erkennen und zu bewerten.
3. Dies kann mit einem detaillierten Qualitätskontrollsystem, einem Verfahrenshandbuch erreicht werden, in dem Richtlinien und genaue Weisungen aufgeführt sind. Dieses System soll so aufgebaut sein, daß der Qualitätsstandard während allen Phasen überwacht wird. Es ist völlig ungenügend, nur auf die Prüfung eines Endproduktes abzustellen.

Diesen Weg wird der Arzneimittelhersteller aus ethischen, aber auch aus finanziellen Überlegungen gehen müssen. Denn die Forderung nach noch wirksameren, vor allem aber nach noch sichereren Arzneimitteln wird von allen Seiten gestellt.

Autoreferat

Chemisches Kolloquium der Universität Zürich

23. November 1971

W. KOCH (Farbstoff/Chemikalien-Departement, SANDOZ AG, Basel), *Von der fluoreszierenden Verbindung zum optischen Aufheller und Fluoreszenzfarbstoff*

Nach einer kurzen theoretischen Einführung in die Grundbegriffe der Fluoreszenz und optischen Aufhellung wurden in schneller Reihenfolge die wichtigsten fluoreszierenden Grund-Chromophore vorgestellt¹. Der technologisch wichtige Schritt von der fluoreszierenden Verbindung zum optischen Aufheller wurde innerhalb der Coumarin-Klasse (Handelsprodukte) eingehend diskutiert (Abb. 1)

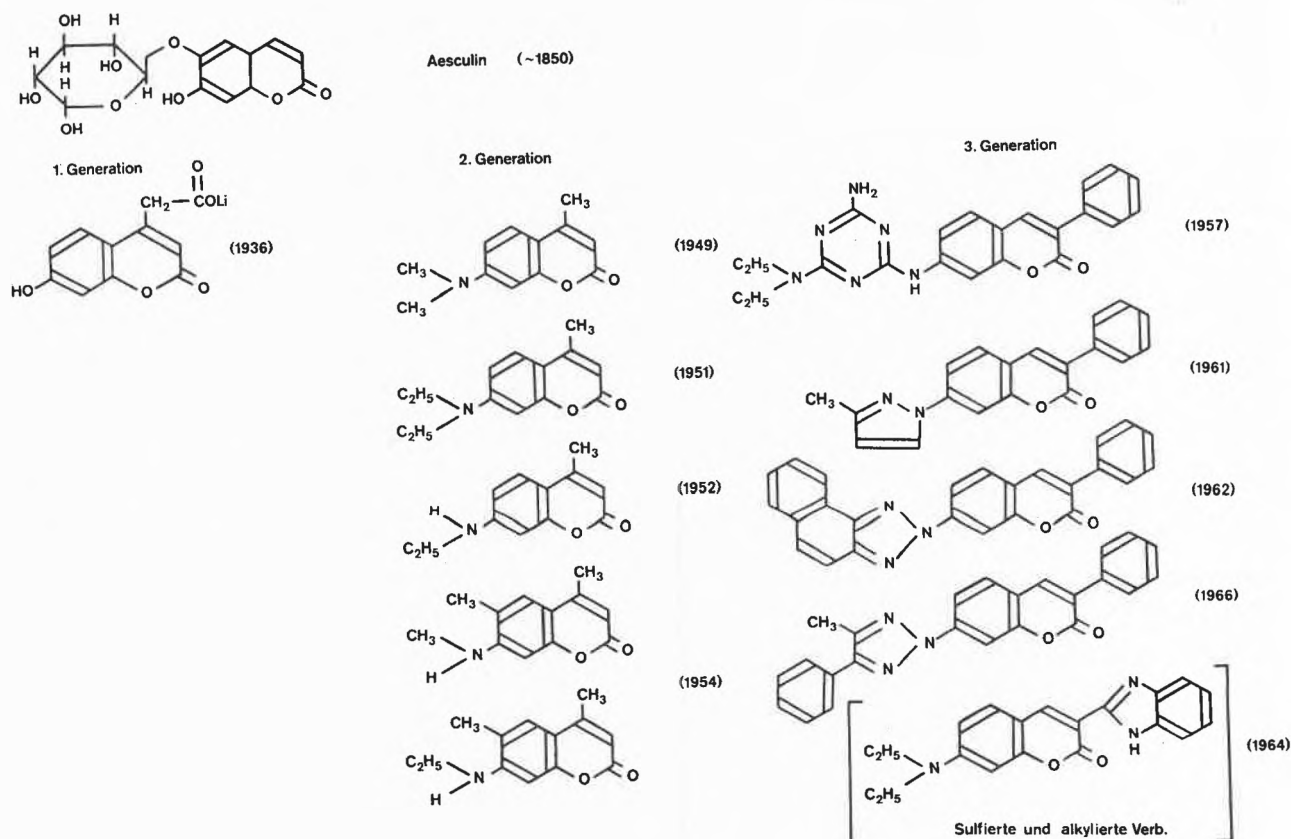


Abb. 1

Anfangen beim Aesculin, das die Coumarine-Aufheller-Chemie einleitete, lassen sich in dieser Entwicklung drei Generationen unterscheiden, die sich unter chemischen, photochemischen und applikatorischen Gesichtspunkten diskutieren ließen.

Zur Fluoreszenzoptimisierung ließen sich schließlich auf dem Gebiete der N-substituierten 3-Sulfo-4-amino-naphthalimid-Fluoreszenzfarbstoffe interessante Zusammenhänge ermitteln:

- Die Fluoreszenzquantenausbeute nimmt mit zunehmendem Molekulargewicht ab.
- Es wird eine Korrelation zwischen der Fluoreszenzquantenausbeute und der Kinetik der Imidstickstoff-Inversion postuliert.

Autoreferat

¹ Übersichtsartikel: svf-Fachorgan für Textilveredlung 19 (1964) Heft 6, Sondernummer. A. WAGNER, *Naturwiss.* 55 (1968) 533 ff. B. ZIOLKOWSKY, *Seifen-Öle-Fette-Wachse* 95 (1969) 705-10. R. ZWIEDLER, *Textilveredlung* 4 (1969) 75 ff. R. D. DASAI, *J. Indian Chem. Soc.* 46 (1969) 595 ff.

7. Dezember 1971

H. STEGEMEYER (Technische Universität Berlin), *Optische Eigenschaften cholesterischer, kristalliner Flüssigkeiten*

Unter den kristallinen Flüssigkeiten weisen solche von nematischem und cholesterischem Typ strukturelle Ähnlichkeiten auf: Neben einer allen kristallinen Flüssigkeiten eigenen Parallelität der Moleküllängsachsen sind die Molekülschwerpunkte statistisch verteilt. Cholesterische Phasen, die stets nur von optisch aktiven Molekülen gebildet werden, sind zusätzlich durch eine Helixstruktur hinsichtlich der Anordnung der Moleküllängsachsen zu einer Vorzugsachse gekennzeichnet, woraus auffällige optische Eigenschaften resultieren, die eindeutig an die Phasenstruktur gebunden sind: eine optische Rotations-

dispersion (ORD) von extrem hoher Amplitude, Selektivreflexion von Licht in einem engen Spektralbereich und ein Zirkulardichroismus (CD) von nahezu 100%. Diese Effekte sind mehr oder weniger stark von der Temperatur abhängig und können im Prinzip durch eine 1951 von DEVRIES aufgestellte Theorie verstanden werden.

Da offensichtlich chirale Zentren in den Einzelmolekülen für das Auftreten der Helixstruktur verantwortlich sind, sollte es möglich sein, durch Zusatz von chiralen Molekülen, die selbst keine kristallinen Flüssigkeiten bilden, in nematischen Phasen eine helixartige Überstruktur zu induzieren. Eine solche Phasenumwandlung nematisch → cholesterisch wurde in verschiedenen Systemen nachgewiesen, wobei die Chiralität der zugesetzten nichtmesomorphen Moleküle sowohl durch asymmetrische Kohlenstoffatome (z.B. *l*-Menthol) als auch durch eine Disymmetrie des gesamten Molekülgerüsts (optische Antipoden eines sterisch gehinderten 1,2,3,4-Dinaphthodiaza-cyclo-octatetraens) bewirkt wird. Die Größe der induzierten optischen Aktivität (ORD, CD) hängt von der Stärke der Wechselwirkungen zwischen gelösten Molekülen und Lösungsmittelmolekülen

ab. Die Lage der induzierten CD-Banden ist wie bei «normalen» cholesterischen Phasen stark von der Temperatur abhängig. Die Konzentrationsabhängigkeit der ORD-Amplitude ergibt ein Maximum bei etwa 2 Mol-%. Die Abnahme des Effekts mit zunehmender Konzentration ist qualitativ wie folgt zu erklären: Da die optisch aktiven Moleküle keine starke Anisotropie aufweisen, sie also selbst nicht nematogen sind, stören sie die Parallelstellung der stäbchenförmigen Lösungsmittelmoleküle, so daß schließlich die Längsachsen statistisch im Raum verteilt sind, wodurch die Grundbedingung für das Auftreten einer Helixstruktur entfällt. – Die induzierte Rotation der kristallin-flüssigen Phase ist etwa um den Faktor 10^3 größer als die Molekularrotation der gelösten nichtmesomorphen Moleküle in isotroper Lösung. Sofern die Wechselwirkung zwischen den gelösten Molekülen und dem nematischen Lösungsmittel ausreichend ist, kann der beschriebene Effekt zum analytischen Nachweis geringer Mengen optisch aktiver Moleküle herangezogen werden.

Induktion eines Cotton-Effekts in achiralen Chromophoren

Löst man achirale Moleküle (z. B. Azulen, Rubren, Polyene) in cholesterischen kristallinen Flüssigkeiten, so wird innerhalb ihrer Absorptionsbanden ein Cotton-Effekt induziert, der sich der anomalen Rotationsdispersion der cholesterischen Phase überlagert und das gleiche Vorzeichen wie diese hat. Der CD ist im Gegensatz zu dem der cholesterischen Phase sehr klein ($< 1\%$). Oberhalb des Klärpunktes verschwindet der Effekt. Da ferner die molaren Amplituden der ORD-Kurven extrem groß sind, ist eine chirale Verzerrung des Chromophors durch Solvation auszuschließen. Eine Erklärung ist mit Hilfe eines Konformationsmodells möglich: Die Helixstruktur der Lösungsmittelmoleküle wird auf die räumliche Verteilung der Vorzugsachsen der gelösten Moleküle übertragen. Zwischen den gelösten Chromophoren liegt bei den vorgegebenen Konzentrationen (10^{-3} M) eine Wechselwirkung vor (möglicherweise über einen Exzitonen-Mechanismus), so daß die einfallende Lichtwelle ein chirales System gekoppelter Chromophore sieht. Der Effekt ist vergleichbar mit der induzierten Rotation an Farbstoffmolekülen, die an helixförmige Polymere (z. B. Polyglutaminsäure) gebunden sind; er kann zum Nachweis einer Helixstruktur in kristallin-flüssigen Phasen angewendet werden.

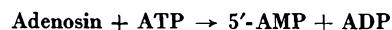
Autoreferat

Basler Chemische Gesellschaft

16. Dezember 1971

GUIDO R. HARTMANN (Vortragender), UTE I. LILL und TILMAN J. NEUDECKER (Institut für Biochemie der Universität Würzburg BRD), *Reaktivierung von denaturierten Enzymen*

OTTO WARBURG stellte bereits vor 23 Jahren fest: «Die Unbeständigkeit der Fermente ist eine Schwierigkeit, die überwunden ist.»¹ Damit scheint die allgemeine Erfahrung im Widerspruch zu stehen, daß zahlreiche Enzyme bezüglich ihrer katalytischen Fähigkeiten außerordentlich empfindlich sind, so daß sie trotz vorsichtiger Handhabung selbst unter sehr milden Bedingungen ihre Aktivität verlieren. Hierfür ist die Adenosinkinase (EC 2.7.1.20) aus Bierhefe ein Beispiel². Dieses Enzym besteht aus einer einzigen Polypeptidkette mit einem Molekulargewicht von etwa 39 000 und katalysiert die Reaktion



Schon beim Erwärmen auf 45° für drei Minuten oder Ansäuern auf pH 3,5 verliert es selbst in Gegenwart von Dithiothreitol als thiolgruppenschützendes Mittel seine enzymatische Aktivität fast vollständig. Die zur Inaktivierung führenden Bedingungen sind viel zu mild, um eine Fragmentierung der Polypeptidkette zu bewirken, wie auch das unveränderte Molekulargewicht nach der Inaktivierung beweist. Wie viele andere Enzyme wird auch Adenosinkinase durch das Substrat außerordentlich stabilisiert. Die Schutzwirkung nimmt dabei in der Reihenfolge $\text{ADP} < \text{AMP} < \text{ATP} \ll \text{Adenosin}$ zu. Inaktive Adenosinkinase kann allerdings, auch in Gegenwart von Dithiothreitol, durch Inkubation mit Adenosin nicht reaktiviert werden. Entfaltet man dagegen das inaktive Enzym zuerst in 8 M Harnstoff und verdünnt dann mit Dithiothreitol enthaltendem Puffer auf unschädliche Harnstoffkonzentration, so erhält man wieder aktives Enzym. Erwartungsgemäß hängt der Entfaltungsprozeß von der Harnstoffkonzentration ab. In 8 M Harnstoff ist die optimale Wirkung bereits nach 2 min erreicht. Die Rückfaltung zum aktiven Enzym nach dem Verdünnen verläuft ebenfalls sehr rasch und ist selbst bei 15° nach 7 min abgeschlossen. Wie in vielen anderen Fällen³ ist auch bei der Adenosinkinase offenbar die enzymatisch aktive Konformation thermodynamisch begünstigt und bildet sich, wenn die notwendigen kinetischen Voraussetzungen gegeben sind, spontan aus.

Nicht nur Enzyme, die aus einer oder mehreren gleichartigen Polypeptidketten aufgebaut sind⁴, lassen sich reaktivieren. Dies kann man sehr gut am Beispiel der DNA-abhängigen RNA-Polymerase (EC 2.7.7.6) aus *E. coli* sehen⁴. Dieses Enzym, das vier verschiedene Polypeptidketten enthält, kann durch 8 M Harnstoff⁵ oder durch wiederholtes Einfrieren und Auftauen in 1 M LiCl⁶ inaktiviert werden. Nach Abtrennung der denaturierenden Agentien und anschließender Inkubation bei höherer Ionenstärke bis zu 0,5 M KCl bildet sich ein sehr hoher Anteil der ursprünglich vorhandenen Aktivität zurück. Allerdings dauert der Reaktivierungsvorgang bedeutend länger als im Fall der nur aus einer Polypeptidkette bestehenden Adenosinkinase. Von Interesse ist dabei die Beobachtung, daß zur Rückfaltung zur enzymatisch aktiven Konformation die Polypeptidkette Sigma der RNA-Polymerase nicht gegenwärtig sein muß. Sie kann auch erst später zugesetzt werden.

Nähere Charakterisierungen der reaktivierten RNA-Polymerase-Präparate haben allerdings gezeigt, daß diese in einer Reihe von Eigenschaften (z. B. Empfindlichkeit, Aggregations-eigenschaften) vom nativen Enzym deutlich verschieden sind. Eine Deutungsmöglichkeit für diesen Befund bietet die Annahme, daß RNA-Polymerase in verschiedenen enzymatisch aktiven Konformationszuständen existieren kann. Autoreferat

¹ O. WARBURG, *Wasserstoffübertragende Fermente*, Verlag Saenger, Berlin 1948, S. 43.

² T. K. LEIBACH, G. I. SPIESS, T. J. NEUDECKER, G. J. PESCHKE, G. PUCHWEIN und G. HARTMANN, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* 352 (1971) 328.

³ J. W. TEIPEL und D. E. KOSHLAND jr., *Biochemistry* 10 (1971) 792.

⁴ U. I. LILL und G. R. HARTMANN, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 39 (1970) 930.

⁵ R. R. BURGESS, *J. Biol. Chem.* 244 (1969) 6168.

⁶ M. SUMPER, C. RIEPERTINGER und F. LYNEN, *FEBS Letters* 5 (1969) 45.

Praxis Technik Industrie

Der neue Teil der *Chimia* – Praxis Technik Industrie – setzt sich zum Ziel, in jeder Nummer auf ein bestimmtes Gebiet aus dem Interessenkreis des praktischen Chemikers und Chemie-Ingenieurs einige Schlaglichter zu setzen. In der vorangegangenen Nummer wurden aus dem Gebiete des chemischen Apparatewesens die Entwicklungstendenzen der Instrumentalanalyse und der Verfahrenstechnik herausgegriffen. Wir beabsichtigen das Gebiet des chemischen Apparatewesens periodisch immer wieder zu pflegen und in späteren Nummern auf neue Spezialapparate einzutreten. – Die automatische Datenverarbeitung mit allen ihren Möglichkeiten und Varianten muß in Forschung und Betrieb immer mehr eingesetzt werden. Dabei ist der gezielte und klar programmierte Einsatz besonders wichtig. Die nachfolgenden zwei Arbeiten zusammen mit den Ausführungen «Die Anwendung von Digitalrechnern zur Steuerung und Datenverarbeitung im spektroskopischen Laboratorium» dürften einen wertvollen Beitrag zum Thema

Anwendung des Computers in der Chemie

darstellen. – Die Arbeiten des Teiles «Praxis Technik Industrie» der Nummer 3 (März 1972) werden, wiederum in Verbindung mit dem wissenschaftlichen Teil, dem Thema «Umweltschutz» gewidmet sein.

Technisch-wissenschaftliche Informationssysteme

Von M. Vetter und F. Ibrahim *

Das in diesem Bericht erwähnte technisch-wissenschaftliche Informationssystem wurde bei der Firma CIBA-GEIGY in Basel realisiert. Wir danken der genannten Firma für ihre Bereitwilligkeit zur Veröffentlichung der nachstehenden Informationen.

Informationsprobleme

Forscht man nach den Ursachen, welche den Begriffen «Informationssysteme», «Datenbanken», «Führungssysteme» usw. zur heutigen Bedeutung verhelfen, so stellt man fest, daß die sprunghafte wirtschaftliche und technische Entwicklung in zweierlei Hinsicht daran beteiligt war.

Einmal hatten die Wirtschaftsunternehmen als Folge besagter Entwicklung ein immenses Wachstum und damit in ihrem Innern eine zunehmende Komplexität zu verzeichnen. Eine effiziente Führung konnte nur noch durch die Schaffung überschaubarer und steuerbarer Subbereiche, also durch eine Aufgliederung in vertikaler Richtung, gewährleistet werden. Andererseits zwang die wachsende Diversifikation auch zu einer Unterteilung in horizontaler Richtung, d. h. zur Funktionsspezialisierung. Neben diesen organisatorischen Aspekten sahen sich die Unternehmen aber auch mit Problemen konfrontiert, die als Folge komplexerer Produktionsformen und Marktstrukturen sowie eines steigenden Konkurrenzdruckes resultierten. Letzterer zwang beispielsweise zu immer drastischeren Verkürzungen der Zeitspanne zwischen einem ersten Laboratoriumsversuch bis zum Verkauf eines Serienproduktes. Die obgenannten Faktoren führten dazu, daß die Methoden der Unternehmensführung mehr und mehr auf eine wissenschaftliche Grundlage gestellt werden mußten, was den Bedarf an objektiven und aktuellen Informationen zwangsläufig stark erhöhte.

Mit der sprunghaften technischen Entwicklung ging aber auch ganz allgemein eine beinahe exponentiell verlaufende Steigerung der Informationsflut einher. Einer Aufstellung von *Time* kann in diesem Zusammenhang entnommen werden, daß im Jahre 1750 insgesamt 10 wissenschaftliche Zeitschriften veröffentlicht wurden. 1965 erschienen deren 7000 allein auf biomedizinischem Gebiet. Des weitern sol-

len 1950 pro Monat 1116 chemisch orientierte Referate publiziert worden sein, während 1965 bereits alle zwei Wochen deren 6700 verfügbar waren. Man rechnet heute damit, daß sich die Zahl der Veröffentlichungen auf dem Gebiete der Chemie in ungefähr acht Jahren verdoppelt. Angesichts dieser Informationsfülle ist ein mit konventionellen Methoden arbeitender Wissenschaftler kaum mehr in der Lage, sich bezüglich einer naturwissenschaftlichen Frage in absehbarer Zeit über den gegenwärtigen Wissensstand zu orientieren.

Computermäßige Informationssysteme

Es erstaunt nicht wenig, daß die oben geschilderte Entwicklung zu völlig neuen Disziplinen, wie etwa der Wirtschaftskybernetik oder der Informatik, geführt hat, und daß zwangsläufig versucht wird, die auftretenden Probleme mit computermäßigen Informationssystemen zu bewältigen. In der Tat gibt es heute für die Bearbeitung von Informationsproblemen kaum ein geeigneteres Werkzeug als den Computer, weist er doch gegenüber anderen Medien den Vorteil der Schnelligkeit, der Zuverlässigkeit sowie der Fähigkeit zur Speicherung großer Datenmengen auf.

Was hat man sich nun aber unter einem computermäßigen Informationssystem vorzustellen?

Grundsätzlich liefert jedes Informationssystem einem beliebigen Aufgabenträger die für ihn relevanten Informationen, d. h. jene Angaben, die erforderlich sind, um eine wohldefinierte Aufgabe zu erfüllen. Was die Konzeption des Informationssystems anbelangt, so wird jene ausschließlich von den Informationsbedürfnissen der Aufgabenträger her bestimmt. Weist das Informationsbedürfnis in dem Sinne einen repetitiven Charakter auf, als es mit einer Reihe gleichbleibender Fragestellungen abgedeckt werden kann, so wird ein sogenanntes transaktionsorientiertes Informationssystem das geeignete Instrument darstellen. Bei einem

* M. Vetter, dipl. Ing. ETH, IBM Basel.
Dr. F. Ibrahim, CIBA-GEIGY AG, Basel.

derartigen System wird aufgrund einer bestimmten Transaktion eine genau definierte Funktion – eben beispielsweise die Beantwortung einer spezifischen Fragestellung – ausgelöst. In einem Wirtschaftsunternehmen werden derartige Systeme heute vornehmlich auf der operationellen Ebene eingesetzt.

Ganz anders verhält es sich, wenn das Informationsbedürfnis – wie etwa auf der taktischen und strategischen Führungsebene, aber auch in der Wissenschaft – aufgrund variierender Umwelteinflüsse ständigen Wandlungen unterliegt und demzufolge einen mehr spontanen Charakter aufweist. In diesem Fall wird man auf ein sogenanntes Executiv System zurückgreifen müssen, mit welchem einem Fragesteller eine benutzerfreundliche Dialogsprache zur Formulierung spontaner Anfragen zur Verfügung steht. So zweckmäßig der Einsatz von Executiv Systems auch scheinen man, so wenig werden letztere heute wirklich sinngemäß eingesetzt, indem ein Aufgabenträger seine Fragen in den seltensten Fällen selbständig formulieren und direkt mit dem System in Verbindung treten wird. Der wesentliche Grund für diese Tatsache muß wohl darin gesucht werden, daß es einem Laien in der Regel außerordentlich schwer fällt, seine Informationsprobleme mittels rationaler Mittel zu analysieren und eine Fragestellung zu abstrahieren, die vom Executiv System sinngemäß interpretiert werden kann.

Im folgenden wird ein auf der Basis des von der IBM entwickelten Generalized Information System (nachstehend kurz GIS genannt) realisiertes technisch-wissenschaftliches Informationssystem beschrieben, das bei der CIBA-GEIGY wirklich im Sinne eines Executiv System betrieben wird.

Generalized Information System – ein Executiv System

Das GIS gewährleistet die Erstellung und die Pflege komplexer Datenbanken und ermöglicht in seiner Eigenschaft als Executiv System die Abfassung spontaner Fragestellungen, ohne spezielle Fachkenntnisse vorauszusetzen. Die Konzeption der Datenbank basiert auf dem sogenannten

hierarchischen Strukturierungsprinzip. Dies bedeutet, daß ein zu speicherndes Faktum zunächst in einem reservierten Feld mit charakteristischem Namen abgelegt wird. Logisch zusammengehörende Felder werden zu sogenannten Segmenten zusammengefaßt, die ihrerseits in einer hierarchischen Struktur angeordnet werden können.

In Abb. 1 ist dies am Beispiel einer stark vereinfachten, technisch-wissenschaftlichen Datenbank mit produktbezogenen Informationen dargestellt worden. Man sieht, daß das hierarchische Strukturierungsprinzip eine sukzessive Verfeinerung des Informationsgehaltes ermöglicht. So werden im Kopfsegment (Stufe null) zunächst allgemeine Informationen über ein spezifisches Produkt, wie etwa dessen Nummer, seine Bezeichnung, die Herstellfirma, usw., abgelegt.

Ein gegebenes Produkt kann in verschiedenen Mustern vorliegen, denen wiederum charakteristische Merkmale eigen sind. Dies wird dadurch festgehalten, daß dem dominierenden Kopfsegment eine variable Anzahl Mustersegmente (Stufe 1) untergeordnet werden, in denenusterspezifische Informationen, wie Musternummer, Herstelldatum, Aktivsubstanzengehalt, Handelsform usw., abgespeichert sind.

Jedes Muster weist schließlich eine Reihe von physikalisch-chemischen Eigenschaften, wie Stabilitäten, UV-Spektren, Fluoreszenzdaten, Molekulargewicht, Schmelzpunkt, Löslichkeit, Dünnschichtchromatogrammmessungen usw., auf. Da obige Eigenschaften in der Regel unter verschiedenen Bedingungen (Temperatur, Zeit, Lösungsmittel) ermittelt werden, sind für die Abspeicherung der relevanten Informationen pro Muster und Eigenschaft mehrere Meßwertsegmente erforderlich. Letztere sind – wie aus Abb. 1 weiter hervorgeht – auf der Stufe 2 direkt den zugehörigen Mustersegmenten untergeordnet.

Das oben beschriebene Prozedere wiederholt sich für jedes Produkt, wobei zu beachten ist, daß die Anzahl der Mustersegmente pro Kopfsegment bzw. der Meßwertsegmente pro Mustersegment von Produkt zu Produkt variieren bzw. auch Null betragen kann.

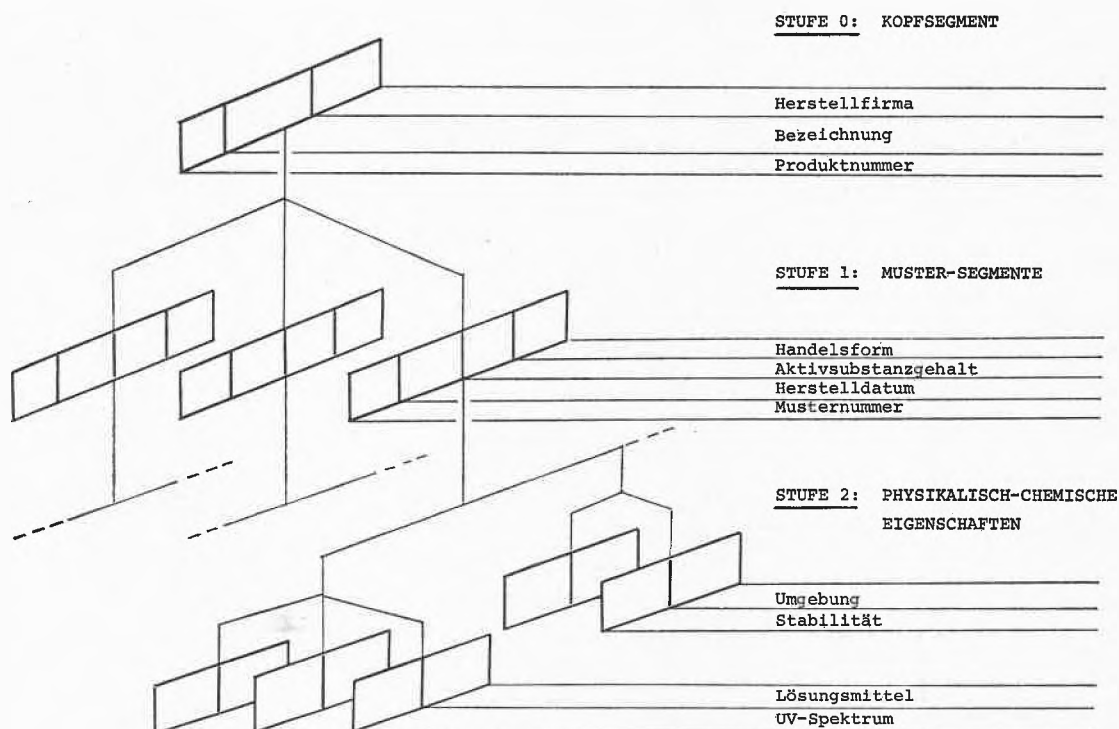


Abb. 1. Ausschnitt aus einer technisch-wissenschaftlichen Datenbank

Spontane Fragestellung

Der Wert eines Executiv System ist um so größer, je leichter ein legitimer, von Fachkenntnissen unbelasteter Benutzer – in diesem Fall ein Wissenschaftler – auf die in der Datenbank abgelegten Fakten zugreifen kann. Im GIS steht zu diesem Zwecke eine spezielle Sprache zur Verfügung, mit welcher eine Informationsanforderung denkbar einfach spezifiziert werden kann. So lautet beispielsweise die Frage nach sämtlichen Angaben über ein bestimmtes Produkt X:

```
QUERY DATEN
WHEN PRODUCT EQ 'X'
LIST RECORD
END PROCEDURE
```

Selbstverständlich können die Fragestellungen weit komplexer Natur sein und u. a. auch Anweisungen über durchzuführende Rechenoperationen oder Sortierungen aufweisen. So könnten sich beispielsweise folgende Fragetypen aufdrängen:

- Produziert eine Firma X einen optischen Aufheller, welcher bei der Substrat/Verfahren/Temperatur-Kombination ABC einen Weißgrad von mehr als 110 ergibt?
- Welche Produkte ergeben bei der Substrat/Verfahren/Temperatur-Kombination XYZ einen Weißgrad von über 110 und eine Lichtechtheit von mehr als 2?
- Welche ist die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit einer Produktgruppe X?

- Bei welchen Substrat/Verfahren/Temperatur-Kombinationen ist Produkt X dem Produkt Y überlegen?
- Welche Arbeitsberichte beinhalten Prüfergebnisse von Produkt X?
- usw.

Man sieht sehr leicht, daß bereits wenige in der Datenbank befindliche Fakten praktisch unbeschränkte Kombinationsmöglichkeiten ergeben, so daß sich der Einsatz eines Executiv System geradezu aufdrängt (siehe auch Abb. 2).

Schluß

Die mit Informationssystemen erzielten Erfahrungen der letzten Zeit haben gezeigt, daß Informationen für ein Wirtschaftsunternehmen zu einem eigentlichen Kapitalwert aufgerückt sind. Die Unternehmen werden in Zukunft kaum mehr davon absehen können, verantwortliche Stellen zu schaffen, welchen der Schutz und die Verwaltung solcher Werte obliegt.

Der amerikanischen Wirtschaftszeitschrift *Fortune* konnte vor einiger Zeit die beachtenswerte Erklärung entnommen werden: «Entweder machen die leitenden Personen die Datenverarbeitung zu einem integrierenden und unentbehrlichen Bestandteil des Geschäftes, oder sie selbst werden entbehrlich.»

Wir meinen, daß diese Feststellung für den Faktor Information gleichermaßen zutrifft.

						PAGE 001	
QUERY HOLD2	01 VERFAHREN	PRODUKTE BEZEICHNUNG	WEISSGRAD	LICHTECHTHEIT	PRODUKTE BEZEICHNUNG	WEISSGRAD	LICHTECHTHEIT
KRITERIUM -> ***BESSER***							
01	S1V1T1	X	10		Y		
01	S1V2T2	X	20		Y	10	
01	S2V3T3	X	30		Y		
01	S2V4T3	X	40		Y		
01	S1V2T4	X	40		Y	20	
01	S2V5T5	X	40		Y	30	
01	S2V6T6	X	70		Y		
01	S1V3T2	X	50	2.0	Y	50	
01	S1V7T1	X	50		Y	40	
01	S1V4T2	X	120	2.0	Y	90	2.0
01	S2V8T3	X	150	3.5	Y	120	2.5
01	S1V8T2	X	160	2.5	Y	130	3.0
KRITERIUM -> ***GLEICH***							
01	S1V9T2	X			Y		
01	S1V6T2	X			Y		
01	S3V0T1	X			Y		
01	S2V7T3	X			Y		
01	S4V0T3	X			Y		
01	S3V0T6	X			Y		
01	S5V0T3	X			Y		
01	S4V0T1	X	10		Y	10	
01	S6V0T6	X	20		Y	20	
01	S7V0T1	X	140	2.5	Y	140	2.5
01	S7V0T2	X	140	2.5	Y	140	2.5
KRITERIUM -> ***SCHLECHTER***							
01	S2V2T7	X			Y	20	

Abb. 2. Vergleich zweier Produkte

Biometrie → angewandte Statistik: Computereinsatz

Von H. L. Le Roy *

Allgemeines

Mit dem Ausdruck «Biometrie» (gr. *bios* = Leben, *métron* = Maß) bezeichnet man nach *Pearson* die Lehre von der Anwendung mathematischer Methoden bei der Untersuchung der Mannigfaltigkeit des Lebens. – Die Biometrie wird angewendet zum Zwecke einer exakten zahlenmäßigen Erfassung und übersichtlichen Darstellung des Untersuchungsmaterials, und sie gewährt Aufschluß über den Grad der Zuverlässigkeit statistischer Erhebungen bei Lebewesen. Da es sich bei diesen Erhebungen um quantitative Daten handelt, könnte man die Biometrie auch als quantitative Biologie bezeichnen (*Heinisch*, 1957). *Mather* (1946) vertritt die folgende Auffassung: «Es kann sein, daß unsere Nachkommen einmal über die Biometrie sagen werden, daß diese für das induktive Denken das gleiche getan hat wie die Geometrie der Griechen vor 2000 Jahren für das induktive Denken und daß der Unterricht in der Biometrie für eine vollwertige Ausbildung ebenso wichtig ist wie der in der Geometrie.»

Da die Biometrie bzw. die Methoden der Biometrie in allen Wissensgebieten angewendet werden können, hat diese Bezeichnung verschiedenste Modifikationen erfahren. Ein heute gut bekannter Begriff ist die *Technometrie*, d. h. die Anwendung mathematischer Methoden bei der Untersuchung von Prozessen technischer Natur.

Jede empirische, d. h. auf Beobachtungen und Versuchen aufgebaute Wissenschaft und Urteilsbildung benötigt mathematische bzw. statistische Methoden, um unter möglichstster Ausschaltung der dem Einzelfall anhaftenden Zufälligkeiten zum eigentlichen Ziel, nämlich zu mehr oder weniger allgemeingültigen Gesetzmäßigkeiten und zur objektiven Urteilsbildung, vorzudringen. Da der unkontrollierbare Zufall beim lebenden Objekt und bei komplizierten Messungen eine bedeutungsvolle Rolle spielt, gilt dies für alle biologischen und die meisten technischen Disziplinen.

Die Entwicklung zeigt, daß auch die industrielle Forschung und Qualitätskontrolle in fortschreitendem Maße auf die Kenntnis mathematisch-statistischer Analysen- und Auswertungsmethoden angewiesen ist.

Ein Zweig der angewandten Statistik, der leider allzuoft unerkannt und deshalb unausgeschöpft bleibt, befaßt sich mit der Ausarbeitung der gewonnenen Erkenntnisse im Sinne der Optimierung künftiger Versuche oder Untersuchungen. Die Optimierung wird bei diesen Betrachtungen in dem Sinne durchgeführt, daß pro Kosteneinheit das Maximum an Erkenntnissen bzw. an Informationen anfällt. Im allgemeinen kann jede Planung künftiger Untersuchungen aufgrund gewisser, mehr oder weniger vollständiger Vorkenntnisse optimiert werden, sofern das Ziel der Untersuchung eindeutig definiert ist und zudem Klarheit darüber besteht, was registriert, was gemessen werden soll.

Da heute zur numerischen Aufarbeitung der Daten elektronische Rechenanlagen zur Verfügung stehen, wird in den meisten Fällen alles mögliche gemessen, und erst später wird man feststellen, daß zuviel, jedoch nicht unbedingt das Richtige registriert wurde. Das Wissen darum, daß solche Rechenanlagen zur Verfügung stehen, verführt oft zu einer nicht unwesentlichen Oberflächlichkeit bei der Planung. Der Computer ist kein Wunderding, sondern nur ein wertvolles Hilfsmittel: Information, die jedoch fehlt bzw.

die nicht in den Daten enthalten ist, kann auch der raffinierteste Computer nicht eruieren. Aufgabe des Statistikers ist die Planung und Formulierung der numerischen Analyse der Versuche bzw. Untersuchungen, nicht aber die Entwicklung der eigentlichen Arbeitsmethoden im Versuch selbst. Der Statistiker wird zudem in den wenigsten Fällen die sachlogischen Probleme kennen, so daß die Festlegung der zu messenden Merkmale oder Größen Sache des entsprechenden Fachwissenschaftlers ist, also z. B. des Chemikers, des Mediziners, des Botanikers, usw. – Unterlagenmaterial, das ohne vorherige Besprechung der Versuchsanlage dem Statistiker zur Analyse vorgelegt wird, führt oft zu größten Schwierigkeiten, da wesentliche Gesichtspunkte, die nun einmal Voraussetzung für eine sinnvolle Auswertung sind, nicht berücksichtigt wurden und dementsprechend der Informationsgehalt einer Untersuchung bis auf ein unverantwortliches Minimum absinken kann.

Biometrische bzw. statistische Methoden – Computereinsatz

Linder (1960) unterteilt die Tätigkeit des Statistikers (Biometrikers, Technometrikers, Ökonometrikers) in die folgenden drei Stufen: Als

erste Stufe

statistischer Tätigkeit wird das Sammeln der zahlenmäßigen Angaben betrachtet. Hierzu gehört auch das sogenannte «Aufarbeiten» des Materials in Tabellenform. Die primitive Statistik begnügt sich mit dieser ersten Stufe, die somit dem entspricht, was in weiteren Kreisen im allgemeinen als Statistik bezeichnet wird. Handelt es sich um ein vielschichtiges und umfangreiches Unterlagenmaterial, dann wird die «Aufarbeitung» sicher mit Hilfe der passenden Rechenanlage (mit Printer) vorgenommen. Wertvoll dürfte zum Teil auch eine Aufarbeitung der Daten in Form von Histogrammen sein (Rechenanlage, kombiniert mit Plotter). In einer

zweiten Stufe

trachtet der Statistiker darnach, die verwirrende Fülle der Einzelbeobachtungen durch einige wenige kennzeichnende Zahlen zusammenzufassen, z. B. durch die Berechnung von Mittelwerten oder auch von Maßen, die zur Charakterisierung des Heterogenitätsgrades einer Beobachtungsreihe dienen können, wie z. B. durch die Ermittlung der Varianz. Ferner gibt es auch statistische Maßzahlen, die Abhängigkeiten, sogenannte Korrelationen und Regressionen, numerisch zu erfassen vermögen. Auf dieser Stufe muß der Statistiker bereits die Mathematik zu Hilfe nehmen, wenn auch vorerst nur in ihrer elementarsten Form. – Die numerische Ermittlung der Parameter Mittelwert, Streuung, Standardabweichung, Korrelations- bzw. Regressionskoeffizient usw. kann selbstverständlich durch den Computer vorgenommen werden. Es ist jedoch darauf zu achten, daß die zur Verfügung stehenden Programme getestet und somit zuverlässig sind. Kontrollrechnungen sind dort einzubauen, wo durch die Vielfalt der Rechenschritte Rundungsfehler wesentlichen Einfluß auf das Endergebnis ausüben können, wie dies z. B. bei Problemen der multiplen Mehrfachregression der Fall ist. Als unbedingt notwendige Kontrolle muß die Varianz-Kovarianz-Matrix mit der inversen Varianz-Kovarianz-Matrix multipliziert werden, so daß auf Grund der resultierenden Matrix (die der Einheitsmatrix entsprechen muß bzw. die Einheitsmatrix genügend genau approximiert) die Rechengenauigkeit beurteilt werden kann. Kontrollrechnungen können auch bei Streuungszerlegungen eingeführt werden. Der Einsatz des schreibenden und

* Prof. Dr. H. L. Le Roy, Laboratorium für Biochemie und Populationsgenetik, Universitätstraße 19, 8006 Zürich.

zeichnenden Computers ist z. B. bei der Auswertung von mehrfachen Faktorenversuchen nach der Box-Wilson-Methode fast eine Notwendigkeit. Ein Beispiel einer einfachen Auswertung nach der Box-Wilson-Methode findet der Leser bei Linder (1969). Die

dritte Stufe

statistischer Tätigkeit besteht im wesentlichen in der objektiven Urteilsbildung. Es muß hier z. B. entschieden werden, ob eine ganz bestimmte Behandlung gegenüber der Kontrolluntersuchung ein unterschiedliches Ergebnis zeitigt. Die Schätzung von Ausschußprozenten in einer Produktionsreihe auf Grund einer Stichprobenerhebung gehört ebenfalls zu diesem Problemkreis. Bei genetischen Experimenten sind oft Spaltungsverhältnisse (Genotypenverhältnisse) mit einer vorgegebenen Hypothese in Verbindung zu bringen, d. h. es ist zu entscheiden, ob das Experiment die Hypothese bestätigt (nicht identisch mit einem Beweis) oder ob auf Grund des Experiments die Hypothese abgelehnt werden muß.

Da die Schätzung von Kennzahlen und die Prüfung von Hypothesen voraussetzt, daß die numerische Auswertung vorgängig, d. h. bevor die Daten realisiert sind, festgelegt werden muß, kann auch hier der Computer die Auswertung übernehmen. Beachte, daß viele Analysen auf einem modernen, kleinen Tischcomputer durchgerechnet werden können und daß somit nicht immer die «große und teure» Rechenanlage, die ja meist schon überfordert wird, eingesetzt werden muß.

Hinweis

Es hat sich als nützlich erwiesen, daß eine Koordinationsstelle entscheidet, was auf der großen Rechenanlage und was auf Tischcomputern zu rechnen ist. Es gibt heute gute, programmierbare Tischautomaten, die z. B. umfangreichere Analysen an wenig Daten optimal durchführen bzw. die kleineren Routineuntersuchungen wirtschaftlicher erarbeiten als Großanlagen.

Monte-Carlo-Methoden und Simulationstechnik = Computereinsatz

Nach Soom (1968) sind die Monte-Carlo-Methode und die Simulationstechnik ein besonderer Zweig der experimentellen Mathematik. Mit Hilfe eines «Experimentes» sollen entweder deterministische Probleme wiederholt realisiert werden, um so z. B. eine gesuchte Kennzahl mit beliebiger Genauigkeit ermitteln zu können, oder es muß ein stochastischer Prozeß, also z. B. eine Wahrscheinlichkeitsverteilung, eruiert werden. Probleme der ersten Kategorie gehören zu den eigentlichen Monte-Carlo-Methoden, während Probleme der zweiten Gruppe zur Simulationstechnik gehören.

Sowohl in der Technik als auch in der Biologie gibt es viele Probleme, die rein mathematisch kaum zu erfassen sind, mit Hilfe der Monte-Carlo-Methode bzw. der Simulationstechnik jedoch mit genügender Genauigkeit beschrieben und beurteilt werden können. Das Verständnis für Wahrscheinlichkeitsverteilungen bzw. für Testgrößen wie u , t , F , χ^2 usw. kann auf Grund der Simulationstechnik bei Leuten, die in der Praxis stehen, viel einfacher und sinnvoller erreicht werden als aufgrund rein mathematischer Kriterien. Die Simulation setzt das Modelldenken voraus, d. h. es wird sichtbar, unter welchen Voraussetzungen eine Testgröße entsteht und was sie wirklich aussagt. Komplizierte Geburts- und Sterbeprozesse, Warteschlangenprobleme, Wachstumsprozesse usw. lassen sich mit Hilfe der Simulation vielschichtig und informativ behandeln. Stabili-

tätsfragen bei Prozessen mit zufallsbedingter Beeinflussung können ebenfalls umfassend analysiert werden.

Zusammenfassung

Die objektive Informationsermittlung auf Grund von Daten, die aus einem Versuch oder einer Erhebung (z. B. Umfrage) resultieren, fußt auf der Anwendung mathematischer Methoden (Biometrie = Anwendung mathematisch-statistischer Methoden in der Biologie, Technometrie = Anwendung mathematisch-statistischer Methoden in der Technik, Ökonometrie = Anwendung mathematisch-statistischer Methoden in der Wirtschaftslehre). Für die numerische Analyse eignen sich, je nach der Struktur, dem Umfang des Materials und der Informationssuche, kleine elektronische Tischautomaten und/oder große Rechenanlagen. Was wirklich unbedingt auf der Großanlage bearbeitet werden soll, entscheidet eine Koordinationsstelle. Der sinnvolle Einsatz von Computern setzt die sinnvolle Planung der Experimente und der Erhebungen sowie die vorgängig festzulegende Auswertungsmethode voraus. Die Auswertungsmethode gilt bloß exakt für das Modell, das für die Daten als adäquat bezeichnet wird.

Literatur

- O. Heinisch (1957), *Biometrie* 1, Karl-Marx-Universität, Leipzig (als Manuskript gedruckt).
- H. L. Le Roy (1971), *Statistik I*, Vorlesung ETH-Z, Abt. VII.
- A. Linder (1960), *Statistische Methoden für Naturwissenschaftler, Mediziner und Ingenieure*, Birkhäuser, Basel.
- (1969), *Planen und Auswerten von Versuchen*, Birkhäuser, Basel.
- K. Mather (1946), *Statistical Analysis in Biology*, Methuen, London.
- E. Soom (1968), *Monte-Carlo-Methoden und Simulationstechnik*, Heft 82, Blaue TR-Reihe, Verlag Hallwag, Bern.

Das Internationale Maßsystem (SI)

2. Teil (Schluß) *

Von P. Jakober

2.2. Abgeleitete SI-Einheiten

Die abgeleiteten SI-Einheiten können alle auf eine oder mehrere der in den Tabellen 1a und 1b aufgeführten Basiseinheiten zurückgeführt werden. Alle abgeleiteten SI-Einheiten müssen zudem kohärent mit den Basiseinheiten des SI sein, d. h. abgeleitete und Basiseinheit müssen durch Einheitengleichungen – Potenzprodukte – miteinander verbunden sein, in denen keine von 1 verschiedene Zahlenfaktoren vorkommen. In Tabelle 2 sind alle abgeleiteten, kohärenten SI-Einheiten mit speziellem Namen aufgeführt.

2.3. Nichtkohärente Einheiten

Nichtkohärent sind Einheiten, die mit den Basiseinheiten des SI durch Einheitengleichungen miteinander verbunden sind, in denen ein von 1 verschiedener Zahlenfaktor vorkommt.

2.3.1. Dezimale Vielfache und Teile von SI-Einheiten

Wenn von den SI-Einheiten abgewichen wird, sollen nach Möglichkeit deren dezimale Vielfache und Teile gebraucht werden, wobei die in der Tabelle 3 aufgeführten Vorsätze zu verwenden sind.

* 1. Teil: *Chimia* 26 (1972) 36, Nr. 1.

Tabelle 2: Abgeleitete Größen und deren SI-Einheiten

Physikalische Größe	Formelzeichen	Einheit	Einheitenzeichen	Andere abgeleitete SI-Einheiten	Basiseinheiten
Kraft	F	Newton	N	$= \text{J m}^{-1}$	$= \text{kg m s}^{-2}$
Energie Arbeit	W, E W, A	Joule	J	$= \text{N m} = \text{W s} = \text{V A s}$	$= \text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$
Leistung	P	Watt	W	$= \text{J s}^{-1} = \text{V A}$	$= \text{kg m}^2 \text{s}^{-3}$
Druck	p	Pascal *	Pa	$= \text{N m}^{-2} = \text{J m}^{-3}$	$= \text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2}$
Frequenz	f, ν	Hertz	Hz		$= \text{s}^{-1}$
Elektrizitätsmenge Elektrische Ladung	Q	Coulomb	C		$= \text{A s}$
Elektrische Potentialdifferenz, Spannung	U	Volt	V	$= \text{J C}^{-1} = \text{J A}^{-1} \text{s}^{-1} = \text{W A}^{-1}$	$= \text{kg m}^2 \text{s}^{-3} \text{A}^{-1}$
Elektrischer Widerstand	R	Ohm	Ω	$= \text{V A}^{-1}$	$= \text{kg m}^2 \text{s}^{-3} \text{A}^{-2}$
Elektrischer Leitwert	G	Siemens *	S	$= \text{A V}^{-1} = \Omega^{-1}$	$= \text{s}^3 \text{A}^2 \text{kg}^{-1} \text{m}^{-2}$
Elektrische Kapazität	C	Farad	F	$= \text{A s V}^{-1} = \text{C V}^{-1}$	$= \text{s}^4 \text{A}^2 \text{kg}^{-1} \text{m}^{-2}$
Magnetischer Fluß	Φ	Weber	Wb	$= \text{V s} = \text{J A}^{-1}$	$= \text{kg m}^2 \text{s}^{-2} \text{A}^{-1}$
Eigeninduktivität	L	Henry	H	$= \text{Wb A}^{-1} = \text{V A}^{-1} \text{s}$	$= \text{kg m}^2 \text{s}^{-2} \text{A}^{-2}$
Magnetische Induktion Magnetische Flußdichte	B	Tesla	T	$= \text{Wb m}^{-2} = \text{V s m}^{-2}$	$= \text{kg s}^{-2} \text{A}^{-1}$
Lichtstrom	Φ_v	Lumen	lm		$= \text{cd sr}$
Beleuchtungsstärke	E_v	Lux	lx	$= \text{lm m}^{-2}$	$= \text{cd sr m}^{-2}$

* Von der CIPM der CGPM empfohlen, aber noch nicht offiziell angenommen.

Tabelle 3: Vorsätze und deren Kurzzeichen (Vorsatzzeichen)

Zehnerpotenz	Vorsatz	Vorsatzzeichen
10^{-18}	Atto	a
10^{-15}	Femto	f
10^{-12}	Piko	p
10^{-9}	Nano	n
10^{-6}	Mikro	μ
10^{-3}	Milli	m
10^{-2}	Zenti	c
10^{-1}	Dezi	d
10	Deka	da
10^2	Hekto	h
10^3	Kilo	k
10^6	Mega	M
10^9	Giga	G
10^{12}	Tera	T
10^{15}	Penta oder Peta *	P
10^{18}	Hexa oder Exa *	H oder E

* Noch nicht festgelegt, zur Diskussion gestellte Vorschläge.

Die Vorsatzzeichen stehen ohne Zwischenraum vor dem Einheitenzeichen, wobei nicht mehr als 1 Vorsatz benutzt werden darf. So ist z. B. für 10^{-9} m mit Hilfe des Vorsatzes Nano zu schreiben: Nanometer nm, aber nicht etwa Millimikrometer m μ m oder gar m μ («Millimü»). Ein Vorsatz ist keine selbständige Abkürzung für eine Zehnerpotenz; er bildet mit der direkt dahinterstehenden Einheit ein Ganzes. Ein Exponent bezieht sich auf das Ganze, z. B. $\text{cm}^2 = (\text{cm})^2 = 10^{-4} \text{m}^2$ (und nicht: 10^{-2}m^2), $\mu\text{s}^{-1} = (10^{-6} \text{s})^{-1} = 10^6 \text{s}^{-1} = 1 \text{MHz}$. Der veraltete Brauch, sehr kleine Einheiten mit griechischen Buchstaben allein zu bezeichnen

und diese unter Umständen mit Vorsatzzeichen zu versehen, widerspricht dem System der Einheitenzeichen. So muß es heißen:

$10^{-6} \text{m} = 1 \mu\text{m}$ (Mikrometer) und nicht: $= 1 \mu$ (Mü, Mikron)
 $10^{-12} \text{m} = 1 \text{pm}$ (Pikometer) und nicht: $= 1 \mu\mu$ (Mikromikron)
 $10^{-6} \text{g} = 1 \mu\text{g}$ (Mikrogramm) und nicht: $= 1 \gamma$ (Gamma)
 $10^{-6} \text{l} = 1 \mu\text{l}$ (Mikroliter) und nicht: $= 1 \lambda$ (Lambda)

Einige dezimale Vielfache und Teile von Einheiten haben besondere Einheitenamen (z. B. Liter, Tonne, Bar) und besondere Einheitenzeichen (z. B. l, t, bar). Sie sind in der Einheitenliste (Tabelle 4) in den Spalten 5 und 6 angegeben. Dezimale Vielfache und Teile auch solcher Einheiten können mit Hilfe von Vorsätzen gebildet werden. Die Einheitenamen und Einheitenzeichen von dezimalen Vielfachen und Teilen der Basiseinheit Kilogramm werden durch Vorsetzen der Vorsätze vor den Einheitenamen Gramm und der Vorsatzzeichen vor das Einheitenzeichen g gebildet. Z. B. wird an Stelle von 10^{-6}kg nicht Mikrokilogramm, sondern Milligramm gesetzt.

2.3.2. Nichtdezimale Vielfache und Teile von SI-Einheiten

Von den früher sehr zahlreichen nichtdezimalen Vielfachen und Teilen von SI-Einheiten werden nur noch die folgenden verwendet (vgl. auch Tabelle 4):

- für Winkel: Vollwinkel, Rechter Winkel, Grad, Minute, Sekunde, Gon
- für Masse: metrisches Karat (nur für Edelsteine)
- für Zeit: Minute, Stunde, Tag; Woche, Monat, Jahr

Nicht mehr zu verwenden sind die in Tabelle 5 aufgeführten Einheiten, Einheitenamen und Einheitenzeichen.

Tabelle 4: Einheitenliste (Auswahl der für die Chemie und Chemie-Ingenieur-Technik wichtigen Einheiten)

Physikalische Größe	Zeichen	SI-Einheit		Weitere Einheiten		Beziehung	Bemerkungen
		Name	Zeichen	Name	Zeichen		
<i>Länge, Fläche, Volumen</i>							
Länge	<i>l</i>	Meter	m				
Breite	<i>b</i>						
Höhe	<i>h</i>						
Radius, Halbmesser	<i>r</i>						
Durchmesser	<i>d</i>						
Weglänge	<i>s</i>						
Fläche	<i>A</i>	Quadratmeter Meter hoch zwei	m ²	Are Hektar	a ha	1 a = 10 ² m ² 1 ha = 10 ⁴ m ²	Nur für Grundstücke
Volumen	<i>V</i>	Kubikmeter Meter hoch drei	m ³	Liter	l	1 l = 1 dm ³ = 10 ⁻³ m ³	
Reziproke Länge Wellenzahl	$\bar{\nu}$	Reziprokes Meter	m ⁻¹	Dioptrie	dpt	1 dpt = m ⁻¹	Nur für Brechkraft optischer Systeme
Dehnung	ε	Meter durch Meter	m m ⁻¹				
<i>Winkel</i>							
Ebener Winkel	α, β, γ usw.	Radian	rad	Vollwinkel Rechter Winkel Grad Minute Sekunde Gon	 L ° ' " gon	1 rad = 1 m m ⁻¹ 1 Vollwinkel = 2 π rad 1 L = ($\pi/2$) rad 1° = ($\pi/180$) rad 1' = 1°/60 1'' = 1'/60 1 gon = ($\pi/200$) rad	
Räumlicher Winkel		Steradian	sr			1 sr = 1 m ² m ⁻²	
<i>Masse</i>							
Masse	<i>m</i>	Kilogramm	kg	Gramm Tonne Atomare Masseneinheit Metrisches Karat	g t u Kt	1 g = 10 ⁻³ kg 1 t = 10 ³ kg 1 u = 1,660 43 · 10 ⁻²⁷ kg 1 Kt = 2 · 10 ⁻⁴ kg	<i>gr</i> ist die Abkürzung für <i>grain</i>
Längenbezogene Masse	<i>m_l</i>	Kilogramm durch Meter	kg m ⁻¹	Tex	tex	1 tex = 10 ⁻⁶ kg m ⁻¹ = 1 g km ⁻¹	Nur für textile Fasern und Garne
Flächenbezogene Masse	<i>m_A</i>	Kilogramm durch Quadratmeter	kg m ⁻²				
Dichte	ϱ	Kilogramm durch Kubikmeter	kg m ⁻³				
Spezifisches Volumen	<i>v</i>	Meter hoch drei durch Kilogramm	m ³ kg ⁻¹				
Massenmoment 2. Grades (Trägheitsmoment)	<i>J</i>	Kilogramm-Quadratmeter	kg m ²				

Physikalische Größe	Zeichen	SI-Einheit		Weitere Einheiten		Beziehung	Bemerkungen
		Name	Zeichen	Name	Zeichen		
Zeit							
Zeit, Zeitspanne Dauer	t	Sekunde	s	Minute Stunde Tag Woche Monat Jahr	min h d w mo a	1 min = 60 s 1 h = 60 min 1 d = 24 h = 1440 min = 86 400 s 1 a = 3,652 563 60 · 10 ⁷ d = 3,155 692 60 · 10 ⁷ s	Alle anderen Abkürzungen sind zu vermeiden! Tropisches Jahr
Frequenz	f, ν	Hertz	Hz			1 Hz = s ⁻¹	
Geschwindigkeit	v	Meter durch Sekunde	m s ⁻¹	Kilometer durch Stunde	km h ⁻¹	1 km h ⁻¹ (1/3,6) m s ⁻¹	Stundenkilometer ist <i>keine</i> Geschwindigkeit!
Beschleunigung	a	Meter durch Sekunde hoch zwei	m s ⁻²				
Winkelgeschwindigkeit Winkelfrequenz	ω	Radian durch Sekunde	rad s ⁻¹				
Winkelbeschleunigung	α	Radian durch Sekunde hoch zwei	rad s ⁻²				
Volumenstrom Volumendurchfluß	Q_v	Kubikmeter durch Sekunde	m ³ s ⁻¹	Liter durch Sekunde Liter durch Minute	l s ⁻¹ l min ⁻¹	1 l s ⁻¹ = 10 ⁻³ m ³ s ⁻¹ 1 l min ⁻¹ = 1,6 · 10 ⁻⁵ m ³ s ⁻¹	Sekundenliter und Minutenliter sind <i>keine</i> Volumenströme!
Massenstrom Massendurchfluß	Q_m	Kilogramm durch Sekunde	kg s ⁻¹	Tonne durch Tag Tonne durch Jahr	t · d ⁻¹ t · a ⁻¹	1 t d ⁻¹ = 1,157 · 10 ⁻² kg s ⁻¹ 1 t a ⁻¹ = 3,169 · 10 ⁻⁵ kg s ⁻¹	Tagestonnen und Jahrestonnen sind <i>keine</i> Massenströme!
Impuls	P	Kilogramm-Meter durch Sekunde	kg m s ⁻¹				
Drehimpuls	L	Radian-Kilogramm-Quadratmeter durch Sekunde	rad kg m ² s ⁻¹				
Diffusionskoeffizient	D	Quadratmeter durch Sekunde	m ² s ⁻¹				
Kraft, Energie, Leistung							
Kraft	F	Newton	N			1 N = 1 kg m s ⁻²	
Druck Mechanische Spannung	p σ	Pascal	Pa	Bar	bar	1 Pa = 1 N m ² 1 bar = 10 ⁵ Pa = 10 ⁵ N · m ⁻²	
Energie Arbeit Wärmemenge Moment einer Kraft	E A Q M	Joule	J	Kilowattstunde Elektronvolt	kWh eV	1 J = 1 N m = 1 W s 1 kWh = 3,6 MJ 1 eV = 1,6021 · 10 ⁻¹⁹ J	

Physikalische Größe	Zeichen	SI-Einheit	Weitere Einheiten	Beziehung	Bemerkungen
		Name	Name		
Drehmoment	T	Joule durch Radiant	J rad^{-1}		
Leistung	P	Watt	W	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1} = 1 \text{ V A}$	
Wärmestrom	Φ				
<i>Viskosimetrische Größen</i>					
Dynamische Viskosität	η	Pascalsekunde	Pa s	$1 \text{ Pa s} = 1 \text{ N s m}^{-2}$	
Kinematische Viskosität	ν	Quadratmeter durch Sekunde	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$		
<i>Temperatur und Wärme</i>					
Absolute Temperatur	T, Θ	Kelvin	K		
Celsius-Temperatur	t, ϑ	Grad Celsius	$^{\circ}\text{C}$	K und $^{\circ}\text{C}$ sind gleich-große Einheiten, aber nicht gegeneinander austauschbar	Siehe Bemerkung zu Tabelle 5
Temperaturleitfähigkeit	a	Quadratmeter durch Sekunde	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$		
Wärmeleitfähigkeit	λ	Watt durch Meterkelvin	$\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$		Wärmeleitzahl vermeiden
Wärmeleitfähigkeitskoeffizient					
Wärmeübergangskoeffizient	α	Watt durch Quadratmeterkelvin	$\text{W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$		Wärmeübergangs-zahl vermeiden
Wärmedurchgangskoeffizient «k-Wert»	k	Watt durch Quadratmeterkelvin	$\text{W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$		Wärmedurchgangs-zahl vermeiden
Enthalpie	H	Joule	J		
Freie Energie	F				
Innere Energie	U				
Freie Enthalpie	G				
Latente Wärme	L				
Entropie	S	Joule durch Kelvin	J K^{-1}		
Wärmekapazität	C				
Spezifische Enthalpie	h	Joule durch Kilogramm	J kg^{-1}		
Spezifische freie Energie	f				
Spezifische innere Energie	u				
Spezifische freie Enthalpie	g				
Molare Enthalpie	H_m	Joule durch Mol	J mol^{-1}		
Molare freie Energie	F_m				
Molare innere Energie	U_m				
Molare freie Enthalpie	G_m				

Physikalische Größe	Zeichen	SI-Einheit	Zeichen
		Name	
Spezifische Entropie	s	Joule durch Kilogrammkelvin	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
Spezifische Wärmekapazität	c		
Isochore spezifische Wärmekapazität	c_v		
Isobare spezifische Wärmekapazität	c_p		
Molare Entropie	S_m	Joule durch Molkelvin	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Molare Wärmekapazität	C_m		
Isochore molare Wärmekapazität	C_{mv}		
Isobare molare Wärmekapazität	C_{mp}		
Längenausdehnungskoeffizient	α	Reziprokes Kelvin	K^{-1}
Volumenausdehnungskoeffizient	γ		
Spannungskoeffizient	β		
Kompressibilität	χ	Quadratmeter durch Newton	$\text{m}^2 \text{N}^{-1}$

Radiologische Größen

Aktivität einer radioaktiven Substanz	A	Reziproke Sekunde	s^{-1}
Energiedosis, Äquivalentdosis	D_E	Joule durch Kilogramm	J kg^{-1}
Energiedosisrate (Energiedosisleistung)	I_E	Watt durch Kilogramm	W kg^{-1}
Äquivalentdosisrate (Äquivalentdosisleistung)			
Ionendosis	D_I	Coulomb durch Kilogramm	C kg^{-1}
Ionendosisrate (Ionendosisleistung)	I_I	Ampere durch Kilogramm	A kg^{-1}

Weitere Einheiten		Beziehung	Bemerkungen
Name	Zeichen		

1

1

Physikalische Größe	Zeichen	SI-Einheit		Weitere Einheiten		Beziehung	Bemerkungen
		Name	Zeichen	Name	Zeichen		
<i>Stoffmenge</i>							
Stoffmenge des Stoffes <i>i</i>	<i>n_i</i>	Mol	<i>mol</i>				
Stoffmengenbezogene Masse (molare Masse)	<i>M</i>	Kilogramm durch Mol	kg mol ⁻¹				
Stoffmengenkonzentration		Mol durch Kubikmeter	mol m ⁻³				
Äquivalentleitfähigkeit		Quadratmetersiemens durch Mol	m ² S mol ⁻¹				
Relative Atommasse	<i>A_r</i>	Dimensionslos					Früher Atomgewicht
Relative Molekülmasse	<i>M_r</i>	„					Früher Molekulargewicht
<i>Atom- und Kernphysik</i>							
Massenzahl, Nukleonenzahl	<i>A</i>	Dimensionslos					Schreibweise: für das Element E: N L E Z S N + Z = A L = Ladung S = stöchiometrische Zahl
Ordnungszahl, Protonenzahl, Kernladungszahl	<i>Z</i>	„					
Neutronenzahl	<i>N</i>	„					
Hauptquantenzahl	<i>n</i>	„					
Bahndrehimpulsquantenzahl	<i>L, l_i</i>	„					
Spinquantenzahl	<i>S, s_i</i>	„					
Magnetische Quantenzahl	<i>M, m_i</i>	„					
Kernspinquantenzahl	<i>I, J</i>	„					
Gesamtdrehimpulsquantenzahl	<i>F</i>	„					
Rotationsquantenzahl	<i>J, K</i>	„					
Schwingungsquantenzahl	<i>v</i>	„					
Mittlere Lebensdauer	<i>τ</i>	Sekunde	s	Siehe oben!			
Zerfallsenergie	<i>Q</i>	Joule	J	Elektronvolt	eV	1 eV = 1,6021 · 10 ⁻¹⁹ J	
Halbwertszeit	<i>T_{1/2}</i>	Sekunde	s	Siehe oben!			
Zerfallskonstante	<i>λ</i>	Reziproke Sekunde	s ⁻¹				

Tabelle 5: Befristet zugelassene Einheiten, Einheitenamen und Einheitenzeichen

Einheit Einheitenname	Einheitenzeichen	Beziehung	In der BRD zugelassen bis
Ängström	Å	$1 \text{ Å} = 10^{-10}$	1977 12. 31.
Typographischer Punkt	p	$1 \text{ p} = \frac{1,000\ 333}{2660} \text{ m}$	1977 12. 31.
Barn	b	$1 \text{ b} = 10^{-28} \text{ m}^2$	1977 12. 31.
Neugrad	°	$1^\circ = 1 \text{ gon}$	1974 12. 31.
Neuminute	'	$1' = \frac{\pi}{2 \cdot 10^4} \text{ rad}$	1977 12. 31.
Neusekunde	''	$1'' = \frac{\pi}{2 \cdot 10^6} \text{ rad}$	1977 12. 31.
Gal	Gal	$1 \text{ Gal} = 10^{-2} \text{ m s}^{-2}$	1977 12. 31.
Dyn	dyn	$1 \text{ dyn} = 10^{-5} \text{ N}$	1977 12. 31.
Pond	p	$1 \text{ p} = 9,806\ 65 \cdot 10^{-3} \text{ N}$	1977 12. 31.
Physikalische Atmosphäre	atm	$1 \text{ atm} = 101\ 325 \text{ Pa} = 1,013\ 25 \text{ bar}$	1977 12. 31.
Technische Atmosphäre	at	$1 \text{ at} = 98\ 066,5 \text{ Pa} = 0,980\ 665 \text{ bar}$	1977 12. 31.
Torr	Torr	$1 \text{ Torr} = \frac{101\ 325}{760} \text{ Pa} = 1,333\ 224 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$	1977 12. 31.
Konventionelle Meter-Wassersäule	mWS	$1 \text{ mWS} = 9806,65 \text{ Pa}$	1977 12. 31.
Konventionelle Millimeter-Quecksilbersäule	mmHg	$1 \text{ mm Hg} = 133,322 \text{ Pa}$	1977 12. 31.
Erg	erg	$1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$	1977 12. 31.
Kalorie	cal	$1 \text{ cal} = 4,1868 \text{ J}$	1977 12. 31.
Pferdestärke	PS	$1 \text{ PS} = 735,498\ 75 \text{ W}$	1977 12. 31.
Poise	P	$1 \text{ P} = 10^{-1} \text{ Pa s}$	1977 12. 31.
Stokes	St	$1 \text{ St} = 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	1977 12. 31.
Grad Kelvin *	°K	$1^\circ \text{K} = 1 \text{ K}$	1975 07. 05.
Grad	grd	$1 \text{ grd} = 1 \text{ K}$	1974 12. 31.
Stilb	sb	$1 \text{ sb} = 10^4 \text{ cd m}^{-2}$	1974 12. 31.
Curie	Ci	$1 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$	1977 12. 31.
Rad	rd	$1 \text{ rd} = 10^{-2} \text{ J kg}^{-1}$	1977 12. 31.
Rem	rem	$1 \text{ rem} = 10^{-2} \text{ J kg}^{-1}$	1977 12. 31.
Röntgen	R	$1 \text{ R} = 2,58 \cdot 10^{-4} \text{ C kg}^{-1}$	1977 12. 31.

* Es ist zu erwarten, daß auch bei der Angabe der Celsius-Temperatur das Grad-Zeichen fallengelassen wird und nur noch C geschrieben wird; eine Verwechslung mit Coulomb ist unwahrscheinlich.

Besonders aufmerksam gemacht wird auf das sich aus Tabelle 4 ergebende Verlassen der Einheiten Kilopond (kp) – in englisch- und französischsprachigen Ländern Kilogramme-force (kgf), bei uns bisweilen noch Kilogrammstern (kg *) genannt –, technische Atmosphäre (at), physikalische Atmosphäre (atm), Torr, Kilokalorie (kcal), Pferdestärke (PS), Poise (P), Stokes (St) und Grad (grad). Bereits außer Kurs sind Gauß (G, Gs), Maxwell (M, Mx) und Oersted (Oe).

Zu den Einheiten, Einheitenamen und Einheitenzeichen, die in Normen nicht mehr anwendbar sind, gehören ferner: akustisches Ohm, Apostilb (asb), ata, atü, Biot, Blindwatt (bW), Clausius, Dalton, Denier (den), Doppelzentner, Eman, Englergrad, Beaumégrad, Faden, Fermi, Franklin (Fr), Fuß, Gamma, Grad Fahrenheit, Grad Rankine, Grad Réaumur, Gilbert (Gb), Hefnerkerze (HK), Hyl (hyl), Hyle, Jahrestonne, kalorische Ohm, Kayser, Kerze (K), Kraftkilogramm, Krafttonne, Mach, Mache-Einheit (M. E.), mechanisches Ohm, Meile, Mikron, Millistat, Morgen, Nit, Normkubikmeter (m^3 , Nm^3), Nox, Pfund, Phot (ph), Rayl, Reißkilometer, Rutherford, Rydberg, Sigma, Siriusweite, Sthen, Strich, Val, X-Einheit (X. E.), Zentner, Zoll.

Im Zeitalter der modernen Technik und Naturwissenschaft werden dauernd physikalische Größen verschiedenster Art gemessen. Das Internationale Maßsystem ist geeignet, die Resultate dieser Messungen rasch und auf absolut eindeutige Art einem großen Kreis von Menschen zugänglich zu machen. Im Interesse von allen ist deshalb eine rasche Einführung des SI in Wissenschaft, Technik, Gewerbe, Handel und im täglichen Leben anzustreben.

Literatur

Deutsche Normen DIN 1301, 1305, 1306, 1314, 1315, 1341, 1342, 1343, 1345, 1355, 1357, 5494, 5496, 5497, 5498.

Zusammenfassende Schriften

Mathematik, Physik, Technisches Zeichnen, DNA-Schriftenreihe: Normen für den Unterricht, Band 1, Deutscher Normenausschuß, Beuth-Vertrieb GmbH, Berlin 30/Köln/Frankfurt am Main.

Einheiten und Formelgrößen, DIN-Taschenbuch 22, Deutscher Normenausschuß, 1969, Beuth-Vertrieb GmbH, Berlin 30/Köln/Frankfurt am Main.

A. Sacklowski, Kleines Lexikon Einheiten in Physik und Technik, Deutsche Verlags-Anstalt, Stuttgart.

Symbole, Einheiten und Nomenklatur in der Physik, Verlag Vieweg & Sohn, Braunschweig.

Chiswell und Grigg, SI Units, John Wiley & Sons, Australasia Pty Ltd., Sydney.

Wirtschaft

Schweizerische chemische Industrie

Export/Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im November 1971, verglichen mit November des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen (Beträge in 1000 Franken):

Warenbezeichnung	Kapitel	Export			Import			Total Jan. bis Nov. 1970	Total Jan. bis Nov. 1971
		Nov. 1971	Total Jan. bis Nov. 1971	Nov. 1970	Total Jan. bis Nov. 1970	Nov. 1971	Total Jan. bis Nov. 1971		
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der Seltenen Erden und Isotopen	28	6 732	64 162	5 941	59 262	23 376	256 397	24 920	246 990
Organische chemische Erzeugnisse	29	145 299	1 586 221	149 892	1 520 370	93 904	1 041 124	92 440	986 721
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	82 292	876 756	72 228	830 537	21 687	201 519	13 032	185 772
Chemische Düngemittel	31	98	832	53	407	3 444	55 266	2 807	52 106
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitten; Tinten	32	99 489	1 035 570	84 622	899 292	22 369	229 767	21 228	212 516
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	17 980	206 521	15 638	195 273	9 983	106 648	8 737	104 940
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	10 664	108 232	8 817	98 158	7 892	80 099	6 982	71 953
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	1 290	10 606	730	9 622	2 789	31 019	2 822	28 861
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36	503	5 729	425	6 519	737	8 636	497	7 690
Chemische Erzeugnisse für photographische Zwecke	37	67	964	80	1 069	908	10 806	1 075	9 886
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	27 827	387 515	30 906	420 422	14 854	168 699	12 726	166 299
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39	26 479	270 574	23 536	249 608	51 935	542 481	46 359	517 954
Diverse Chemikalien und Rohstoffe	Div.	5 678	59 898	5 726	59 515	20 210	224 676	24 011	211 904
Total		424 398	4 613 580	398 594	4 350 054	274 088	2 957 137	257 636	2 803 592
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr in %:		+ 6,5	+ 6,1	+ 13,9	+ 11,4	+ 6,4	+ 5,5	+ 16,1	+ 19,7

Zur Beachtung. Die Ergebnisse der Monatsstatistik, die noch Abänderungen erfahren können, sind als provisorisch zu betrachten. Die endgültigen Resultate erfolgen in der Jahresstatistik.

Besondere Hinweise

Belgien. Anfangs dieses Jahres gab der belgische Wirtschaftsminister eine Verordnung zur Senkung der Arzneimittelpreise bekannt. Da sich diese Verordnung nicht durchsetzen ließ, einigten sich der Wirtschaftsminister und der Verband der chemischen Industrie auf einen Kompromiß. Gemäß dieser Vereinbarung müssen nicht mehr alle pharmazeutischen Produkte unterschiedslos um 6 % verbilligt werden. Für Firmen, die in Belgien keine Forschungs- und Entwicklungsarbeiten im weitesten Sinne leisten, gilt die vorgesehene Preisermäßigung von 6 % für Produkte ihrer Wahl für einen Anteil von nur 66 % ihres Umsatzes im Jahre 1970 und nicht für sämtliche einzuführenden Erzeugnisse. Für Firmen, die in Belgien Forschung und Entwicklung betreiben, ist der Anteil auf 50 % des Umsatzes festgesetzt. Die Produkte, die von der Preissenkung ausgenommen sind, müssen dem Wirtschaftsministerium gemeldet werden. Die neuen Preise gelten ab sofort.

Kongo. Ein neuer Erlaß Nr. 3529 vom 31. 8. 1971 regelt ab sofort die Preisbildung für pharmazeutische Erzeugnisse in der Volksrepublik Kongo. 27 bis 30 % des in Frankreich geltenden Verkaufspreises müssen je nach Art der Medikamente abgezogen werden, um den in Kongo zulässigen Preis zu erhalten. Für Produkte, die die Apotheken selber zubereiten, bestehen besondere Bestimmungen.

Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Ein neues GC-Instrumentensystem

Der Prozeßrechner für die Gaschromatographie (PEP-1)

Dieses System führt automatisch alle Eichungen und Berechnungen durch, die für eine gaschromatographische Analyse benötigt werden, und zwar mit der Leistungsfähigkeit, der Schnelligkeit, der Genauigkeit und dem Bruchteil

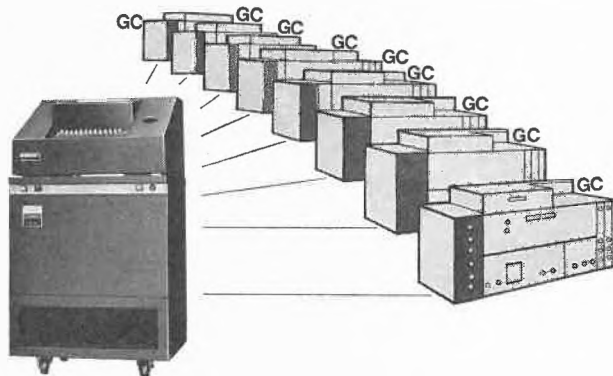


Abb. 1. Der Prozeßrechner für die Gaschromatographie (PEP-1)

der Kosten eines Computers, und liefert die Endergebnisse in Form eines gedruckten Berichtes.

Das System funktioniert mit zwei Gaschromatographen und kann jederzeit für den gleichzeitigen Anschluß von bis zu acht Gaschromatographen ausgebaut werden.

Es ist das erste GC-Datensystem, das besonders für die Gaschromatographie entwickelt wurde und vom Bediener keine besonderen Computerkenntnisse verlangt.

Durch das «eingebaute» Perkin-Elmer-Programm wird große Flexibilität bei der Verwendung eigener Analysemethoden erreicht und befreit von der Notwendigkeit, selbst zu programmieren.

Im System wird das entstehende Analogsignal direkt am Gaschromatographen in einer «Interface»-Einheit in ein Digitalsignal umgesetzt und dem Prozeßrechner als solches zugeführt. Deshalb ist das Zwischenschalten eines Integrators unnötig. Retentionszeiten, Peak-Flächen und wirkliche Null-Linie werden *post mortem* bestimmt und nicht wie bei einem Integrator «im Flug».

Der digitale Gaschromatograph (F-30)

Dieses Gerät mit seiner modernsten Konzeption dürfte auf die Wünsche und die Anforderungen der GC-Experten abgestimmt sein.

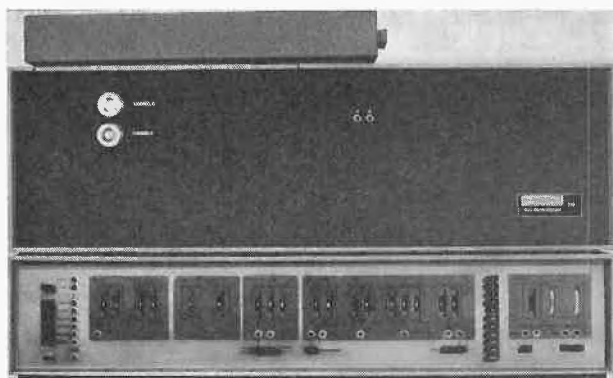


Abb. 2. Der digitale Gaschromatograph (F-30)

Die gesamte Elektronik und die Gasregelung sind thermostatisiert. Alle Geräteparameter einschließlich der Trägergasregelung können digital vorgegeben werden, wodurch die Trägergasströmung nicht mehr mit einem Seifenblasenströmungsmesser eingestellt werden muß. Die «Flow-Sensoren» sind für die Gase H_2 , N_2 , He , Ar geeicht. Make-up-Gas beim Flammenionisationsdetektor gewährleistet immer optimale Empfindlichkeit und Linearität des Detektors, auch bei Änderung der Trägergasströmung. Beim Hitzdrahtdetektor wird im Gegensatz zu früher die Filamenttemperatur eingestellt und geregelt; dadurch kann das Trägergas gewechselt werden, ohne ein Verbrennen der Filamente zu riskieren.

Außerdem ist das Gerät für den Betrieb mit elektronischen Datenverarbeitungsanlagen ausgelegt.

Autosampler (AS-41)

Dieses Gerät zeichnet sich durch höhere Präzision und absolute Richtigkeit in der Gaschromatographie aus. Kleine Flüssig- und Festproben, ortsunabhängig gesammelt, abgemessen oder abgewogen und in Magazinen gebunden, können zum Gaschromatographen gebracht werden. Die Probenaufgabe erfolgt automatisch, dazu kommt selbständige Messung mit Probenidentifikation und Auswertung analog

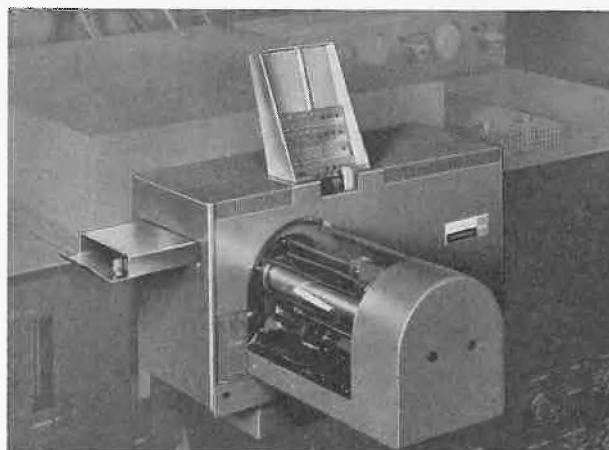


Abb. 3. Autosampler (AS-41)

oder digital mit Probenmarkierung. Der Autosampler kann an viele Perkin-Elmer-Gaschromatographen angebaut werden.

Perkin-Elmer, Zürich

120 Jahre Heraeus

Der Heraeus-Konzern, eine Firmengruppe mit weit über 5000 Mitarbeitern, trägt den Namen des Gründers der Muttergesellschaft: Wilhelm Carl Heraeus. – Er gliederte 1851 als 24jähriger Apotheker der seit 1660 im Besitz der Familie befindlichen Einhorn-Apotheke zu Hanau einen chemischen Fabrikationsbetrieb an. Damit schuf er die Grundlage für die jetzige Weltfirma. Im Jahr 1856 gelang es ihm, Platinabfälle Hanauer Goldschmiede im Knallgasgebläse zu schmelzen. Daraus entstand die erste Platinschmelze in Deutschland. Aus dem kleinen Edelmetall-Scheide- und -Schmelzbetrieb entwickelte sich im Laufe von 120 Jahren das heutige Unternehmen.

Hochspezialisierte Forscherteams, denen modernste Hilfsmittel, eine reichausgestattete wissenschaftliche Bibliothek und eine umfangreiche Fachdokumentation zur Verfügung stehen, schaffen dafür die Voraussetzungen. 120jährige Erfahrung aus dem Umgang mit Edelmetallen und hochschmelzenden anderen Werkstoffen garantieren Erzeugnisse höchster Reinheit und Präzision. Eine solide finanzielle Basis, zukunftsorientiertes Denken und Handeln und verantwortungsbewußte Führung sichern die Fortsetzung der Firmentradition.

New Bibliography on Specific Ion Electrodes

Over 400 publications on all aspects of the use of specific ion electrodes are listed in a new, comprehensive bibliography now available from Orion Research Incorporated, Cambridge, Massachusetts. The bibliography is invaluable to chemists working with specific ion electrodes, or considering electrode analysis for their investigations. Industrial monitoring, pollution control, basic research and biomedical applications are among topics covered. Papers on bromide, cadmium, chloride, cyanide, cupric, fluoroborate, iodide, lead, nitrate, perchlorate, potassium and water hardness electrodes are included, in addition to extensive sections for the well-known fluoride and calcium electrodes, and general review papers.

Technical Service Department, Orion Research Incorporated
11 Blackstone Street, Cambridge (Mass.) 02139
Telephone (617) 864-5400

Chronik Informationen Literatur

Mitteilungen des
Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Der Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes 1971

Der an der Jubiläumsfeier 1970 erstmals ausgerichtete Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes wurde an der Generalversammlung 1972 am 5. Februar 1972 in Attisholz als Preis des Jahres 1971 an Herrn Dr. Edwin Haselbach, Basel, verliehen. Der Preis ist mit einer Urkunde und dem Barbetrag von 4000 Franken (der übrigens für das folgende Jahr auf 5000 Franken erhöht wurde) ausgestattet. Die Laudatio für Herrn Dr. Haselbach lautet: Für seine ausgezeichneten theoretischen und experimentellen Arbeiten über den Zusammenhang zwischen der Elektronenstruktur organischer Moleküle mit ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften, insbesondere für die Deutung ihres energetischen und reaktiven Verhaltens mittels semiempirischer Mehrelektronen-Modelle auf quantenmechanischer Grundlage.



Der Zürcher Edwin Haselbach (1940) studierte an der Abteilung X der ETH Zürich und erwarb 1963 das Diplom als Naturwissenschaftler. Er promovierte 1967 bei Professor Heilbronner mit der Arbeit *Die Konformation des Benzanilins und ortho-substituierte Azobenzolderivate sowie die Struktur des trans-Azonium-Kations*. Die Promotionsarbeit wurde mit der Silbermedaille der ETH und dem Kern-Preis ausgezeichnet. 1967 bis 1969 hielt er sich studienhalber an der Universität von Texas, Austin (USA), bei Professor Dr. M. J. S. Dewar als «Robert-F. Welch Postdoctoral Fellow» auf. Seit 1969 ist er Assistent am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Basel.

Neue Mitglieder

Dr. Gody H. Balmer, Schomattenstraße 40, 9630 Wattwil
Peter Bigler, stud. chem., Ostermundigenstraße 52, 3006 Bern
Peter Gloor, stud. chem., Aarwangenstraße 4, 4900 Langenthal
Joerg Adolf Maurer, dipl. Chem., Bachtobelstraße 9, 8105 Adlikon

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 10 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Chronik

Geburtstag

Dr. Karl Miescher 80jährig. Vor kurzem konnte Dr. Karl Miescher in Riehen seinen 80. Geburtstag feiern. Dr. Miescher war nach Abschluß seines Chemiestudiums an der ETH Zürich zunächst als Assistent des späteren Nobelpreisträgers Professor Hermann Staudinger tätig gewesen. Im Jahre 1918 trat er in die Firma Ciba AG, Basel, ein, wo er später als Mitglied der obersten Geschäftsleitung dem Pharma-Departement vorstand. Er ist Verfasser von rund 200 wissenschaftlichen Publikationen, namentlich auf dem Gebiet der Steroidhormone sowie der Farbenmetrik. Die Universität Basel verlieh ihm 1945 den Titel eines Ehrendoktors der Medizin, und die Universität Freiburg im Breisgau ernannte ihn 1962 zum Dr. rer. nat. ehrenhalber. Ein nach seinem Rücktritt im Jahre 1957 gegründetes Laboratorium für das Studium der Steroidhormone und der Farbenmetrik hat internationale Anerkennung erlangt.

Ehrungen

Prof. Dr. H. Zollinger, Ordinarius für Textil- und Farbstoffchemie an der ETH Zürich, wurde im Oktober 1971 zum «Golden Jubilee Lecturer» der American Association of Textile Chemists and Colorists ernannt und im Dezember 1971 zum «Fellow» des Crown College der University of California, Santa Cruz.

Prof. Dr. med. Hans C. Somogyi, Titularprofessor für Hygiene und Ernährungsforschung an der Universität Zürich, wurde zum Präsidenten der Studiengruppe Europäischer Ernährungswissenschaftler gewählt.

Die diesjährigen *Wolfgang-Pauli-Vorlesungen* an der ETH Zürich wurden am 10., 11. und 12. Januar 1972 von Professor Cheng Ning Yang von der State University of New York, Stony Brook, gehalten. Die Titel seiner Vorträge lauteten: «Symmetry Principles in Physics», «The Spatial Structure of the Proton» und «The Hypothesis of Limiting Fragmentation».

Ernennungen

Universität Basel. Prof. Dr. Heinz Balli, Ordinarius für Farbenchemie, wurde auf den 1. Januar 1972 zum Dekan der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät gewählt.

Universität Bern. Dr. Conrad H. Schneider hat sich an der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät für Biochemie, insbesondere Peptidsynthese und Antigenchemie, habilitiert.

Universität Lausanne. Prof. Dr. Pierre Jolles, Paris, wurde eingeladen, als Gastprofessor Vorlesungen über spezielle Biochemie zu halten.

Universität Neuenburg. Dr. Jean-Claude R. Nouis erhielt einen Lehrauftrag für Organische Chemie.

Universität Genf. Dr. P. Buri wurde zum Extraordinarius für Galenische Pharmazie, Biopharmazie und pharmazeutische Physik ernannt.

Universität Zürich. Prof. Dr. Hanns Fischer wurde als Ordinarius für physikalische Chemie gewählt. – Es wurden zu Assistenzprofessoren ernannt: PD Dr. Martin Billeter für Molekularbiologie chemisch-genetischer Richtung und PD

Dr. Walter Lichtensteiger für Pharmakologie, insbesondere Neuropharmakologie.

Sandoz AG. Der Verwaltungsrat ernannte auf den 1. Januar 1972 zu Direktoren: Dr. Roger Boissonnas, Prof. Dr. Marc Sieber und Dr. Hans Winkler.

Gesellschaft Deutscher Chemiker. Die Gesellschaft Deutscher Chemiker wählte für die Jahre 1972/73 Prof. Dr. Feodor Lynen, Nobelpreisträger für Medizin 1964, zu seinem neuen Präsidenten. Er löst Professor Bernhard Timm, Vorstandsvorsitzender der BASF, ab, dessen Amtszeit abgelaufen ist.

Rücktritte

Universität Basel. Auf den 1. Oktober 1972 wird Prof. Dr. K. Bernhard, Inhaber des Lehrstuhls für Chemische Physiologie und Vorsteher der Physiologisch-chemischen Anstalt, in den Ruhestand treten.

Ciba-Geigy AG. Auf Ende des Jahres 1971 ist Dr. Leandro Panizzon, Leiter der Pharma-Produktion, in den Ruhestand getreten.

Todesfälle

† Dr. Karl Vogler. Unerwartet ist im Alter von 53 Jahren Dr. Karl Vogler, Vizedirektor der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, gestorben. Dr. Vogler trat 1948 als Forschungschemiker in die Firma Hoffmann-La Roche ein, wo er zuletzt als Leiter einer Sektion der chemischen Forschungsabteilung tätig war.

† Dr. Robert Wiesmann. In Binningen ist im 73. Altersjahr Dr. Dr. h. c. Robert Wiesmann gestorben. Er war zuerst Chef der Sektion für Pflanzenschutz an der Eidgenössischen Versuchsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau in Wädenswil. Im Jahre 1944 folgte er einem Ruf als Leiter des Biologischen Forschungsdepartementes für Schädlingsbekämpfung der J. R. Geigy AG in Basel. Dr. Wiesmann war Mitarbeiter der Welternährungs- und der Weltgesundheitsorganisation sowie Ehrendoktor der Universität Bern.

Berichte Informationen

Internationale Biometrische Gesellschaft Region Österreich-Schweiz (RÖS)

Diese Fachgesellschaft betreut die interdisziplinären Interessen der Mathematiker einerseits und der Naturwissenschaftler andererseits. Sie organisiert die Zusammenarbeit dieser Wissenschaftler in methodologischer Hinsicht, mit der Absicht, die Entwicklung mathematischer bzw. statistischer Methoden zu fördern sowie die Anwendung und den vermehrten Einsatz dieser Methoden in naturwissenschaftlichen Arbeitsbereichen zu unterstützen.

Die mathematisch-statistischen Methoden haben in den letzten Jahrzehnten bekanntlich in allen Wissenschaftsbereichen enorme Bedeutung erlangt und auch in der naturwissenschaftlichen Forschung eine äußerst rasche Verbreitung erfahren. So gehört es beispielsweise heute schon zum Alltag chemischer, biologischer und medizinischer Forschung, pharmazeutischer Entwicklung oder agrochemischer Nutzenanwendung, daß Experimente nach mathematisch-statistischen Methoden geplant und ausgewertet werden. Sogar die behördlichen Vorschriften für chemische Zusätze, pharmazeutische Spezialitäten usw. stützen be-

reits Normen und Sicherheitsbedingungen auf die Kontrollen nach diesen Methoden ab.

In der Überschau ist festzustellen, daß die Biometrische Gesellschaft den äußerst wichtigen Zweck verfolgt, Forschungsaufgaben und Entwicklungsarbeiten mit Hilfe statistischer Planungs- und Auswertungsmethoden in der Qualität hochstehend und im Umfang kostenoptimal ausführen zu helfen.

Die Arbeit dieser Fachgesellschaft ist in verschiedener Hinsicht bemerkenswert:

Seit 1947 haben sich den mehr als 20 Regionen und nationalen Gruppen der Gesellschaft weit über 3000 Naturwissenschaftler und Mathematiker aus über 60 Ländern angeschlossen.

Die internationale Gesellschaft gibt an alle Mitglieder ihre vierteljährliche Zeitschrift *Biometrics* ab, die außer originalen Fachbeiträgen eine laufende, weltweite Publikationsübersicht bietet. Der Mitgliederbeitrag von derzeit sFr. 33.-/Jahr schließt den Bezug der *Biometrics* ein.

Obgleich die Gesellschaft ursprünglich als unmittelbaren Zweck die Förderung der biologischen Wissenschaften formuliert hat, sind ihre Mitglieder heute bereits in praktisch allen naturwissenschaftlichen Arbeitsbereichen tätig.

Die Region Österreich-Schweiz (RÖS) ist seit ihrer Gründung 1954 zu einer relativ sehr starken Gruppe herangewachsen. Sie vermittelt in besonderem Maße die Kontaktnahme der Naturwissenschaftler mit Mathematikern bzw. Statistikern.

Der Sekretär RÖS der Internationalen Biometrischen Gesellschaft, W. J. Ziegler, CH-4126 Bettingen/Basel, Lindengasse (Tel. 061 49 95 73, Montag bis Freitag, 17.30 bis 19.30 Uhr), erteilt weitere Auskünfte und vermittelt Beratungen auf Anfrage.

Rapport du Comité Suisse de la Chimie pour 1971

1. *Composition*: Changements survenus depuis décembre 1970: une seule mutation: à la présidence de la Société Suisse de Biochimie, le Professeur G. Semenza (EPF Zurich) a succédé au Professeur A. Renold; il est en même temps le délégué de cette société au sein du Comité. Rappelons que la présidence du Comité Suisse de la Chimie est confiée à Monsieur E. Cherbuliez (Genève); Société Suisse de Chimie, M. R. Firmenich (Genève; Société Suisse des Industries chimiques) étant vice-président, et M. H. Lehner (Berne; Société des Microanalystes Suisses), secrétaire.

2. *Activités nationales*: Les affaires courantes ont été réglées soit par correspondance, soit lors de la séance annuelle du Comité Suisse de la Chimie du 30 avril 1971. Au cours de cette séance, ont été mises au point notamment la préparation de la participation suisse à la Conférence de l'IUPAC à Washington et la présentation d'un candidat suisse comme membre du Bureau de l'IUPAC. Les nouveaux Statuts du Comité Suisse de la Chimie sont entrés en vigueur avec l'approbation finale des nouveaux textes par le Président de la Société Helvétique des Sciences Naturelles.

3. *Activités internationales*: Les affaires concernant l'Union Internationale de Biochimie se sont limitées essentiellement au règlement de la cotisation de la Suisse à cette Union. Quant à l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée, elle a tenu sa XXVI^e Conférence à Washington du 15 au 24 juillet 1971. La délégation suisse était présidée par le Professeur H. Schmid (Université, Zurich). Signalons parmi les décisions prises à cette conférence, les suivantes: Le Professeur Rees (Australie), président sortant de l'Union, a été remplacé par le Professeur J. Bénard (France) pour la période de deux ans allant jusqu'à la conférence de 1973; le Professeur Sir Harold Thompson (Grande-Bre-

tagne) a été nommé vice-président (et futur président); comme trésorier, le Professeur *H. Horn* (BRD) succède au Professeur *Bailav*, et un nouveau secrétaire général a été élu en la personne du Dr. *W. Gally* (Canada); il succède au Dr. *R. Morf* dont le mandat arrivait à échéance et qui ne s'est plus présenté pour une nouvelle candidature. A cette occasion, il convient de relever les grands mérites de *M. Morf* pour le développement de l'IUPAC dont il a rempli avec beaucoup de distinction les fonctions de secrétaire général durant de nombreuses années. Parmi les nouveaux membres du Bureau de l'Union, le candidat présenté par la délégation suisse, Dr. *O. Isler* (Hoffmann-La Roche & Cie, Bâle) a été élu avec une majorité particulièrement élevée. Signalons encore l'adoption des nouvelles dispositions, en gestation depuis plusieurs années, concernant le calcul des cotisations des pays adhérents et le nombre de leurs délégués au Conseil de l'Union. Pour notre pays, cette nouvelle réglementation se traduira par une diminution de l'importance relative de sa délégation qui ne figurera plus au même rang que les grands pays industriels, qui disposeront de 6 sièges au Conseil (Suisse: jusqu'à présent 6; nouveau barème: 4).

Genève, décembre 1971

E. Cherbuliez

Président du Comité Suisse de la Chimie

Veranstaltungen

Schweiz

Basler Chemische Gesellschaft. 17. Februar: Professor J. A. Marshall (Department of Chemistry, Northwestern University, Evanston, USA), Hydroazulene Synthesis. – 2. März: Prof. Dr. Th. Kauffmann (Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster), Neue synthetische Anwendungen von Organolithium- und Organokupfer-Verbindungen (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität Basel).

Chemische Gesellschaft Freiburg. 15. Februar: Professor J. A. Marshall (Department of Chemistry, Northwestern University, Evanston, USA), Hydroazulene Synthesis. – 29. Februar: Dr. H. J. Heller (Ciba-Geigy AG, Basel), Thema noch nicht bekannt (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Chemischen Institutes der Universität Freiburg).

Chemische Gesellschaft Zürich. 16. Februar: Professor J. A. Marshall (Department of Chemistry, Northwestern University, Evanston, USA), Hydroazulene Synthesis (18.15 Uhr im Hörsaal D 2 der Chemischen Laboratorien der ETH Zürich).

Société chimique de Genève. Cours de perfectionnement «Spectrométrie Photo-Electronique». 15 février: Professeur C. K. Jørgensen (Université de Genève), Introduction et ESCA. – 16 février: Dr. D. T. Clark (Université de Durham), Applications aux produits organiques. – 17 février: Discussions et démonstration de l'appareil. – 18 février: Prof. Dr. E. Heilbronner (Université de Bâle), Structure électronique par la spectroscopie photo-électronique (17 h. 30 à la salle 110, Sciences II, quai de l'Ecole de Médecine 30).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Section Chimie. 23 février: Professeur Georges Guiochon (Ecole Polytechnique de Paris, Laboratoire de Chimie), Développements récents et perspectives en chromatographie préparative à grande échelle (17 h. 30 à l'auditoire B 100 de l'Ecole Polytechnique Fédérale, Lausanne).

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich. 17. Februar: Dr. P. Junod (Ciba-Geigy Photochemie AG, Fribourg), Elektronische Charakterisierung der Silberhalogenide mit Bezug auf den primären photographischen Prozeß (17.15 Uhr im Hörsaal 22 f, Clausiusstraße 25).

Biochemische Vereinigung Bern. 18. Februar: Prof. Dr. Peter Hemmerich (Universität Konstanz), Chemische Modellstudien zum Mechanismus der Flavin-abhängigen biologischen Redoxreaktionen (17.15 Uhr im Hörsaal des Medizinisch-Chemischen Instituts der Universität Bern).

Chemisches Kolloquium der Universität Zürich. 15. Februar: Prof. Dr. K. Moebius (Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin), ENDOR an gelösten organischen Radikalen (17.00 Uhr im Hörsaal 102 der Chemischen Institute der Universität Zürich).

Ausland

23rd Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, Inc. March 5 to March 10, 1972, Cleveland Convention Center. Further details: Harry Fracek, Conference President, Fischer Scientific Company, 585 Alpha Drive, Pittsburgh, Pa. 15238.

Mathematische Modelle für Extruder und ihre praktische Bedeutung. Öffentliche Tagung der Arbeitsgruppe «Transporterscheinungen in nicht-Newtonschen Flüssigkeiten» der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen. 16. März 1972. Dechema-Haus, Frankfurt am Main, Theodor-Heuß-Allee 25. Auskünfte: Dechema, D-6 Frankfurt am Main 97, Postfach 97 01 46.

Ausstellung für Instrumente, Elektronik und Automation. Vom 8. bis 12. Mai 1972 auf dem Londoner Olympia-Gelände. Auskünfte: Industrial Exhibitions, Ltd., 9 Argyll Street, London W1V 2HA.

2. Internationale Ausstellung für Industrieausrüstung. Vom 27. Mai bis 4. Juni 1972 in den Centenaire-Hallen 4, 5, 8 und Patio in Brüssel. Auskünfte: Internationale Brüsseler Messe, Palais du Centenaire, Brüssel.

Nato Advanced Institute on Chemistry of Insects. Villa Monastero, Varenna (Lago di Como, Italy). 14–19 September 1972. Eight Plenary Lectures on Insect Chemistry: Isolation, constitution and biological significance of active substances with low molecular weight from insects and selected shorter Communications followed by discussions. The participation will be restricted to approximately 50 persons. Further details: Prof. Dr. M. Viscontini, Organisch-chemisches Institut der Universität, CH-8001 Zürich, Rämistrasse 76.

Bücher

Identifizierung von Arzneistoffen. Von *H. Auterhoff* und *K.-A. Kovar*. 143 Seiten. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1971. Weich geheftet DM 27,50. – Die vorliegende Anleitung zur Identifizierung von Arzneistoffen mit einfacheren Mitteln ist auf den praktischen Unterricht des Pharmazeuten ausgerichtet. Aus der Vielfalt der heute gebräuchlichen Wirkstoffe wurden etwa hundert typische Beispiele ausgewählt. Rausch- und Suchtmittel, die in der Praxis des Apothekers von Bedeutung sein können, haben in einem Anhang Berücksichtigung gefunden. – Zur Trennung der Substanzen wird eine Modifikation des Ausschüttelungsverfahrens nach Stas-Otto beschrieben, wobei auch kurz auf die Salzbildung und Verteilung, die eine wesent-

liche Grundlage dieses Analysenganges bilden, eingegangen wird. Wesentlich, jedoch keineswegs neu ist die Idee der Autoren, die in den einzelnen Fraktionen anfallenden Wirkstoffe mittels Dünnschichtchromatographie zu identifizieren. In diesem Zusammenhang werden ausführliche Vorschriften und nützliche schematische Chromatogramme wiedergegeben. – Besondere Abschnitte des Buches sind den allgemein orientierenden Vorproben und dem Nachweis funktioneller Gruppen gewidmet. Für die Erkennung bestimmter Stoffklassen werden u. a. spezielle Farbreaktionen empfohlen, die jedoch mit der nötigen Vorsicht zu behandeln sind. – In einem ungefähr 70 Seiten umfassenden Teil des Buches werden von den im Analysengang berücksichtigten Substanzen u. a. die Strukturformeln, Schmelzpunkte und Löslichkeiten aufgeführt. Es folgen Angaben über den Nachweis und die quantitative Bestimmung, welche vorwiegend auf titrimetrischem Wege vorgenommen wird. – Etwas zu kurz behandelt wurde das überaus wichtige und heikle Problem der Isolierung der Arzneistoffe aus den verschiedenen Arzneiformen. Trotzdem kann die Anleitung dem Studierenden der Pharmazie und dem in der Praxis tätigen Arzneimittelanalytiker gute Dienste leisten. M. Sahli

Nucleoside Antibiotics. Von *Robert J. Suhadolnik*. X+442 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden £ 10.75. – Der Autor dieses Werkes hat versucht, das gesamte Wissen über die hochinteressante Gruppe der Nukleosid-Antibiotika zusammenzutragen. Durch privaten Briefwechsel mit anderen Bearbeitern dieser Stoffgruppe hat er den Inhalt auf den neuesten Stand gebracht. Wo bereits andere gute Zusammenfassungen vorhanden sind, wird vom Autor ausdrücklich darauf hingewiesen. Das Buch ist durch ein doppeltes Inhaltsverzeichnis sehr gut gegliedert. Vorangestellt ist ein grobes Verzeichnis, das im wesentlichen nur die Namen der 35 behandelten Nukleoside enthält. Am Anfang der einzelnen Kapitel folgt eine genaue Gliederung, bei der die Seitenzahlen dankenswerterweise direkt hinter dem Satz stehen. Die ersten fünf Kapitel behandeln Nukleoside, bei denen die Ribose durch andere Zucker ersetzt ist, die restlichen sechs Kapitel befassen sich mit Änderungen im Aglykanteil. Es werden sieben Nukleoside erwähnt, die keine antibiotischen Eigenschaften entwickeln, aber natürlich vorkommen und Strukturähnlichkeiten besitzen. Jedes einzelne Nukleosid wird unter folgenden Aspekten sehr umfassend behandelt: Einleitung, Entdeckung, Isolierung, Produktion, Physikalische und chemische Eigenschaften, Strukturaufklärung, Chemische Synthese, Synthese von Analogen, Wachstumshemmung, Biosynthese, Biochemische Eigenschaften. Darauf folgt eine kurze Zusammenfassung und ein ausführliches Literaturverzeichnis mit alphabetischer Ordnung der Autorennamen. Der Umfang der einzelnen Abschnitte richtet sich nach dem Datenangebot über das betreffende Thema. Die große Zahl der Informationen wird durch viele Bilder, Tabellen, Grafiken und Spektren bereichert, deren Druck zum Teil leider nicht gut gelungen ist. Es liegt ein ausgezeichnetes informatives Werk für alle diejenigen Chemiker vor, welche sich in irgendeiner Weise mit dieser Verbindungsklasse befassen. W. Falk

Fast Reactions. Von *D. N. Hague*. VIII+159 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 3.00. – Es sind schon zahlreiche Übersichtsdarstellungen über das sich seit etwa fünfzehn Jahren in rasanter Entwicklung befindende Gebiet der schnellen chemischen Reaktionen erschienen. Meistens handelt es sich um Publikationen, die für Spezialisten gedacht sind. Das vorliegende Büchlein setzt keinerlei Spezialkenntnisse voraus und ist eine ideale Einführung für Studenten höherer Se-

mester sowie alle Chemiker, die anhand einer kompetenten Darstellung einen ersten Einblick in dieses moderne und faszinierende Forschungsgebiet gewinnen wollen. In der ersten Hälfte des Buches wird eine knappe Übersicht gegeben über die wichtigsten experimentellen Untersuchungsmethoden, u. a. Strömungsverfahren, diverse Resonanzmethoden, Blitzlichtphotolyse und Radiolyse. Etwas ausführlicher wird auf die chemischen Relaxationsverfahren eingegangen, entsprechend ihrer überragenden Bedeutung auf dem Gebiete der Dynamik chemischer Systeme in Lösung. Im zweiten Teil des Buches werden die bisherigen grundlegenden Ergebnisse der Untersuchungen schneller Reaktionen in Lösung diskutiert: Protonenübertragungsreaktionen, Säure-Base-Katalyse, Reaktionen des hydratisierten Elektrons sowie Ligandaustauschreaktionen bei labilen Metallkomplexen. Im Schlußkapitel werden einige Anwendungen in biologischen Systemen präsentiert, wo es sich immer mehr zeigt, daß die Methoden der schnellen Reaktionskinetik wichtige und in ungeahnter Weise aufschlußreiche Resultate liefern. – Alles in allem eine erfreuliche Neuerscheinung auf dem inflationären Büchermarkt. G. Geier

The Nitrile Oxides. Versatile Tools of Theoretical and Preparative Chemistry. Von *Ch. Grundmann* und *P. Grünanger*. Organische Chemie in Einzeldarstellung, Band 13. Herausgegeben von H. Brederick, K. Hafner und E. Müller. VIII+242 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1971. Gebunden DM 98,-. – Dies ist die erste umfassende Übersicht über die Chemie der Nitriloxide, die von zwei anerkannten Fachleuten in diesem wiederentdeckten Gebiet veröffentlicht wurde. Das Buch enthält einen kurzen Überblick über die bewegte Geschichte der Nitriloxide, speziell der Knallsäure, und ist unterteilt in Kapitel, welche physikalische Eigenschaften, Herstellung und chemische Reaktionen der Nitriloxid-Funktion umfassen. Zusätzlich werden in speziellen Kapiteln 1,3-dipolare Cycloadditionen, 1,3-Additionen, physiologische Eigenschaften und Anwendungen dieser Verbindungen behandelt. Ein sehr nützliches Extra ist der tabellarische Anhang über die physikalischen Eigenschaften und 1,3-dipolaren Cycloadditionen aller im Zeitpunkt der Publikation bekannten Nitriloxide. – Die Literatur ist bis und mit 1969 umfassend berücksichtigt, kritisch kommentiert und enthält viele nicht publizierte Resultate der Autoren sowie aus anderen Laboratorien. – Die Anordnung der Kapitel und die Darstellung der Formeln sind außerordentlich übersichtlich und gut wiedergegeben. Es sind relativ nur wenige Fehler vorhanden, allerdings ist das Englisch in gewissen Abschnitten etwas schwerfällig. – Das Buch stellt eine nützliche Sammlung von Literaturreferenzen für Spezialisten in diesem Gebiet dar, jedoch dürfte es infolge des hohen Preises für den einzelnen unerschwinglich sein. R. K. Huff

Grundlagen der Einphasen- und Mehrphasenströmungen. Von *H. Brauer*. Grundlagen der chemischen Technik, herausgegeben von H. Mohler, O. Fuchs, H. Kraussold und K. Dialer. 955 Seiten. Verlag Sauerländer, Aarau/Frankfurt am Main. Gebunden Fr. 110,-. – Das vorliegende Werk über Grundlagen der Ein- und Mehrphasenströmungen setzt den Schwerpunkt auf die heute noch weniger erforschten, aber für die Verfahrenstechnik recht bedeutsamen Mehrphasenströmungen. Das Buch ist in sechs Teile gegliedert. Im ersten Teil werden die einphasigen Strömungen Newtonscher und nicht-Newtonscher Fluide behandelt sowie einige Hinweise auf die Bedeutung und Herleitung von Kennzahlen gegeben. Im zweiten Teil wird die Bewegung von Partikeln diskutiert, die sowohl feste Körper als auch Blasen oder Tropfen sein können. Darin eingeschlossen sind Betrachtungen über die Methoden zur Erzeugung von Blasen und

Tropfen, insbesondere die Zerstäubung von Flüssigkeiten. Im dritten Teil wird die Durchströmung von Füllkörper- und Wirbelschichten, der pneumatische und hydraulische Transport körniger Feststoffe sowie die Fließbewegung von Kornmassen erörtert. Die Abscheidung von Partikeln aus einer fluiden Phase wird im vierten Teil behandelt. Im einzelnen wird dabei auf die Filtration und Sedimentation sowie auf Gas- und Hydrozyklone eingegangen. Im fünften und umfangreichsten Teil des Buches werden die Gas-Flüssigkeits-Strömungen in Röhren, Füllkörperschichten, Blasensäulen und auf Kolonnenböden beschrieben. Abgeschlossen wird das Werk durch einen Abschnitt über Rühren und Mischen und der damit verbundenen Strömungs- und Energieprobleme. – In allen Kapiteln wird großer Wert auf Anschaulichkeit der betrachteten Vorgänge gelegt. Die mathematische Behandlung des Stoffes erfolgt nach Möglichkeit auf elementarem Niveau, wodurch das Buch zumindest in weiten Teilen auch von mathematisch weniger geübten Ingenieuren, Chemikern und Physikern verstanden werden kann.

G. Gut

Treatise on Analytical Chemistry, Part II: Analytical Chemistry of Inorganic and Organic Compounds, Vol. 14. Herausgegeben von I. M. Kolthoff und P. J. Elving. XVII+444 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 11.75. – Dieser Band behandelt die qualitative und quantitative Bestimmung einiger funktioneller Gruppen (Acylgruppe, O-, N- und S-Alkyle, Epoxide, Peroxide, CC-Doppelbindungen) sowie die Elementaranalyse von Chlor, Brom und Jod in organischen Verbindungen. Die Behandlung der jeweiligen Themen erfolgt umfassend, wie man es sich bei dieser Reihe gewohnt ist. – Der Drang nach enzyklopädischer Vollständigkeit trägt gelegentlich sonderbare Blüten. So ist beispielsweise in vier von total sechs Kapiteln je eine rudimentäre Einführung in die Protonenresonanzspektroskopie zu finden, die dem Laien oder Anfänger kaum etwas Nützliches bieten, aber immerhin den Fachmann aufgrund der verschiedenen verwendeten Einheiten für die chemische Verschiebung und der teilweise widersprüchlichen Vorzeichenkonventionen recht genau abschätzen lassen, wann der betreffende Autor sich das letztemal ernsthaft mit der Protonenresonanzspektroskopie auseinandergesetzt. Bei der Fülle des gebotenen Materials und seiner durchschnittlich sehr hohen Qualität wiegt dieser Einwand nicht schwer, und er beeinträchtigt auch den hohen praktischen Wert des Buches nicht, doch gilt auch hier wie bei so vielen anderen Enzyklopädien aller Art: Weniger wäre mehr.

J. T. Clerc

Planung und Errichtung chemischer Fabriken. Von E. Mach. Grundlagen der chemischen Technik, herausgegeben von H. Mohler, O. Fuchs, H. Kraussold und K. Dialer. 625 Seiten. Verlag Sauerländer, Aarau/Frankfurt am Main 1971. – Dieses Buch beginnt mit einer Beschreibung der chemischen Industrie und ihrer Methoden, neue Projekte zu behandeln. Es folgt die ingenieurmäßige Planung und die verschiedenen Stufen der Planung und endlich Einkauf, Montage und Inbetriebnahme der Anlage. – Der Autor verbrachte viele Jahre in der Industrie, und es ist sehr wertvoll, seine Erfahrung in Buchform zur Verfügung zu haben. Seine Kapitel über Reaktionsapparate, Aufstellungspläne, Installation und neue chemische Werke sind vortreffliche Beschreibungen von in der Industrie entwickelten Themen, über die bisher nur wenig publiziert wurde. Das Kapitel über Reaktionsapparate z. B. behandelt Brenner, Öfen, Kontaktöfen, und Fließbettreaktoren neben den üblichen Röhren- und Rührkesselreaktoren, die in den meisten Fachbüchern gefunden werden. – Dieses Buch ist eine Beschreibung von Methoden, die in einem großen chemischen Unternehmen

(BASF) verwendet werden, es ist nicht eine vollständige Übersicht über alle brauchbaren Methoden. Dafür sind andere Gebiete eher zu kurz gekommen. Kostenuntersuchungen, computergestützte Planung, Sicherheit, Umweltschutz und Verträge mit Ingenieurunternehmen hätten viel eingehender behandelt werden können. – Dies ist kein theoretisches Buch, und es dürfte zur Einführung junger Ingenieure in die Methoden, welche in der Industrie üblich sind, von allgemeinem Interesse sein. Ebenso dürfte es Ingenieurstudenten helfen, den Übergang in die Industrie vorzubereiten.

L. M. Rose

Far-Infrared Spectroscopy. Von K. D. Möller und W. G. Rothschild. XX+797 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 14.25. – Dieses Buch vermittelt eine umfassende Übersicht über ein Gebiet der Chemie und der Physik, das in den letzten Jahrzehnten immer mehr an selbständiger Bedeutung gewonnen hat, indem neue Techniken ausgearbeitet und eine Vielfalt von interessanten Anwendungen gefunden wurden. Zu dieser Entwicklung haben die Autoren selbst wesentlich beigetragen. In den ersten Kapiteln werden die wichtigsten Gitterspektrometer- und Interferometer-Typen ausführlich beschrieben und die Funktion ihrer Komponenten theoretisch und anhand von experimentellen Daten erläutert. Besonders Aufmerksamkeit wird den modernen interferometrischen Methoden geschenkt. Mit einer Darstellung der Theorie und mit einer gründlichen Diskussion von experimentellen Ergebnissen werden auch die verschiedenen Anwendungen beschrieben. Dazu gehören die Untersuchungen der freien Rotation kleiner Moleküle, von tieffrequenten internen Bewegungen und den dabei auftretenden Kräften in Molekülen, Komplexen und in Assoziaten, die durch Wasserstoffbrücken gebunden sind, ferner von zwischenmolekularen Kräften aus den Spektren von Gasen unter hohem Druck oder von kondensierten Phasen. Eingehend werden auch typische Anwendungen in der Festkörperphysik behandelt, Spektren von reinen und gestörten Kristallen sowie von Kristallen mit besonderen elektrischen und magnetischen Eigenschaften. Diese Anwendungen sind zum Teil im Anhang von Autoren beschrieben, welche selbst in den betreffenden Spezialgebieten arbeiten. Das Buch enthält eine umfangreiche Bibliographie und wird für den Spezialisten als Nachschlagewerk sehr nützlich sein und dem Nichtspezialisten als Einführung den Zugang zu diesem sich expandierenden Forschungsgebiet erheblich erleichtern. R. Meyer

La Cinétique des Réactions en Chaînes. Par L.-R. Sochet. Fondements de la Chimie moderne, Vol. 10. XI+192 pages. Édition Dunod, Paris 1971. Broché. – Le contenu de ce livre constitue la base d'un cours donné par l'auteur. Le titre en est un peu trop général, et devrait plutôt être: La théorie cinétique des réactions radicalaires en chaînes. Après une courte introduction énonçant les possibilités expérimentales dans le domaine des réactions radicalaires, l'auteur se limite à une classification des réactions en chaînes linéaires et ramifiées, et expose une méthode de résolution mathématique suivant le type de chaînes, le tout illustré d'exemples choisis. L'auteur ne traite que les techniques dites classiques lors de la résolution des équations cinétiques, l'utilisation des procédés matriciels ou de Monte Carlo n'étant pas mentionnée. Si l'on accepte ces limites, le petit livre est probablement le meilleur sur le marché bien qu'il ne soit pas toujours très facile à lire, vu la complexité de la matière. Il ne peut pas être utilisé comme introduction dans le domaine des réactions en chaîne, mais peut être vivement recommandé à tout scientifique travaillant dans cette branche. Quelques erreurs et omissions typographiques sont facilement décelables et

ne diminuent en rien sa grande valeur pour le physico-chimiste travaillant en cinétique. T. Gäumann

Topics in Stereochemistry, Vol. 6. Von N. L. Allinger und E. L. Eliel. XII + 296 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York / London 1971. Gebunden £ 9.35. – Dieser 6. Band von Fortschrittsberichten auf dem Gebiet der Stereochemie ist dem Andenken des in Lausanne 1970 verstorbenen tschechischen Professors J. Sicher gewidmet. Der Abdruck der zwei klassischen Arbeiten, welche die Lehre von der Konformationsanalyse in der organischen Chemie begründeten, D. H. R. Barton (*Experientia* 6 [1950] 316) und O. Hassel (*Tidsskrift for Kemi Bergvesen og Metallurgi* 3 [5] [1943] 32, in englischer Übersetzung), soll an die Verleihung des Nobelpreises an die beiden Autoren erinnern. Vier weitere Kapitel behandeln die folgenden Probleme: Die Stereochemie von Nitroxiden (Radikalen der Formel $R_2N-O\cdot$) läßt sich aus ESR-Spektren erfassen. Das Kapitel, das sich damit sowie dem stereochemischen Verlauf von Reaktionen mit dieser Spezies befaßt, stellt eine gute Ergänzung zu einer Übersicht von E. G. Rozantsev und V. D. Sholle (*Synthesis* 1971, 190, 401), in welcher mehr die präparativen Aspekte hervorgehoben werden, dar. Ein weiteres Kapitel beschreibt die Anwendung der Konformationsanalyse auf Chelatringe. Der dritte Abschnitt vermittelt eine umfassende Beschreibung der Methoden und Reagentien zur Trennung optischer Antipoden (vgl. die im gleichen Jahr publizierte Zusammenfassung von P. H. Boyle [*Quart. Rev.* 25 (1971) 323]). Im vierten Kapitel wird die pyramidale Inversion am Stickstoff eingehend diskutiert. – Zu gleicher Zeit ist von J. M. Lehn (*Fortschritte der chemischen Forschung* 15 [1970] 312) eine zusammenfassende Darstellung des gleichen Themas erschienen. Ob diese Doppelspur nicht zu vermeiden gewesen wäre? Alle vier Kapitel sind durch Klarheit und Exaktheit ausgezeichnet; beim Text sowie bei den Strukturformeln ist der einwandfreie Druck hervorzuheben. O. Schindler

Free-Radical Substitution Reactions. Bimolecular Homolytic Substitutions at Saturated Multivalent Atoms. Von K. U. Ingold und B. P. Roberts. VIII + 245 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 5.75. – Um den Gesamteindruck vorwegzunehmen: ein außergewöhnlich interessantes Buch! Hinter einem unscheinbaren Titel ist auf knappem Raum in souveräner Weise ein Thema behandelt worden, das mit einem klaren «roten Faden» quer durch fast die ganze anorganische und organische Chemie führt. Selten hat mich ein Buch derart gefangengenommen wie diese neuartige Darstellung von homolytischen Substitutionsreaktionen an mehrwertigen gesättigten Zentren. Betrachtet man das Inhaltsverzeichnis, so stellt man fest, daß bimolekulare homolytische Substitutionen an verschiedenartigsten Atomen gemäß den Gruppen des periodischen Systems geordnet sind – scheinbar eine recht farblose, konventionelle Einteilung. Bereits auf den ersten Seiten des Textes erkennt man jedoch, daß sich dahinter eine souveräne Gesamtsicht versteckt, die das Lesen des Buches zum Genuß macht. Es ist bemerkenswert, wie es den Autoren gelungen ist, sich auf 245 Seiten auf das Wesentliche zu beschränken, ohne in eine unpersönliche Aufzählung von Literaturzitate zu verfallen. Lobenswert ist insbesondere auch die Tatsache, daß die umfangreiche und entscheidende Beiträge zum Thema enthaltende russische Literatur eingehend behandelt wurde. Weiterhin stellt man mit Freude fest, daß die Zahl der Arbeiten aus jüngster Zeit (1969–70) berücksichtigt wurden. Schade, daß C. K. Ingold das Erscheinen dieses Werkes nicht mehr erleben durfte: er könnte stolz auf seinen Sohn sein! H. Zollinger

Tenside – Textilhilfsmittel – Waschrohstoffe, Band III. Von K. Lindner. XXXII + 2091–3159 Seiten. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1971. Gebunden DM 285,-. – Das bekannte Werk von Lindner ist 1954 erstmals in einem Umfang von rund 1000 Seiten erschienen. Die zweite Auflage (1964) umfaßte zwei Bände von insgesamt 2089 Seiten. Heute liegt ein als Band 3 bezeichnetes Ergänzungswerk von nochmals über 1000 Seiten vor. Der Autor ist vor Vollendung dieses Bandes verstorben (1968); der Band 3 wurde von seiner Mitarbeiterin *Elfriede Eichler* mit einer größeren Zahl von Mitautoren, die einzelne Kapitel geschrieben haben, fertiggestellt. Die beiden ersten Bände wurden seinerzeit von E. Jaag rezensiert (*Chimia* 18 [1965] 416). Der folgende Satz jener Rezension gibt Anlaß zu einigen grundsätzlichen Bemerkungen: «Leider müssen ... der Vollständigkeit halber überholte Methoden, die aber da und dort immer noch im Gebrauch sind, mitgeschleppt werden, so daß die neuen Erkenntnisse zu kurz kommen.» Müssen solche Methoden wirklich mitgeschleppt werden? Ist es tatsächlich nötig, enzyklopädisch praktisch alles aufzuzählen, was über ein bestimmtes Gebiet in der Literatur beschrieben wurde? Es scheint uns umgekehrt gerade Aufgabe eines Standardwerkes zu sein, veraltete Erkenntnisse nicht mehr zu behandeln, damit heute Forscher im betreffenden Gebiet keine Zeit mit dem Studium überholter Ansichten verlieren. Daß bei der Abfassung und Zusammenstellung des vorliegenden Bandes die echten Bedürfnisse eines kritischen Lesers zu wenig berücksichtigt wurden, geht auch aus der unübersichtlichen formalen Gliederung (sowohl die Bände wie die als «Teile» bezeichneten Hauptkapitel werden mit römischen Zahlen numeriert), aus dem Fehlen eines Verzeichnisses der Herkunft der Autoren und der im wesentlichen nur bis etwa 1967 berücksichtigten Literatur hervor. Wäre es nicht an der Zeit, daß die «Bücherwelt» sich mehr der Tatsache bewußt würde, daß es außer Autoren und Verlagen auch noch Leser für die neuen Bücher geben muß? H. Zollinger

Elements of Quantum Mechanics with Chemical Applications. By J. Barriol. XVIII + 377 Seiten. Barnes & Noble, New York 1971. Broschiert £ 3.50. – Bei diesem Buch handelt es sich um eine Übersetzung eines französischen Lehrbuchs ins Englische, und es soll im angelsächsischen Sprachbereich als Beispiel für die europäische Didaktik auf diesem Gebiet gelten (nach Ansicht des Übersetzers). Hinsichtlich Aufbau und Stoffauswahl entspricht es vielen anderen einführenden Werken in die Quantenmechanik, es geht jedoch in verschiedenen Richtungen (Wellenfunktionen auf Gittern, Theorie des Drehimpulses) weiter. Zudem werden einige Aspekte des mathematischen Apparates der Quantenmechanik eingehender als in sonstigen Einführungen in die Quantenmechanik behandelt. Der konventionell gegliederte Teil 1 behandelt im wesentlichen die streng lösbaren Probleme der elementaren Quantenmechanik. Teil 2 beansprucht erheblich größeres Gewicht und stellt die für viele praktischen Anwendungen der Quantenmechanik in der Chemie einfachsten und gebräuchlichsten Approximationsverfahren für Mehrelektronensysteme zusammen, ohne indessen über deren grundsätzlichen Aspekt hinauszugehen. – Man kann sich fragen, ob eine Übersetzung dieses Buches ins Englische gerechtfertigt ist, auch vom didaktischen Standpunkt aus. M. E. gibt es bereits eine beträchtliche Zahl von Büchern ähnlichen Aufbaus und Zwecks, und außer dem (am Stoff gemessen) niedrigen Preis sind kaum Unterschiede feststellbar. Hs. H. Günthard

Conformational Analysis. Scope and Present Limitations. Herausgegeben von G. Chiurdoglu. Organic Chemistry. A Series of Monographs, Vol. 21. Herausgegeben von A. T.

Bloomquist. XI + 280 Seiten. Academic Press, New York/London 1971. Gebunden \$ 15.-. – In diesem Werk sind 20 Beiträge zusammengestellt, welche von Teilnehmern des Internationalen Symposiums über Konformationsanalyse in Brüssel im September 1969 beigesteuert wurden. Dadurch will es eine Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Methoden und (teilweise auch) Resultate der Konformationsanalyse organischer Molekeln vermitteln, im wesentlichen vom Standpunkt des organischen Chemikers aus. Mit Ausnahme einer (allgemein lesenswerten) Zusammenstellung über quantenchemische Berechnung von Potentialbarrieren steht methodisch Kernresonanz und modellmäßige Berechnung der Potentialfunktion von Mannigfaltigkeiten konformerer Kernfigurationen im Vordergrund; die mit dem dynamischen Aspekt der Interkonversion von Konformeren verknüpften eigentümlichen molekularphysikalischen Probleme werden kaum gestreift. Dennoch kommt das gegenwärtige praktische Gewicht der Konformationsanalyse für die gesamte Chemie voll zur Geltung. Der Mangel an Einheitlichkeit der Darstellung, welcher mit jeder Zusammenstellung von Konferenzbeiträgen einhergeht, wird durch die Vielseitigkeit der Beiträge zur Struktur und aktuellen Chemie nichtstarrer Molekeln aufgewogen. In diesem Sinne ist die Lektüre dieses Buches für jeden Chemiker anregend und lehrreich.

Hs. H. Günthard

Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds. Von J. R. Ferraro. XIV + 309 Seiten. Plenum Press, New York 1971. Gebunden DM 75,-. – Zu den sich noch immer rasch entwickelnden Teilen der chemischen Spektroskopie gehört zweifellos die Infrarotspektroskopie von Koordinationsverbindungen – vergleichbar etwa der Spektroskopie organischer Molekeln in den frühen fünfziger Jahren. Der Autor des vorliegenden Buches gehört zu den Promotoren dieses praktisch wichtigen Zweigs der chemischen Spektroskopie, der wesentlich auch das ferne Infrarot einschließt. Dementsprechend ist das Buch konzipiert, welches mit einem Abschnitt über Experimentiertechnik (exklusive Matrixtechnik und Raman-Spektroskopie) beginnt (4 Kapitel mit total 63 Seiten), und sich dann eingehend mit Schwingungsspektren von Koordinationsverbindungen im festen Zustand befaßt (4 Kapitel zu insgesamt etwa 200 Seiten). Die Diskussion ist nach Gruppenschwingungen (Metall-Sauerstoff-, Metall-Halogen-, Metall-Stickstoff-Schwingungen u. a. m.) geordnet. Auch dies demonstriert den chemisch orientierten Standpunkt des Autors, denn es muß als sicher gelten, daß besonders für den langweiligen Teil derartiger Spektren das Gruppenschwingungskonzept oft problematisch und irreleitend ist. Diese Kapitel sind sehr reich mit empirischen Daten ausgestattet, die ein weites Gebiet der Koordinationsverbindungen überdecken. U. E. kommt dieser Datensammlung erheblicher kompilatorischer und praktischer Wert zu und gibt auch dem sporadischen Benutzer Mittel für diagnostische Beurteilung von Spektren in die Hand. Das Buch endet mit der unerläßlichen Zusammenstellung von Auswahlregeln, Kristallsymmetriegruppen und Faktorgruppenanalysen und wird sich sicher für einen weiten Kreis von praktischen Problemen nützlich erweisen.

Hs. H. Günthard

Chemical Applications of Group Theory. Von F. A. Cotton. 2. Auflage. XIV + 386 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 6.50. – Dieses bekannte Buch ist in der zweiten Auflage erheblich erweitert worden, vor allem in Richtung auf vermehrte Anwendungen auf Probleme der chemischen Bindung (Teil II). Der Teil I stellt einige wichtige Elemente der abstrakten Gruppentheorie und der Lehre der Punktsymmetriegruppen zusammen (letzteres ausführlicher als in den meisten sonstigen dem Refer-

renten bekannten Darstellungen), in einer der Ausbildung des Chemikers wohl angepaßten Sprache. Natürlicherweise erfordert das Kapitel über lineare Gruppendarstellungen vom Leser wesentlich mehr Abstraktionsvermögen, aber die wichtigsten Tatsachen sind korrekt und in einer auch für den Kenner annehmbaren Form dargestellt. In noch vermehrtem Maß werden die didaktischen Schwierigkeiten im Kapitel über Gruppentheorie und Quantenmechanik offenbar, in welchem der Autor sich bemüht, die grundlegenden Theoreme der linearen Differentialgleichungen korrekt anzuwenden. Folge davon ist, daß der Studierende in den meisten Fällen außerstande ist, den Stoff selbständig anzuwenden. Dieser Umstand scheint dem Autor wohl bewußt zu sein, und daher sind die Anwendungen auf Symmetrie der Molecular-Orbital-Theorie und Kristallfeldtheorie sehr einläßlich anhand von Beispielen dargestellt. Zweifellos wird ein sorgfältiges Studium dieser Kapitel dem Leser eine gewisse Vertrautheit mit den Ergebnissen vermitteln, und da zahlreiche praktisch wichtige Fälle behandelt werden, wird damit auch ein erhebliches Volumen an aktuellem Wissensstoff vermittelt. Dennoch kann als zweifelhaft gelten, daß damit eine Stufe selbständiger Kritik erreicht wird.

Hs. H. Günthard

The Analysis of High Resolution NMR Spectra. Von R. J. Abraham. X + 324 Seiten. Elsevier Publishing Company, Amsterdam/London/New York 1971. Gebunden £ 11.00. – Das vorliegende Buch bringt eine Einführung in die Analyse von magnetischen Kernresonanzspektren höherer Ordnung. Es wendet sich an Leser mit Kenntnissen der Grundlagen der magnetischen Kernresonanz. Nach einer kurzen allgemeinen Einführung und einer Beschreibung der quantenmechanischen Theorie der magnetischen Kernresonanz werden Zwei-, Drei- und Vierspinsysteme ausführlich diskutiert, wobei instruktive Spektrenbeispiele und einige Übungsaufgaben geboten werden. Ein nächstes Kapitel beschreibt die Spektrenberechnung mittels Computerprogrammen. Hierbei wird das Hauptgewicht auf die Benutzung schon vorhandener Programme gelegt. Einige ausführliche Beispiele geben wertvolle Hinweise für die praktische Anwendung. Es folgt eine Beschreibung der Subspektrenmethode, als Analysenhilfsmittel für kompliziertere Spinsysteme. Drei Möglichkeiten zur Spektrenvereinfachung (Variation des Lösungsmittels, Isotopensubstitution und Doppelresonanz) werden im letzten Kapitel behandelt. Insbesondere der Abschnitt über die Doppelresonanz gibt einen sehr guten Überblick über die Möglichkeiten dieser Technik. Nicht enthalten sind die erst nach Abfassung dieses Buches bekanntgewordenen Shift-Reagenzien. – Das Werk kann jedem Chemiker empfohlen werden, der sich mit der Auswertung magnetischer Kernresonanzspektren höherer Ordnung beschäftigt.

W. Giger

Weitere eingegangene Bücher

- Mechanisms of Homogeneous Catalysis from Protons to Proteins.* Von M. L. Bender. X + 686 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 11.75.
- Carotenoids.* Herausgegeben von O. Isler. Chemische Reihe, Band 23. 932 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1971. Gebunden sFr. 118.-.
- New Techniques in Amino Acid, Peptide, and Protein Analysis.* Herausgegeben von A. Niederwieser und G. Pataki. XVI + 461 Seiten. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor 1971. Gebunden.
- Neuere Methoden zur Analyse von Tensiden.* Von H. König. VII + 239 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1971. Broschiert DM 58.-.

- Struktur und Funktion der Proteine.** Von R. E. Dickerson und I. Geis. Übersetzt von B. Schröder und H. Hopf. VIII + 120 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1971. Broschiert DM 32,-.
- Organic Photochemical Synthesis,** Vol. I. Herausgegeben von R. Srinivasan und T. D. Roberts. XII + 108 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 4.75.
- Fused Pyrimidines.** Herausgegeben von D. J. Brown. Part II: Purines. Von J. H. Lister. The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 24 (Part II). Herausgegeben von A. Weißberger und E. C. Taylor. XXIV + 655 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 23.00.
- Surface Self-Diffusion of Metals.** Von G. Neumann und G. M. Neumann. Diffusion Monograph Series, Vol. 1. Herausgegeben von F. H. Wöhlbier. 132 Seiten. Diffusion Information Center, Solothurn/Bay Village 1972. Broschiert \$ 15.00.
- Molecular Orbits.** Von M. J. S. Dewar, W. England, L. S. Salmon und K. Ruedenberg. Fortschritte der chemischen Forschung, Vol. 23. Schriftleitung: F. Boschke. 123 Seiten. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York 1971. Broschiert.
- Electronic Structure of Organic Compounds.** Von H. Fischer, J.-F. Labarre und F. Crasnier. Fortschritte der chemischen Forschung, Vol. 24. Schriftleitung: F. Boschke. 54 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1971. Broschiert.
- Thermodynamique Chimique.** Von R. Buvet. Le Chimiste, Vol. 5. Herausgegeben von J. Bénard. 215 Seiten. Presses Universitaires de France, Paris 1971. Broschiert.
- Progress in Separation and Purification,** Vol. 4. Herausgegeben von E. S. Perry und C. J. Van Oss. XI + 414 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 10.55.

Zeitschriften

Angewandte Chemie. Herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Redaktion: H. Grünewald, O. Smrekar, G. Kruse, 6940 Weinheim (Bergstraße), Boschstraße 12. Verlag Chemie GmbH, 6940 Weinheim (Bergstraße), Pappelallee 3.

Nr. 1, 84. Jahrgang, erstes Januar-Heft 1972: Signalwandler: *terra incognita* der Molekularbiologie, M. Delbrück. – Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Festkörperverbindungen, H. J. Becher. – Makrocyclische Polyäther und ihre Komplexe, C. J. Pedersen und H. K. Frensdorff.

Nr. 2, 84. Jahrgang, zweites Januar-Heft 1972: Zur Wirkungsweise der Hormone, R. Schauer. – Röntgenspektroskopische Untersuchung der chemischen Bindung im Festkörper, A. Fäßler.

Chemie-Ingenieur-Technik. Herausgeber: Gesellschaft Deutscher Chemiker. DECHEMA Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen. Verein Deutscher Ingenieure: Verfahrenstechnische Gesellschaft. Hauptschriftleitung: D. Moegling und K. Steffes, 6940 Weinheim (Bergstraße), Boschstraße 12. Verlag Chemie GmbH, 6940 Weinheim (Bergstraße), Pappelallee 3.

Nr. 1 und 2, 44. Jahrgang, Januar-Heft 1972: Die Bindung von Schwefel bei der Energieerzeugung, A. M. Squires. – Zur Reaktionskinetik der Methan-Oxidation, H. Cremer. – Bestimmung der OH-Konzentrationsverteilung in einer offenen Methan/Sauerstoff-Flamme aus Strahldichtemessungen, G. G. Matschuck und H. J. Fissan. – Zündung und Ver-

brennung vorgemischter schnellströmender Gase und Hilfe von Pilotflammen, E. Plaßmann. – Zur Stabilität von Kohlenwasserstoff/Sauerstoff-Flammen, H. Peschel und F. Fetting. – Über die Stabilisierung von turbulenten Diffusionsflammen durch Staukörper, E. Minx und H. Kremer. – Ein mathematisches Modell des Kupolofen-Schmelzprozesses, W. Rügenbeck. – Bewertung von gasförmigen und flüssigen Brennstoffen im Hinblick auf ihre in Diffusionsflammen zu erwartende Rußbildungsneigung, H. Meier zu Köcker und W. Klose. – Versuche mit einer halbtechnischen Eckenfeuerung, L. Boroß. – Reibungsdruckabfall bei der Strömung von Flüssigkeits/Gas-Gemischen in waagrechten Rohren, J. M. Chawla. – Die Berechnung von Zyklonabscheidern für Gase, E. Muschelknautz. – Berechnung des trockenen Druckverlustes von Lochböden, J. Mühle.

Naturwissenschaftliche Rundschau. Schriftleitung: H. Rotta und R. Schmid, 7 Stuttgart N, Birkenwaldstraße 44. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart.

Nr. 1, 25. Jahrgang, Januar 1972: Zentralnervöse Analyse und Verarbeitung visueller Sinnesreize, Prof. Dr. J.-P. Ewert. – Das Funktionssystem der Holzstrahlen, Prof. Dr. H. J. Braun. – Modellvorstellungen zum lokalisierten Magnetismus in Metallen, Dr. K.-D. Schotte. – Die CERN-Speicherringe – Experimente bei 2000 Gigaelektronenvolt (GeV), Bericht von Dr. Ursula Schotte. – Symbiose zwischen Feigen und Wespen, Bericht von Dr. Roswitha Schmid.

Neuerscheinungen

International Journal of Environmental Analytical Chemistry. Editor: Roland W. Frei, Department of Chemistry, Dalhousie University, Halifax (Nova Scotia). – Gordon & Breach, Science Publishers, Ltd, 12 Bloomsbury Way, London WC 1.

No. 2, Volume 1, November 1971: Mass Spectra of Some Fungicidal Organomercury Compounds, O. Hutzinger, W. D. Jamieson and S. Safe. – Quantitative Thin-layer Chromatography of Organothiophosphorus Pesticides by in situ Fluorimetry, R. W. Frei and V. Mallet. – Le Dosage des Sulfates dans l'Aire, L. Dubois, A. Zdrojewski, T. Teichman et J. L. Monkman. – Determination of Particulate Phosphorus by Alkaline Persulfate Digestion, G. W. Fuhs. – Average Composition of Particulate Air Pollutants as Disclosed by X-Ray Techniques, J. Leroux and I. Varga. – Quantitative Determination of Azinphosmethyl (Guthion) in Blueberries by Thin-Layer Chromatography and in situ Fluorescence Spectroscopy, R. W. Frei, V. Mallet and M. Thiébaud. – Simultaneous Detection of the Residues of Atrazine and Linuron in Water, Soil, Plant, and Animal Samples by Thin-layer Chromatography, R. Purkayastha. – Fluorescence and Anions Determination, D. E. Ryan and J. Holzbecher.

X-Ray Spectrometry, a new international journal. Editor-in-chief: Ron Jenkins, 27 Salem Road, Westport (Connecticut) 06880 (USA). Publishers: Heyden & Son, Limited Spectrum House Alderton Crescent, London NW 4.

No. 1, Vol. 1, January 1972: An Evaluation of the Suitability of X-Ray Fluorescence Spectroscopy in the Analyses of Complex Alloy Systems, L. Bäckerud. – Analogien zwischen der Röntgenstreuunganalyse und der Röntgenfluoreszenzanalyse, H. Ebel und M. F. Ebel. – Recent Developments in Analysing Crystals for X-Ray Spectrometry, R. Jenkins. – Some Applications of a Computer Program for Quantitative Spectrochemical Analysis, R. W. Gould and S. R. Bates. – An Element-Specific X-Ray Fluorescence Scanner for Thin-Layer Chromatograms, P. M. Houpt. – A Die for Pelletizing Samples for X-Ray Fluorescence Analysis, B. P. Fabbri.

Forschung Wissenschaft

Umweltschutz, kein Schlagwort, sondern eine Verpflichtung*

Von FRIEDRICH BALDINGER, Dipl. Ing.

Direktor des Eidgenössischen Amtes für Umweltschutz, Bern

I. Einleitung

Wir können die Presseberichte und die Fernseh- und Radiosendungen über Umweltschutz – ihrer ständigen Wiederholungen überdrüssig – übersehen oder überhören, aber wir spüren gleichwohl, daß wir vor entscheidenden Jahren stehen. Man erstrebt einen möglichst großen jährlichen Zuwachs an Geschäftsumsätzen, Gewinnen und Einkommen, in der festen Überzeugung, er brächte noch bessere Zeiten. Immer mehr Leute aller Bevölkerungsschichten werden aber gewahr, daß Wohlstand nicht unbedingt auch Wohlbefinden zu sein braucht. Noch kosten allerdings viele die tausend Möglichkeiten sorglos aus, die uns eine schamlose Bedarfsweckungspropaganda aufdrängt und uns die Stille zu Einkehr und Besinnung raubt. Einsichtiger erkennen, daß die Zukunft, an die wir so hohe Erwartungen knüpfen, keineswegs verheißungsvoll sein wird, wenn wir den Dingen wie bis anhin freien Lauf lassen. Bedroht ist zunächst der äußere Lebensraum wegen den noch völlig unbewältigten Auswirkungen des überspitzten Zivilisationsbetriebes. Gleichzeitig zeigt man sich entrüstet über die Gewalttätigkeiten, die sich in allen Teilen der Welt gegen bestehende Ordnungen und Werte richten und alles Gewordene in Frage stellen. Man übersieht, wie eng diese Erschütterungen mit unserem hochgezüchteten Lebensstil dem in Fortschrittsutopien erstarrten Denken und den gesellschaftspolitischen Verhältnissen zusammenhängen. Es ist also nicht nur der äußere Lebensraum des Menschen, sondern auch seine innere Natur gefährdet.

All dessen muß man sich bewußt sein, wenn man die heutige Unruhe, die widersprüchlichen und unausgereiften Vorschläge und die uneingestandene Angst vor der Zukunft deuten will. Alle fliehen vor einem verdrängten Schuldbewußtsein irgendwohin, sei es in die Arbeit, in Geschäftigkeiten, in einflußreiche Stellungen, sei es in eine überbetonte Wissenschaftlichkeit, in hochgeistige Streitgespräche oder in extreme Stellungnahmen zu politischen Tagesfragen. Wahrscheinlich gehört auch die oft genannte Sensibilisierung weiter Bevölkerungskreise für den Umweltschutz dazu, die in mannigfaltigen, unkoordinierten Manifestationen und im schlagwortartigen Mißbrauch des Wortes «Umweltschutz» deutlich wird. Leider sind deswegen bereits die bitteren Ausdrücke

«Umwelthysterie» und «Umweltrummel» geprägt worden.

Ist es da nicht ein Versuch wert, Ordnung in die Diskussion zu bringen, dem Kräfteverschleiß zu begegnen und die notwendigen Anstrengungen einzelner, der Wirtschaft und der Behörden zu koordinieren? Einleitend mußte aber doch angedeutet werden, daß die vordringlichen technischen Umweltschutzmaßnahmen, die man zum Teil als bloße Symptombekämpfung apostrophiert, in einem viel größeren Zusammenhang gesehen werden müssen. Sie brächten dann allerdings nicht viel mehr als vorübergehende Teilerfolge, wenn sie nicht von einer grundlegenden Gesinnungsänderung begleitet würden.

II. Was lehrt uns die Ökologie?

Was lehrt uns die Ökologie, d.h. die Wissenschaft, die sich mit den Beziehungen der Organismen unter sich sowie zwischen diesen und ihrer unbelebten Umwelt befaßt?

Leben manifestiert sich in verschiedenen Organisationsstufen. Die einzelnen Zellen, die vielzelligen Organismen und schließlich die pflanzlichen, tierischen und menschlichen Populationen einer Region bilden zusammen mit den unbelebten Teilen ihres Lebensraumes eine umfassende Einheit, das sogenannte Ökosystem. Die weltweite zivilisatorische Entwicklung zwingt, die regionalen Ökosysteme in ihrer Gesamtheit für die ganze Welt als Biosphäre oder Ökosphäre zu sehen. Eng verknüpft mit den Erkenntnissen über die verschiedenen Organisationsstufen ist die Tatsache, daß das Wohlergehen der einzelnen Organismen für die Integrität des ganzen Ökosystems entscheidend ist. Die heutige Umweltkrise ist eine der unbeabsichtigten Folgen der Mißachtung dieser fundamentalen Gegebenheit.

Bekanntlich spielt sich das Leben in einem ungestörten Ökosystem in geschlossenen Kreisläufen ab. Die Pflanzen – die Produzenten – sind allein befähigt, mit Hilfe des Sonnenlichtes aus anorganischen, energiearmen Stoffen organische, energiereiche Nahrung für die Tiere und den Menschen – die Konsumenten – zu bilden. Deren Abfälle und Leichen häuften sich an, würden nicht die Zerleger – wie Bakterien, Pilze und viele andere Kleinlebewesen – die organischen Erzeugnisse des Ökosystems wieder in anorganische, energiearme Formen wie Mineralsalze, Kohlensäure, Wasser usw. zurückführen. Damit

* Vorgetragen an der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes im Bad Attisholz, 5. Februar 1972.

aber die Integrität des einzelnen Ökosystems und der ganzen Ökosphäre zeitlich unbegrenzt erhalten bleibt, darf keine Organismenstufe und keine einzelne Population über den Umfang und die Produktionsleistung hinauswachsen. Andernfalls werden die empfindlichen Gleichgewichte und die sie erhaltenden Regelmechanismen gestört. Wenn aber eine Population über die Kapazität des Ökosystems hinauswächst und mehr Nahrung und mehr Energie braucht, als in ihm natürlicherweise erzeugt wird, so wird das Ökosystem und die Population selbst gestört.

Nun müssen wir aufpassen, daß wir aus diesen fundamentalen ökologischen Tatsachen nicht überstürzt falsche Schlüsse ziehen. In die Pfahlbauerzeit können wir nicht wieder zurück. Die Ökologie lehrt uns auch noch etwas anderes, das nämlich, daß grundsätzlich jedes im Gleichgewicht befindliche Ökosystem einer Veränderung unterliegt. In langen Zeitläufen haben sich energiereiche organische Stoffe wie Holz, Humus, Torf, Kohle, Erdöl und Erdgas angehäuft. Es ist also ein ansehnliches Kapital an Erde und fossilen Energieträgern gebildet worden. Ebenso langfristig erfolgt aus dem Wechselspiel zwischen Mutationen und natürlicher Selektion ein Wandel in der Artenzusammensetzung der Biozönose, und zwar in Richtung auf immer höher entwickelte Organismen; als letzter dieser Entwicklung der Mensch.

Der langfristigen ökologisch-genetischen Evolution hat sich in den letzten ein bis zwei Jahrhunderten die sich ständig beschleunigende Industrierevolution überlagert. Daraus ist die noch zu skizzierende Umweltdisharmonie entstanden.

III. Wo stehen wir heute?

Die Erdbevölkerung wuchs bis etwa in die Mitte des 17. Jahrhunderts äußerst langsam und betrug damals rund eine halbe Milliarde Menschen. Um die Mitte des 19. Jahrhunderts war bereits die erste Milliarde überschritten, die sich bis 1940 abermals verdoppelte. 1970 betrug die Erdbevölkerung bereits 3,6 Milliarden Seelen, die bei gleicher Zuwachsrate bis gegen Ende dieses Jahrhunderts 6,3 Milliarden betragen würde. Auch die Schweizer Bevölkerung blieb von dieser Entwicklung nicht verschont. Wenn 1850 in unserem Lande 2,4 Millionen Menschen lebten, so sind es gegenwärtig schon 6,3 Millionen und bis zur Jahrhundertwende werden 7,0 bis 7,5 Millionen vorausgesagt. Die Schweizer Bevölkerung hat in den letzten zwei Jahrzehnten jährlich um 75 000 Seelen zugenommen, eine Einwohnerzahl, die etwa der Stadt Biel entspricht. Persönlich bin ich allerdings der Meinung, daß die Zersiedelung des Landes beängstigender wirkt als die eben ziffernmäßig skizzierte Bevölkerungsentwicklung. In den ausgeschiedenen Bauzonen und in den von der Besiedelung schon jetzt erfaßten Landflächen hätten nicht 6 und nicht 7, sondern 10 Millionen Menschen Platz. Damit ist auch bereits die enge Verflechtung von Raumplanung und Umweltschutz angedeutet. Auch

wenn wir jetzt willens sind, die Immigration zu stoppen, so wird sich die Kurve der Bevölkerungsentwicklung zwar abflachen, die Siedlungsfläche aber trotzdem vergrößern und die Kulturlandfläche vermindern. Daß unser Lebensraum aber eine konstante Größe ist, darf nie übersehen werden.

Viel stärker als die Bevölkerung hat der Energieverbrauch zugenommen. Auf dieses vielleicht zentralste Umweltschutzproblem wird nicht weiter eingegangen; es ist in letzter Zeit zum Teil sehr klar und richtig, leider allerdings gelegentlich auch unsachlich dargestellt worden. Auch der durchschnittliche Wasserverbrauch pro Kopf und Tag hat seit 1800 von rund 10 Litern bis heute auf gegen 500 Liter zugenommen, eine der Ursachen, weshalb an vielen Orten der Grundwasserspiegel um etliche Meter gesunken ist. Im gleichen Umfang hat der häusliche, gewerbliche und industrielle Abwasseranfall zugenommen, wobei die darin enthaltenen Schwermetallsalze, Kohlenwasserstoffe, Detergentien, Stickstoff- und Phosphorverbindungen vor allem Sorge bereiten. Die vorhin genannte jährliche Bevölkerungszunahme von 75 000 Menschen bewirkt z.B. einen Mehranfall an Klärschlamm von rund 50 000 m³ und an Haushaltskehrricht von 15 000 Tonnen. Man kann über die Genauigkeit dieser Zahlen streiten, ja man kann die Sicherheit der Prognosen anzweifeln; richtig ist aber der derzeitige Trend, der mit den natürlichen Ressourcen, d.h. mit den in überblickbaren Zeiträumen unvermehrten Gütern, wie Boden, Wasser, Luftsauerstoff, Mineralien, Erdöl, Erdgas usw., in Beziehung zu bringen ist.

Auch das exponentielle Wachstum der Summe technischer Neuerungen läßt sich nicht leugnen. Manches davon ist zu früh industriell ausgenutzt worden, und es gelangten Produkte auf den Markt, bevor ihre Auswirkungen auf den Menschen und seine natürliche Umwelt genügend abgeklärt waren. Die Beispiele exponentieller Wachstumsraten wären leicht zu vermehren. Beschränken wir uns auf den Hinweis, daß für eine wachsende Bevölkerung auf einer kleiner werdenden Kulturlandfläche immer mehr Nahrung zu produzieren ist. Die Folgen sind Rodungen, Erosionen, landwirtschaftliche Monokulturen mit möglichst hohen Flächenerträgen, die Verwendung von Biociden gegen die Überhandnahme an Schädlingen aller Art sowie die Belastung des Bodens mit Schadstoffen. Parallel dazu geht die Denaturierung der Nahrungsmittel.

Unleugbare Folge der rasanten zivilisatorischen Entwicklung sind die Verunreinigung von Wasser, Boden und Luft, die Anhäufung von Abfallprodukten aller Art sowie der Lärm aus vielen Quellen. Zivilisationsschäden und Zivilisationskrankheiten als Folge dieser Entwicklung lassen sich trotz der Steigerung der Lebenserwartung nicht übersehen.

Wir haben offensichtlich die vorher skizzierten ökologischen Grundgesetze mißachtet. Die Population Mensch ist zu rasch gewachsen, und wir sind daran, an dem in langen Zeiträumen als Erde und Bodenschätze angeleg-

ten Kapital Raubbau zu treiben. Daß man sich dieser immer gefährlicher werdenden, mit einer Schußfahrt zu vergleichenden Entwicklung bewußt wird, ist gut. Gefährlich ist es aber, daraus ungeduldig und voreilig ungeeignete Folgerungen zu ziehen.

Durch geschickte Information und leider unvermeidlichen gesetzlichen Zwang ist ohne Verzug jeder dazu zu bringen, seinen ihm gemäßen Beitrag an den Umweltschutz zu leisten. Dann entlasten wir zu unserem eigenen Wohl die natürliche Umwelt, insbesondere bewahren wir Wasser, Boden und Luft vor Schadstoffen. Dann gewinnen wir Zeit, die vielfältigen noch offenen Fragen zu klären. Sie liegen keineswegs nur auf naturwissenschaftlich-technischem Gebiet, sondern ebenso sehr im Bereich der Ökonomie, Soziologie und Politik.

Fanatismus schadet dem Umweltschutz, und Nichtstun ist verbrecherisch.

IV. Wie muß die Aufforderung «Umweltschutz» verwirklicht werden?

Ein Verbrecher will im Grunde genommen keiner sein. Was also müssen wir tun, um dem Problem Herr zu werden? Man kommt bei der Beantwortung dieser Frage um einige grundsätzliche Überlegungen nicht herum.

H. U. SCHERRER nennt in seinem Aufsatz in der *Schweizerischen Bauzeitung* (Nr. 6/1971) als «Einflußfaktoren erster Ordnung» im Bestreben, «lebenswerte Lebensgrundlagen» zu erhalten, die «Bevölkerung, den Konsum, die Produktion, die Rohstoffvorkommen, den Lebensraum, die Kapitalinvestitionen und die Umweltbelastungen». Es ist offensichtlich, daß unter diesen Einflußgrößen komplizierte Wechselbeziehungen bestehen, deren systemanalytische Erfassung noch ungemein schwierig ist.

Dr. BASLER hat am ETH-Symposium «Schutz unseres Lebensraumes» versucht, die Umweltbelastung als Funktion der Zeit in der Formel

$$Q(t) = \frac{\text{Bevölkerungszahl} \times \text{Güterkonsum}}{\text{verfügbare Lebensraum} \times \text{Wirkungsgrad}}$$

zu relativieren. Der verfügbare Lebensraum ist offensichtlich absolut begrenzt. Unter Wirkungsgrad versteht BASLER beispielsweise «die Verminderung bzw. Reinigung der Abfallprodukte, den häuslichen Umgang mit Boden, Luft und Wasser, den sparsamen und vorsichtigen Einsatz von Schädlingsbekämpfungsmitteln, die Entwicklung und den Zwang zu abgasarmen Verbrennungsmotoren, die sinnvollere Nutzung des verfügbaren Lebensraumes mittels raumplanerischer Maßnahmen in den Bereichen der weiteren Besiedelung, Industrialisierung, Verkehrserschließung und Energieerzeugung, die aktivere Landschaftspflege und anderes mehr». Man könnte vereinfachend sagen, daß unter «Wirkungsgrad» die Verminderung der Umweltbelastung durch Raumplanung und umweltgerechtere Technologien zu verstehen sei.

Es wäre verlockend, z. B. am jetzt aktuellen Problem der Energieversorgung die Komplexität der Quantifizierung der Umweltbelastung darzustellen. Selbst wenn man nur die Herstellung elektrischer Energie herausgreift, von der man sagt, sie sei die umweltfreundlichste, so erkennt man die Problematik dieser Aussage. Wenn elektrischer Strom einmal erzeugt ist, mag seine Umweltbeeinträchtigung zweifellos bescheiden sein. Wie aber wägen wir die Qualitätsverschlechterung zahlreicher Grundwasservorkommen durch Kraftwerk-Stauhaltungen oder die Trockenlegung ganzer Flußstrecken gegenüber der Gewässererwärmung durch die Kühlwasserableitung aus thermischen Kraftwerken ab oder gegenüber den mikroklimatischen Einflüssen und der Landschaftsveränderung durch große Kühltürme?

Wenn wir BASLERS Formel weiter überdenken, so sehen wir, daß die Verbesserung des Wirkungsgrades jetzt zwar unerlässlich ist, aber eben doch nur die immer wieder geschmähte Symptombekämpfung brächte, indem wir nämlich bei wachsender Bevölkerungszahl und zunehmendem Güterkonsum aller Voraussicht nach, eine gewisse Zeit später, wieder gleich weit wären wie heute. Die primären Ursachen der Umweltbelastung sind demnach das Bevölkerungswachstum und der durch den wirtschaftlichen Expansionszwang angetriebene Konsum.

Aus dieser an sich sicher richtigen Erkenntnis ziehen nun einzelne in dem Sinn voreilige Schlüsse, als sie übersehen, daß den beiden Faktoren über dem Bruchstrich in BASLERS Formel ein starkes Beharrungsvermögen eigen ist und daß unüberlegte Steuerungsmechanismen unser ganzes Wirtschaftsgefüge ins Wanken brächte. Das würde in niemandes Interesse liegen.

Ich wiederhole es deshalb erneut. Symptombekämpfung, Feuerwehrmaßnahmen, Sofortprogramme oder wie immer man es nennt, sind jetzt nötig, um Zeit zu gewinnen, bis wir die viel schwierigeren gesellschaftspolitischen Probleme im Zusammenhang mit der Bevölkerungs- und Konsumbeschränkung gelöst haben.

Noch eine Bemerkung sei in diesem Zusammenhang erlaubt. Der Umweltschutz muß in erster Linie in den hochzivilisierten Ländern – also auch bei uns – und jetzt gelöst werden. Die sich heute noch viel rascher vermehrenden armen Völker – auch wenn sie zwei Drittel der Weltbevölkerung ausmachen – konsumieren z. B. nur einen Achtel der gesamten Energieproduktion. Daraus kommt der Beschränkung des Güterverschleißes in den reichen Ländern besondere Bedeutung zu.

V. Wie will nun der Staat, vornehmlich der Bund, im Bereich des Umweltschutzes tätig werden?

Mir wurde u. a. die Frage gestellt, was der Bund mit seinem Amt für Umweltschutz in bezug auf die skizzierten Probleme zu tun gedenke. Der Antwort möchte ich ein paar allgemeine Bemerkungen voranstellen.

1. Allgemeines

Wer die Neujahrsansprache von Herrn Bundespräsident CELIO aufmerksam angehört oder nachgelesen hat, dem konnte der Hinweis «auf die übermäßige Beanspruchung der natürlichen Lebensgrundlagen und auf eine durch Unwissenheit, Sorglosigkeit und egoistische Rücksichtslosigkeit verschuldete Verschmutzung und Verseuchung unserer Umwelt und die damit eingetretene Gefährdung und Bedrohung des Lebens von Pflanzen, Tieren und Menschen» nicht entgangen sein. Ebensowenig war die Feststellung zu überhören: «Die Fahrt kann nicht stets mit gleichsteigender Beschleunigung fortgeführt werden. In einer von Natur aus begrenzten Welt sind dem Wachstum Grenzen gesetzt, die nicht ungestraft überschritten werden können.» Den Bundesbehörden sind die tieferen Gründe der Umweltdisharmonie durchaus bewußt. Das darf sie aber nicht davon abhalten, jetzt Sofortmaßnahmen zu ergreifen und die mittelfristigen Aufgaben zu lösen. Der Bundespräsident hat dann aber weiter angedeutet, daß bei allem festen Willen, die behördlichen Möglichkeiten auszuschöpfen, «auch der Bürger selbst wachsam sein und zur Ordnung schauen müsse, sein Streben dem Allgemeinwohl unterzuordnen und auf seine Mitmenschen Rücksicht zu nehmen habe».

In den «Richtlinien zur Regierungspolitik in der Legislaturperiode 1972/75» wird der Bundesrat u. a. bezüglich des Umweltschutzes sagen, daß er im Laufe des Jahres 1972 das Bundesgesetz über den Schutz der Gewässer gegen Verunreinigung in Kraft setzen und bis 1973 dem Parlament ein Umweltschutzgesetz unterbreiten werde. Gesetze wirken aber nicht automatisch. Eine tragende Mehrheit des Volkes muß hinter den Behörden stehen und die Gesetze anzuwenden willens sein.

2. Aufgaben und Organisation des Amtes für Umweltschutz

Der Bundesrat hat am 26. Mai 1971 beim Departement des Innern das Amt für Umweltschutz gebildet, in das das frühere Amt für Gewässerschutz integriert wurde. Seine Aufgaben sind – leicht gekürzt – die folgenden:

- Die Vorbereitung der Bundesgesetzgebung über den Umweltschutz, insbesondere über den Schutz der Gewässer, die Fischerei, die Reinhaltung der Luft sowie die Lärmbekämpfung.
- Der Vollzug dieser Gesetzgebung, soweit dazu nicht die Kantone zuständig sind.
- Die Aufsicht über den Vollzug der Bundesgesetzgebung durch die Kantone.
- Hervorzuheben ist die Koordination der Arbeiten der Verwaltungsstellen des Bundes und der Kantone nach einem einheitlichen Umweltschutzkonzept und nach einer Dringlichkeitsordnung.
- Zu erwähnen sind ferner der Erlass fachtechnischer Weisungen sowie die Aufstellung von Grundsätzen und Richtlinien

- die Beratung der Behörden aller Stufen und die Information der Öffentlichkeit in Umweltschutzbelangen.
- Die Mitarbeit in internationalen, den Umweltschutz behandelnden Organisationen und am Vollzug entsprechender Vereinbarungen.
- So schwierige Aufgaben können nicht ohne Forschungsarbeit bewältigt werden, weshalb unser Amt als Verwaltungsfachstelle Untersuchungsaufträge zu erteilen und mit in- und ausländischen Forschungsinstituten zusammenzuarbeiten hat.
- Einen weiten Bereich beschlägt die Förderung aller Bestrebungen auf dem Gebiet des Umweltschutzes.

Das Amt für Umweltschutz ist so gestaltet worden, daß neben einem zentralen Rechts- und Informationsdienst sowie dem Sekretariat, Finanz- und Personaldienst je eine Abteilung «Gewässerschutz» und «Immissionschutz» bestehen.

Das Amt verfügt über eine Gruppe in Umweltschutzbelangen gut ausgewiesener Bau- und Maschineningenieure, Physiker, Biologen, Ökologen, Chemiker, Ingenieur-Agronomen, Hydrogeologen und Juristen, denen noch je ein Informations- und Wirtschaftsfachmann beizugeben sein wird.

3. Der Inhalt des BV-Artikels 24 septies

Obschon wir erst vor etwas mehr als einem halben Jahr über den Bundesverfassungsartikel 24 septies abgestimmt haben, rufe ich seinen Inhalt in Erinnerung:

- ¹ «Der Bund erläßt Vorschriften über den Schutz des Menschen und seiner natürlichen Umwelt gegen schädliche oder lästige Einwirkungen. Er bekämpft insbesondere die Luftverunreinigung und den Lärm.
- ² Der Vollzug der Vorschriften, wird, soweit das Gesetz ihn nicht dem Bund vorbehält, den Kantonen übertragen.»

Der Schutz des Wassers ist deshalb darin nicht *expressis verbis* erwähnt, weil er Gegenstand von Artikel 24 quater bildet, zweifellos aber zum Umweltschutz gehört.

Schutzobjekt ist in erster Linie der Mensch, weiter aber auch seine natürliche Umwelt. Zur natürlichen Umwelt gehören insbesondere Tiere und Pflanzen einerseits, Luft, Wasser und Boden andererseits, d.h. grundsätzlich alles, was zum Leben nötig ist.

Unbelebte Gegenstände sind nur soweit Schutzobjekte, als sie durch die Beeinträchtigung der natürlichen Umwelt betroffen werden. Man denke etwa an Gebäudeschäden durch Auto- oder Industrieabgase.

Im zitierten Verfassungsartikel ist von schädlichen und lästigen Einwirkungen die Rede. Dabei handelt es sich immer um künstliche Einwirkungen, deren Urheber der Mensch ist. Der Begriff der Einwirkung ist weit gefaßt. Er schließt sowohl bestehende als auch künftige Beeinträchtigungen ein. Bei den schädlichen Einwirkungen sind Einflüsse gemeint, die das Leben oder die physische oder psychische Gesundheit des Menschen

schädigen oder einen Schaden an seiner natürlichen Umwelt verursachen. Die lästigen Einwirkungen kennzeichnen sich dadurch, daß sie die Leistungsfähigkeit und die Lebensfreude des Menschen beeinträchtigen, desgleichen den Genuß der Natur, das Gefühl der Ungestörtheit und das private Leben überhaupt. Darin liegt ein Angriff auf die Persönlichkeit und damit auf die Freiheit.

Die Einwirkungen oder deren Ursachen können insbesondere bestehen in:

- a) Luftverunreinigung durch Gase, Dämpfe, Nebel, Staub oder Rauch; die wichtigsten Quellen sind die Heizungen und die Motorfahrzeuge, ferner auch gewisse industrielle und gewerbliche Prozesse;
- b) Gewässerverschmutzung, insbesondere durch flüssige und feste Abgänge, ferner durch undichte Rohrleitungen und Tankanlagen, durch Verluste beim Transport, beim Umschlag und bei der Lagerung von Mineralölprodukten oder anderen wassergefährdenden Flüssigkeiten, durch Anwendung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, usw.
- c) Lärm, z.B. durch den Betrieb von Motoren, insbesondere in Motorfahrzeugen und Luftfahrzeugen, und von Maschinen, durch Überschallknall, oder auch als Wohnlärm;
- d) Gerüchen;
- e) Erschütterungen: diese können z.B. erzeugt werden durch Maschinen, Straßen-, Schienen- oder Luftfahrzeuge (hiezuhört der Überschallknall durch Luftfahrzeuge);
- f) elektrischem Strom;
- g) sichtbaren und unsichtbaren Strahlungen, z.B. starkem oder wechselndem Licht, ionisierenden Strahlen, Laser-Strahlen, Radar usw.;
- h) zu starker Wärme (z.B. Dampfturbinen).

Ich kann Ihnen verraten, daß der erste Rohentwurf eines Immissionsschutzgesetzes bereits vorliegt. In unserem Amt steht der erste Entwurf eines Umweltschutzkonzeptes in Bearbeitung. Gesetz und Konzept werden, da sie sich gegenseitig beeinflussen, in den nächsten Monaten nebeneinanderher gefördert. Vor allem ist zu klären, ob die Verfassung sowie der Stand des Wissens und der Technik sofort die erwünschte umfassende Umweltschutzgesetzgebung ermöglichen oder ob man sich vorerst auf die vordringliche rechtliche Regelung der Immissionsschutzprobleme (Luftreinhaltung und Lärmbekämpfung) beschränken muß. Weitere wichtige Fragen betreffen die Abgrenzung von Aufsicht und Vollzug zwischen Bund und Kantonen sowie technische Vorschriften und die Überwachung und schließlich die Haftpflicht-, Straf- und Übergangsbestimmungen.

Nebenher laufen aber Sofortmaßnahmen. In enger Zusammenarbeit zwischen der Eidgenössischen Lufthygienekommission und unserem Amt werden Richtlinien erarbeitet, die den Kantonen vom Eidgenössischen Departement des Innern mit dem dringenden Ersuchen zur Verfügung gestellt werden, sie auf Grund von gel-

tendem Recht (z.B. Arbeitsgesetz, Baupolizeirecht) unverzüglich anzuwenden. Die ersten Richtlinien, die in Kürze abgegeben werden, betreffen:

- Qualitätsanforderungen an feste, flüssige und gasförmige Brennstoffe
- Emissionsgrenzwerte bei Haus- und Industriefeuerungen
- Auswurfbegrenzung für Anlagen zur Verbrennung von Müll

Die Eidgenössische Lufthygienekommission und das Amt haben den bundesrätlichen Auftrag, die schrittweise Reduktion des Bleigehaltes im Autobenzin vorzubereiten. Daß auch noch andere Luftreinhalte- und Lärmprobleme angegangen werden, kann nur angedeutet werden. Nachdem sich Herr Vizedirektor Dr. BÖHLEN unseres Amtes über «Luftreinhaltung in der chemischen Industrie als Teilaufgabe des Umweltschutzes» äußert, seien mir noch einige grundsätzliche Ausführungen aus dem Gebiet des Gewässerschutzes gestattet.

VI. Die künftige Gewässerschutzpolitik

Es dürfte vor allem interessieren, was das neue Gewässerschutzgesetz bringt. Darüber hinaus sollen noch einige aktuelle Gewässerschutzprobleme aus der Sicht des Bundes Erwähnung finden.

1. Das neue Bundesgesetz vom 8. Oktober 1971 über den Schutz der Gewässer

Das am 8. Oktober 1971 von beiden eidgenössischen Kammern ohne Gegenstimme angenommene neue Gewässerschutzgesetz wird um die Mitte dieses Jahres zusammen mit einer allgemeinen Vollziehungsverordnung sowie der Spezialverordnung über wassergefährdende Flüssigkeiten und derjenigen über die Abbaubarkeit synthetischer Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel in Kraft gesetzt werden. Die Verordnungen gelangen bei den interessierten Kreisen zur Vernehmlassung. Das Gesetz kann durchaus in Kraft gesetzt werden, bevor auch die Spezialverordnungen über die Beschaffenheit abzuleitender Abwässer, die regelmäßige Untersuchung der Gewässer und der Abwasserreinigungsanlagen vorliegen. Für die zuletzt genannte Überwachungsaufgabe liegen fertige Entwürfe vor; sie gehen bald zur Erprobung, also noch nicht als verbindliche Vorschrift, an die Kantone. Die seit 1966 zur Verfügung stehenden «Richtlinien über die Beschaffenheit abzuleitender Abwässer» werden zusammen mit der Wissenschaft, den Kantonen und der Wirtschaft zu verbindlichen Vorschriften überarbeitet werden. Sie dürften vor allem in der Hinsicht strenger werden, als Abwasserinhaltsstoffe, die akut oder langfristig toxisch wirken, oder durch ihre Akkumulation oder synergistische Wirkung Schäden verursachen, grundsätzlich nicht in die Gewässer gehören.

Die Zweckbestimmung des neuen Gewässerschutzgesetzes unterscheidet sich nur geringfügig von derjenigen des noch geltenden. Sie will durch entsprechende Maßnahmen sicherstellen, daß

- Mensch und Tier von der Wasserseite her keine gesundheitlichen Schäden erfahren,
- die Bevölkerung und Wirtschaft mit genügend gutem Grundwasser oder mit unter erträglichen Kosten aufbereitetem Wasser aus Seen Flüssen versorgt werden können,
- die landwirtschaftliche Bewässerung möglich ist,
- in den Oberflächengewässern gebadet und
- in ihnen eine gesunde Fischerei gepflegt werden kann,
- bauliche Anlagen in und an Gewässern nicht korrodieren und schließlich
- das Landschaftsbild durch Gewässerverunreinigungen (Verfärbung, Trübung, Schaum usw.) nicht beeinträchtigt wird.

Die verfassungsmäßig verankerte Kompetenz- und Aufgabenteilung zwischen Bund und Kantonen bleibt unverändert; der Bund schöpft nun seine umfassende Gesetzgebungskompetenz mit wesentlich mehr Detailvorschriften besser aus. Das neue Gesetz zwingt ihn in der raschen, zielstrebigem und koordinierten Durchführung des Gewässerschutzes, die Führung zu übernehmen. Um den kantonalen Vollzug sicherzustellen, sind leistungsfähige Fachstellen, eine umsichtige Gewässerschutzpolizei und ein wirksamer Schadendienst (Ölwehr) einzurichten. Den kantonalen Vollzugsorganen, den Aufsichtsorganen des Bundes und den von den Behörden zugezogenen Sachverständigen sind die zum Zweck des Gewässerschutzes notwendigen Erhebungen in gewerblich-industriellen Betrieben zu ermöglichen und die notwendigen Aufschlüsse zu erteilen. Dabei möchten Bund und Kantone diese Ermächtigung als vertrauensvolle Zusammenarbeit mit Industrie und Gewerbe verstanden wissen.

Bedeutungsvoll ist die Verpflichtung für jedermann, alle nach den Umständen erforderliche Sorgfalt anzuwenden, um Gewässerverunreinigungen zu vermeiden. Grundsätzlich ist es verboten, feste, flüssige oder gasförmige Stoffe, die das Wasser verunreinigen, in Gewässer einzuleiten oder abzulagern, oder verunreinigende Stoffe in den Untergrund versickern zu lassen. Nach den Anordnungen der Kantone behandelte Abwässer dürfen nur mit einer kantonalen Bewilligung Gewässern übergeben werden. Was die bestehenden Einleitungen und Versickerungen anbetrifft, so haben die Kantone dafür zu sorgen, daß jene innert zehn Jahren den Erfordernissen des Gewässerschutzes angepaßt oder aufgehoben werden. Es sind die erforderlichen Fristen nach der Dringlichkeit des Einzelfalles im Rahmen eines kantonalen Sanierungsplanes festzusetzen. Es ist aber mit allem Nachdruck darauf hinzuweisen, daß nicht alle Abwasserableiter mit der zehnjährigen Gnadenfrist rechnen können. Der Kanton hat die Pflicht, besonders schädliche Einleitungen unverzüglich zu verbieten oder eine

zwar kurze, aber realistisch dem Grad der Gewässerbeeinträchtigung angepaßte Frist zu setzen. Nur für ganz untergeordnete Abwassereinleitungen ist eine Fristverlängerung über die zehn Jahre hinaus vorbehalten. Die kantonalen Sanierungspläne sind – soweit sie nicht bereits bestehen – innert anderthalb Jahren aufzustellen und vom Bund genehmigen zu lassen, um die zeitliche und örtliche Koordination über die Kantons Grenzen hinweg zu gewährleisten.

Im Gesetz ist der Grundsatz der zentralen Abwasserreinigung verankert, von dem nur ausnahmsweise abgewichen werden kann, wenn für gewisse Abwässer die zentrale Behandlung ungeeignet ist. Daß Abwässer mit schädlichen Wirkungen für Kanalisationen und Abwasseranlagen vorbehandelt werden müssen, tönt trivial, und trotzdem kommen fortgesetzt Korrosionsschäden an Abwasseranlagen und Vergiftungen der biologischen Vorgänge in Klärwerken vor.

Auf die bedeutungsvollen Vorschriften, die die Beziehungen von Raumplanung und Gewässerschutz betreffen, kann hier nicht eingegangen werden. Dagegen ist von Interesse, daß nun die Rechtsgrundlage für die zusammen mit der Industrie längst vorbereitete sogenannte Detergentienverordnung geschaffen ist. Der Bundesrat ist ferner ermächtigt, Bestimmungen zu erlassen, die Produktionsverfahren betreffen, deren Abwasser nicht abbaubare Gifte enthalten, oder Erzeugnisse anbelangen, die nach Art ihrer Verwendung als Abfall anfallen und deren schadlose Beseitigung nicht möglich ist oder unverhältnismäßig hohe Kosten verursachen. Der Bundesrat kann sogar die Herstellung, Anwendung, Einfuhr oder das In-Verkehr-Bringen von solchen Stoffen oder Erzeugnissen und Produktionsverfahren verbieten. Hinter dieser harten Vorschrift verbirgt sich die an sich für den ganzen Umweltschutz gültige Forderung, daß auf umweltkonforme Verfahren umgestellt werden muß. Daß es sich dabei um einen Forschung, Erprobung, Zeit und Geld erheischenden Prozeß handelt, ist auch den Behörden bewußt. Aber wenn wir uns der einleitenden Ausführungen erinnern, so haben wir keine andere Wahl, wenn Bevölkerung und Wirtschaft überleben wollen.

Eine besondere Verordnung über wassergefährdende Flüssigkeiten wird nun das Bindeglied zwischen dem Gesetz und den bekannten technischen Tankvorschriften bilden. Wichtig sind die Vorschriften über die sukzessive, dem Grad der Gewässergefährdung angepaßte Sanierung bestehender Behälter für flüssige Brenn- und Treibstoffe sowie Chemikalien.

Der Bund erläßt nicht nur strenge Gewässerschutzvorschriften, Haftpflicht- und Strafbestimmungen; er gewährt all denen, die zur Erfüllung öffentlich-rechtlicher Gewässerschutzaufgaben Anlagen zur Abwasserreinigung und Abfallbeseitigung erstellen, wesentlich höhere Beiträge. Es sind dabei sowohl die Subventionssätze als auch der Umfang der beitragsberechtigten Anlagen vergrößert worden.

2. Besondere Gewässerschutzprobleme

Die Überwachung des Zustandes der ober- und unterirdischen Gewässer ist zu intensivieren. Die Kriterien, nach denen die Ergebnisse zu beurteilen sind, klären sich mehr und mehr. An den Resultaten mißt sich, ob die in jedem Zeitpunkt getroffenen Gewässerschutzmaßnahmen genügen oder ob sie verschärft werden müssen. Die im Zusammenhang mit der Frage der Kühlwasserab- und -abfuhr aus thermischen Kraftwerken durchgeführte systematische Untersuchung von Aare und Hochrhein von oberhalb Bern bis Basel, zeigt auf weite Strecken kein befriedigendes Bild. Das ist auch nicht verwunderlich, wenn an die bis jetzt in Betrieb stehenden Klärwerke bei vollständigem Ausbau des Kanalnetzes das Abwasser erst von rund der Hälfte der Bevölkerung und eines nicht zu beziffernden Anteils der Industrie angeschlossen werden kann, es bestenfalls aber erst um die 40% sind.

Es ist jetzt viel von neuen und zusätzlichen Abwasserreinigungsverfahren die Rede. Die bisher angewandte mechanisch-biologische Abwasserbehandlung kommt da und dort in Mißkredit. Dabei ist sie in den weitaus meisten Fällen die unerläßliche Voraussetzung für weitergehende, zum Teil erst noch zu entwickelnde und zu erprobende Verfahren. Die Anwendung der Phosphatelimination im Einzugsgebiet der Seen gibt nach den bisherigen Erhebungen am Zürichsee zu einem gedämpften Optimismus Anlaß. Im übrigen bringen nicht nur Abwasserbehandlungsanlagen eine Entlastung der Gewässer, sondern ebenso sehr innerbetriebliche Maßnahmen, die die Abwassermenge vermindern und den Abfluß von Stoffen, die grundsätzlich nicht in die Gewässer gehören, unterbinden. Dieses Vorgehen erleichtert auch das ohnehin schon schwierige Schlammproblem. Diese naheliegenden Überlegungen schließen nicht aus, daß für schwer oder nicht abbaubare Stoffe zusätzliche Verfahren zur Anwendung gelangen werden. Es ist nur bedauerlich und dem ganzen Gewässerschutz abträglich, wenn – nach ungezählten Äußerungen zu schließen – vom ETH-Symposium 1970 nicht viel mehr geblieben ist als der diskutable Nachweis, 1980 sei die Verunreinigung der Gewässer wieder gleich groß wie 1950. Das darf nicht so werden, sonst haben wir die zu Beginn dieses Vortrages aufgezeigten Zusammenhänge freventlich mißachtet.

3. Kosten und Finanzierung

Ich will mich nicht dem Vorwurf aussetzen, ein Beamter gebe sich nicht Rechenschaft über die Kosten, die der Umweltschutz verursache, und interessiere sich nicht, wie die Mittel dazu aufgebracht werden müßten. Eines ist sicher: Die im jetzigen Zeitpunkt der Öffentlichkeit und der Wirtschaft in allen Bereichen des Umweltschutzes in einer überblickbaren nähern Zukunft erwachsenden Kosten werden groß sein, sind aber im Moment nicht genügend genau bezifferbar. Es werden von der

OCDE für westliche Industrieländer jährliche Aufwendungen bis gegen 3% des Bruttosozialproduktes erwartet. Dieser Betrag dürfte in der Schweiz bei weitem noch nicht erreicht werden.

Im Gewässerschutz lassen sich die Aufwendungen der öffentlichen Hand für die Abwasser- und die Abfallbeseitigung (also einschließlich Kanalisationen) in der Zeitspanne von 1960 bis 1980 auf rund 10 Milliarden Franken schätzen. In diesem Zusammenhang muß einmal mehr darauf hingewiesen werden, daß, wenn wir nicht endlich mit einer wirksamen Raumplanung der Zersiedelung des Landes steuern, die Aufwendungen für das Kanalisationswesen – die unabdingbare Voraussetzung einer wirksamen zentralen Abwasserreinigung – immer noch größer werden. Im schweizerischen Landesmittel kostet die Abwasserabfuhr rund viermal mehr als die Abwasserreinigung.

In der Beratung über das Gewässerschutzgesetz und in parlamentarischen Vorstößen im Hinblick auf das kommende Umweltschutzgesetz ist für die Kostentragung die Anwendung des Verursacherprinzips gefordert worden. Im Grundsatz vertreten der Vorort des Schweizerischen Handels- und Industrievereins und die Wirtschaftssachverständigen des «Comité de l'environnement de l'OCDE» die gleiche Auffassung. Der Grundsatz, daß der für die Kosten des Schutzes der Umwelt aufzukommen habe, der diese belastet, ist bestechend. Er wirft vorläufig aber noch eine Reihe schwieriger Fragen auf, für deren Lösung die Ökonomen anscheinend bis jetzt noch keine einmütige Antwort haben.

Beim haulten Gewässerschutz kann für schweizerische Verhältnisse beispielsweise folgendes gesagt werden. Die Bau- und Unterhaltskosten für Maßnahmen zum Schutze des Wassers beim Herstellen, Verarbeiten, Transportieren, Umschlagen und Lagern wassergefährdender Flüssigkeiten werden voll vom Anlageeigentümer getragen. Gewässerschutzmaßnahmen beim Straßenbau gehen zu Lasten des Straßenbauunternehmens, d.h. z. B. beim Nationalstraßenbau über den Benzinzollzuschlag zu Lasten der Straßenbenützer. Die konsequente Anwendung des Verursacherprinzips ist bei der öffentlichen Abwasser- und Kehrrechtbeseitigung aus folgenden Überlegungen nicht möglich. Ohne auf zahlreiche, das Problem komplizierende Einzelheiten einzugehen, ist folgendes festzuhalten. Wenn die Abwasser- und Abfallbeseitigung aus gewässerschutztechnischen, volkswirtschaftlichen und politischen Überlegungen mit wenigen Ausnahmen als Aufgaben der Gemeinden oder Gemeindeguppen erklärt wird, so ist die lapidare Aussage «wer Wasser verunreinigt, solle es auch wieder rein abgeben, oder er habe für die Reinigungskosten voll aufzukommen», nicht durchführbar. Insbesondere ist die vollständige Überwälzung der Kosten auf den Wasserpreis unreal. Bewährt hat sich eine Kombination über Gebühren, Beiträge, zweckgebundene Wasserpreiserhöhungen und Steuern. Die Subventionen von Kantonen und Bund sind doch wohl als Finanzausgleich erster und zweiter

Ordnung unter den finanziell ungleich starken Gemeinden und Kantonen anzusehen und dient als Anreiz zur Beschleunigung des baulichen Gewässerschutzes im höheren Landesinteresse (Fremdenverkehr, Sicherstellung der Wasserversorgung für Bevölkerung und Wirtschaft). In diesem Bereich bringt der Umweltschutz eine beträchtliche zusätzliche Belastung der öffentlichen Hand auf allen Stufen unseres Staatswesens. Unsere Bereitschaft, mehr Steuern zu entrichten, ist aber noch nicht groß. Unbestritten ist der Grundsatz, daß Gewerbe und Industrie für die allenfalls nötige Abwasservorbehandlung oder andere innerbetriebliche, gewässerschutzkonforme Maßnahmen selbst aufzukommen und auch angemessene Gebühren und Beiträge zu leisten haben.

Bei der Luftreinhaltung und der Lärmbekämpfung stehen Schutzmaßnahmen an einzelnen Anlagen, Einrichtungen, Fahrzeugen und dergleichen sowie umweltschützerische Anforderungen an gewisse Rohstoffe (z. B. Brennstoffe) und Konsumgüter im Vordergrund. Hier läßt sich das Verursacherprinzip sicher wieder besser anwenden, aber erst, wenn das Umweltbeeinträchtigung verursachende Wirtschaftssubjekt über die Rechtsordnung gezwungen wird, Umweltschädigungen zu vermeiden. Zweifellos werden die Unternehmungen versuchen, die gestiegenen Produktionskosten auf die Preise zu schlagen und damit letztlich auf die konsumierenden Haushalte zu überwälzen. Dann entscheidet der Konsument darüber, ob und in welchem Ausmaß er weiterhin Zugang zu den durch Umweltschutzmaßnahmen teurer gewordenen Produkten haben will. Hier kann also neben der Erziehung und Aufklärung eine Ursache für die aus umweltschützerischen bzw. ökologischen Gründen erwünschte Konsumbeschränkung liegen. Für die Schweiz ist sie wahrscheinlich wichtiger und wirksamer als die Bevölkerungsbeschränkung, die sich, wenn die Immigration gestoppt wird, aller Voraussicht nach von selbst einstellt.

Für die Wirtschaft ist entscheidend, daß durch gesetzgeberische Maßnahmen keine Wettbewerbsverzerrungen entstehen und daß wegen der Integration der Volkswirtschaften auf internationaler Ebene ungefähr gleiche Anforderungen angestrebt werden. Der Umweltschutz wird damit auch zu einem Problem des internationalen Rechts. Schweizerische Umweltsachverständige wirken deshalb auch in den entsprechenden Gremien internationaler Organisationen mit.

VII. Schlußbemerkungen

Aus den eigenen Erfahrungen im Bereich des Gewässerschutzes komme ich in weitgehender Übereinstimmung mit einer kürzlichen Publikation der Schweizerischen Gesellschaft zur Förderung der schweizerischen Wirtschaft – es tönt wie ein Widerspruch – zu folgenden Schlußfolgerungen bezüglich der Verwirklichung des Umweltschutzes.

Wenn der Mensch überleben will, so muß überall klar sein, daß die Verbesserung der Umwelt sehr viel Geld kosten wird und ohne gewisse Einschränkungen nicht zu realisieren ist. Die Bestrebungen müssen in Richtung auf einen umweltfreundlichen Produktionsapparat bzw. der Herstellung umweltfreundlicher Produkte gehen. Die Produkte werden teurer werden, weshalb die Produktion von Konsumgütern inskünftig in bedeutend geringerem Ausmaß zunehmen kann. Bei weiterhin steigenden Einkommen werden die Haushalte gleichzeitig steigende Konsumgüterpreise in Kauf nehmen müssen. Soweit die öffentliche Hand Umweltschutzmaßnahmen durchführt, wird sie sie über höhere Steuern, Beiträge und Gebühren finanzieren müssen, so daß auch diese Belastung wiederum die Haushalte und damit den Konsum treffen. Wenn man sich darüber einig ist, muß man einsehen, daß es noch viel Aufklärung und ein Gesinnungswandel bei jedem einzelnen braucht. Es wird auch nicht ohne gesetzlichen Zwang gehen. Die Verwirklichung des Umweltschutzes braucht also nicht nur Geld, sondern auch Zeit, aber keine Gewaltmaßnahmen, wenn wirtschaftliche, soziale und politische Erschütterungen vermieden werden sollen. Es braucht aber auch Mut der Einsichtigen und Verantwortlichen, jedem einzelnen klarzumachen, daß jetzt die Schutzmaßnahmen in allen Bereichen zielbewußt und zügig durchgeführt werden müssen. Diese haben sich aber nicht nach den angeblichen technischen und finanziellen Möglichkeiten zu richten, sondern die weitere technische Entwicklung und wirtschaftliche Expansion haben nur so rasch zu erfolgen, als dies mit einem Minimum an Umweltbeeinträchtigung möglich ist. Diese Forderung zwingt zu neuer Forschung und zu neuen Technologien. Erfolgreich wird inskünftig der sein, der seine Anstrengungen in diese Richtungen lenkt.

Literaturverzeichnis

1. A. OSTERTAG, *GEP-Bulletin*, Nr. 86 (Oktober 1971).
2. Prof. Dr. P.-A. TSCHUMI (Ordinarius für Zoologie an der Universität Bern, Bern), verschiedene Vorträge und Publikationen.
3. H. U. SCHERRER, dipl. Ing. (Zürich), Das Problem einer Gesamtbewertung der Umweltbelastungen, *Schweiz. Bauztg.* 6/71.
4. Dr. ing. E. BASLER, Umweltprobleme aus der Sicht der technischen Entwicklung, im Buch *Schutz unseres Lebensraumes*.
5. Botschaft des Bundesrates an die Bundesversammlung über die Ergänzung der Bundesverfassung durch einen Artikel 24septies betreffend den Schutz des Menschen und seiner natürlichen Umwelt gegen schädliche oder lästige Einwirkungen, 6. Mai 1970.
6. Bundesgesetz über den Schutz der Gewässer gegen Verunreinigung (Gewässerschutzgesetz) vom 8. Oktober 1971.
7. Prof. Dr. J. WERNER (Universität Stuttgart-Hohenheim), Umweltschutz in ökonomischer Sicht, *Wirtschaftspolitische Mitteilungen*, Nr. 12 (Dezember 1971), der Gesellschaft zur Förderung der Schweizerischen Wirtschaft, Zürich.

Die Bedeutung der Probleme des Umweltschutzes für die chemische Industrie*

Von Dr. E. MERIAN

Mitglied des Direktionskomitees Sandoz AG, Basel,
und Mitglied des Vorstandsausschusses der Schweizerischen Gesellschaft für Umweltschutz

Seit einiger Zeit lassen immer mehr Anzeichen erkennen, daß die Luft-, Wasser-, Energie-, Rohstoff- und Raum-mengen nicht unerschöpflich sind und daß die Menschheit in einem begrenzten System lebt. Wir müssen die durch Physik, Biologie und Technik gezogenen Grenzen berücksichtigen und uns wirtschaftliche bzw. gesellschaftliche Ziele setzen, die zur Harmonie mit der natürlichen Umwelt führen und gleichzeitig einen gewissen Wohlstand sicherstellen. Dabei muß die Gesellschaft zwischen wesentlichen und unwesentlichen Wohlstandswerten unterscheiden lernen. Aus Verantwortungsgefühl für die kommenden Generationen müssen wir in Zukunft auf eine Anzahl zivilisatorischer Bequemlichkeiten verzichten.

Als weltweite Postulate hat die Schweizerische Gesellschaft für Umweltschutz definiert:

1. Abstimmen jeder wirtschaftlichen Entwicklung auf die Bedürfnisse des Umweltschutzes
2. Sparsamkeit in der Verwendung der Energie und Rohstoffvorräte, die begrenzt sind
3. Begrenzung des Bevölkerungszuwachses
4. Reinhaltung von Luft, Wasser und Boden
5. Schadloose Beseitigung von Abfällen
6. Schutz der Nahrungskette vor Giftstoffen
7. Schutz vor Lärm
8. Schutz von Fauna und Flora
9. Raumplanung: Gleichgewicht zwischen Siedlungs-, Wirtschafts-, Erholungsräumen und Infrastruktur

Die Prioritätsreihenfolge ist in verschiedenen Regionen und Ländern naturgemäß unterschiedlich.

Die chemische Industrie tritt einerseits als Benutzer von Rohmaterialien, Energie und Raum wie auch als Verursacher von Umweltveränderungen auf, andererseits leistet sie aber auch Beiträge zur Lösung der erwähnten Probleme. Die schweizerische chemische Industrie ist sich ihrer Verantwortlichkeit bewußt. Schon vor einiger Zeit erklärte Herr Dr. E. BERNASCONI, Präsident des Basler Volkswirtschaftsbundes und Mitglied des leitenden Ausschusses und des Verwaltungsrates der CIBA-GEIGY AG, die Gebote der Natur hätten eindeutig das Primat und seien dem rein wirtschaftlichen Denken überzuordnen. Der Schutz der Umwelt sei als ein grundlegendes Prinzip der Geschäftspolitik zu betrachten, ein Prinzip, nach dem sich die industrielle Planung der Zukunft ausrichten müsse.

Im folgenden soll versucht werden, zuerst die derzeitigen Berührungspunkte der chemischen Industrie mit ihrer Umwelt festzuhalten. Anschließend sollen

einige Zielsetzungen für die nähere und fernere Zukunft formuliert und Möglichkeiten zur Lösung der sich stellenden Aufgaben aufgezeichnet werden, soweit sie nicht bereits eingeleitet sind.

1. Die Bedeutung der Probleme des Umweltschutzes für die chemische Industrie in Vergangenheit und Gegenwart

1.1 Die wirtschaftliche Entwicklung erfolgte – vor allem in den letzten zwanzig Jahren – mit einer in der Geschichte einmaligen Beschleunigung und führte in den Industrieländern zu einem an sich erwünschten Wohlstand. Die Industrie kann sich nicht ganz dem Vorwurf entziehen, daß bisher das Anliegen der Umwelt in der Verfolgung ihrer Ziele trotz einsamer Rufer manchmal zu kurz gekommen ist. Die schweizerische chemische Industrie ist überzeugt, daß ein weiteres Wachstum nur verantwortet werden kann, wenn es nicht mit zusätzlichen Belastungen der Umwelt erkaufte werden muß. Möglichkeiten zur Verbesserung von Herstellungsverfahren sind vorhanden, sie bedingen allerdings einen großen Aufwand an Zeit und Geld. In Basel arbeiten große Forschungsgruppen an dieser Aufgabe. Neben dieser zweckgerichteten Forschung ist auch Grundlagenforschung notwendig, da wir noch erstaunlich wenig über unser Umweltsystem wissen. Die schon oft gehörte Frage, ob in der Schweiz nicht zu viel Geld in die Forschung (die zu weiterem technischen Fortschritt und damit zu übersteigertem Wachstum führen könnte) investiert werde, ist somit unberechtigt. Im Gegenteil, es sind, allerdings bei veränderten Schwerpunkten der Zielsetzungen, noch große Anstrengungen notwendig. Es wird natürlich nicht zu umgehen sein, dieses zusätzliche Kostenelement in die Verkaufspreise einzubeziehen. Es ist zu hoffen, daß auch die Kundschaft – die an der Zukunft unserer Zivilisation und deren Wohlstand ebenfalls interessiert ist – das notwendige Verständnis dafür aufbringt.

Es ist also unbestritten, daß in unserer schweizerischen Volkswirtschaft strukturelle Veränderungen erfolgen müssen, um den Schutz der Umwelt zu verstärken. Der Produktionsapparat und die Produkte selbst werden – wie in den übrigen Industrienationen auch – umweltfreundlicher gestaltet werden müssen. Dies bedeutet jedoch nicht notwendigerweise eine Bremsung des Wachstums des Bruttosozialprodukts. Wohl wird die

* Vorgetragen an der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 5. Februar 1972 in Attisholz.

Produktion von Konsumgütern langsamer zunehmen. Dafür wird sich das Wachstum vermehrt auf den Ausbau der Infrastruktur konzentrieren, wozu auch Anlageinvestitionen in den «Faktor» Natur gehören. Nach Untersuchungen der Prognos werden die gesamten Anlageinvestitionen – von welchen wiederum nur ein relativ kleiner Teil auf den Umweltschutz entfällt – in Westeuropa auch 1985 erst 25% des Bruttosozialproduktes ausmachen (Abb. 1), so daß die Finanzierung des Umweltschutzes keine unüberwindlichen Schwierigkeiten machen sollte. Eine Studie in den USA hat gezeigt, daß das Bruttosozialprodukt in den Jahren 1972 bis 1976 durch die Aufwendungen für den Umweltschutz jährlich nur um 0,5 bis 0,7% reduziert wird.

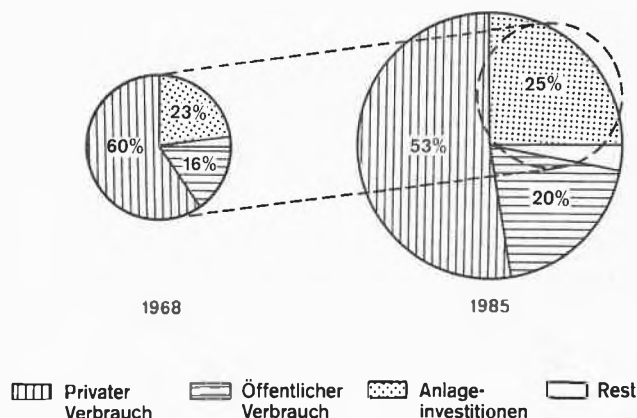


Abb. 1. Anteil der Bruttoanlageinvestitionen am Bruttosozialprodukt in Westeuropa (zu laufenden Preisen), aus *Prognos Report* Nr. 4, Basel 1971, und *sbv-Bulletin* Nr. 5/1971

In der Schweiz ist über die Ausgaben für den Umweltschutz noch wenig bekannt. Die jährlichen Investitions- und Betriebskosten wurden für 1970 wie folgt geschätzt (freundliche Mitteilung von Herrn Dipl. Ing. E. ZEHN-DER):

Abwasserreinigung	1,0 %	des Bruttosozialprodukts	=	900 Millionen Franken
Müllbeseitigung	0,2 %	des Bruttosozialprodukts	=	180 Millionen Franken
Übrige öffentliche Ausgaben	0,1 %	des Bruttosozialprodukts	=	90 Millionen Franken
Maßnahmen der Privatwirtschaft	1,2 %	des Bruttosozialprodukts	=	1080 Millionen Franken
	2,5 %	des Bruttosozialprodukts	=	2250 Millionen Franken

Diese Beträge (Kosten für Erholungsräume sind noch nicht enthalten) schlagen sich in der volkswirtschaftlichen Bilanz im Einkommen des einzelnen und in der Konkurrenzfähigkeit der Industrie nieder. Die derzeitigen Maßnahmen genügen noch nicht; wir werden in absehbarer Zeit 4 bis 6% des Bruttosozialprodukts aufwenden müssen. Dies sollte eigentlich tragbar sein, wenn man den Aufwand mit den 4% vergleicht, die wir für alkoholische Getränke und die Bekämpfung ihrer Folgen aufbringen. Im Prinzip sollten die Kosten vom Verursacher von Umweltschäden übernommen werden.

In den USA wurden vergleichsweise 1970 vom Staat 4100 Millionen \$ und von der Privatwirtschaft 5200 Mil-

lionen \$ für den Umweltschutz ausgegeben, wovon 5% für Lufthygiene, 33% für Abwasserreinigung und 62% für die Aufarbeitung von festen Abfällen. Diese Zahlen sind nicht absolut mit den schweizerischen vergleichbar, immerhin geben sie eine Vorstellung von der Größenordnung. Die Ausgaben für Umweltschutz sollen sich in den USA bis 1975 verdoppeln, wobei bis zu diesem Zeitpunkt der Anteil für Lufthygiene auf 26% steigen wird. Der Anteil der chemischen Industrie an den Ausgaben der Gesamtindustrie betrug nur 6,7%, woraus immerhin geschlossen werden kann, daß die chemische Industrie nur in relativ geringem Maße für die Umweltverschmutzung verantwortlich ist.

1.2 *Begrenzt vorhandene Energie und Rohstoffe* werden von der schweizerischen chemischen Industrie, die sich auf die Herstellung von Spezialitäten konzentriert, in relativ geringen Mengen eingesetzt. Sie verbraucht beispielsweise nur 3,5% des schweizerischen Energiekonsums. Dessenungeachtet sind wir jedoch verpflichtet, über dieses Problem nachzudenken, um so mehr, als wir auch von den im Ausland hergestellten Basischemikalien abhängig sind. Es ergeben sich hier Fragen, die im Rahmen der freien Marktwirtschaft sehr schwierig zu behandeln sind, wie z. B. die Belastung der Social Costs und die früher oder später notwendig werdenden «gerechten» Rationierungen. Ich möchte auf dieses Thema, das am 1. Symposium für wirtschaftliche und rechtliche Fragen des Umweltschutzes Ende Oktober 1971 in St. Gallen ausführlich diskutiert wurde, hier nicht näher eingehen.

1.3 *Das Bevölkerungswachstum* wirkt insbesondere in den Entwicklungsländern große und komplexe Probleme auf. Die chemische Industrie leistet ihren Beitrag zur Verlangsamung des Bevölkerungswachstums mit neuen empfängnisverhütenden Mitteln und zur Bekämpfung von Hungersnöten mit Produkten, welche die Erntergebnisse verbessern, mit Stoffen, welche die Nahrung

konservieren bzw. vor Schädigungen schützen, und in Zukunft vielleicht auch mit neuartigen, unkonventionellen Lebensmitteln (z. B. auf Basis von Erdöl).

1.4 *Die Reinhaltung von Atmosphäre, Wasser und Boden* ist heute ein unbestrittenes Anliegen der chemischen Industrie in allen Industrieländern. Die Gefahr von Verzerrungen der Konkurrenzverhältnisse wegen der sich ergebenden Kosten ist nicht allzu groß, da praktisch alle Firmen, die in den Industrieländern und im internationalen Handel eine wichtige Stellung einnehmen, die gleichen Probleme zu bewältigen haben. Zudem ist die Industrie bekanntlich nur zum Teil für die Verschmut-

zung von Atmosphäre, Wasser und Boden verantwortlich zu machen, wie aus nachstehender Graphik ersichtlich wird (Abb. 2).

Nach Schätzungen betragen die mittleren, gewichtsmäßigen Anteile an den Verschmutzungen in Mitteleuropa von

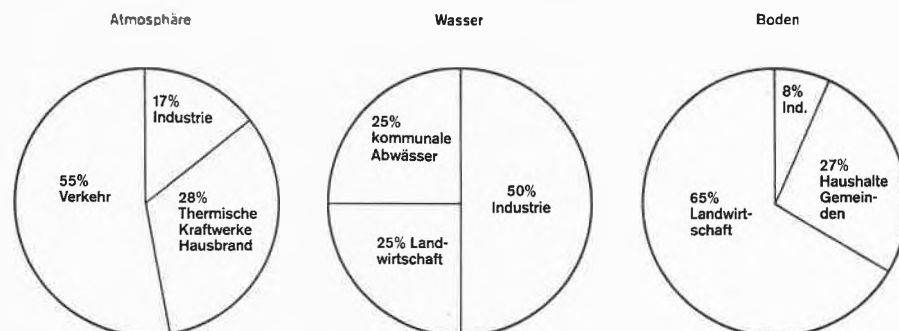


Abb. 2. Geschätzte Anteile an den Verschmutzungen in Mitteleuropa

Die prozentuale, mengenmäßige Aufteilung ist allerdings nur begrenzt aussagefähig. Die Darstellung gibt daher nur die Größenordnungen wieder. Naturgemäß kommt es darauf an, wie sich diese Verunreinigungen zusammensetzen und in welchen Konzentrationen die Einzelkomponenten auftreten, wobei es örtlich große Unterschiede geben kann:

In der Atmosphäre unterscheidet man bekanntlich Gase wie CO , CO_2 , H_2S , SO_2 und NO_2 (welche praktisch nicht aus der chemischen Industrie stammen), stark giftige Gase, stark riechende Gase, Aerosole (insbesondere von unvollständig verbrannten Kohlenwasserstoffen) und Schwebestoffe (z. B. Staub, unvollständig verbrannte Kohle, Schwermetalle, Agrochemikalien, radioaktives Strontium oder Jod, Viren). Ich verweise auf die Angaben von Herrn Dr. WILLY G. STOLL in seinem interessanten Vortrag «Instrumentierung in der Erfassung von Umweltproblemen» zur Eröffnung der 5. ILMAC am 13. September 1971 (Abb. 3). Er erwähnte dort, daß in der BRD der Anteil der Gesamtindustrie (ohne Kraftwerke) an der Emission luftfremder Stoffe im Falle von Kohlen-

wasserstoffe aus der Industrie (ohne Kraftwerke). Die chemische Industrie hat daran allerdings einen sehr kleinen Anteil, da es seit langer Zeit ihr Anliegen war, Abgase an der Quelle zurückzuhalten, um schon deren Entstehung zu verhindern. Die Aufwendungen zur Reinhaltung der Atmosphäre sind beträchtlich. Dabei kommt der Aufarbeitung des in den Luftreinigungsanlagen gebildeten Abwassers eine wesentliche Bedeutung zu.

Wasch-, Filter-, Absorptions- und Adsorptionsprozesse sind heute sehr effektiv (Abb. 4). Sie sind allerdings sehr selektiv und spezifisch, und leider treten in Mehrzweckapparaturen mit variabler Zusammensetzung, Konzentration und Temperatur der Abgase gelegentlich Betriebsunfälle auf. In solchen Fällen können Mikroverunreinigungen, die schwer zu analysieren sind, recht unangenehm werden (Tabelle 1). Einige Gase, wie Schwefelwasserstoff, Dimethylamin, Methylmercaptan, riechen in Konzentrationen von weit unter 1 mg/m^3 sehr unangenehm, in Konzentrationen, in denen sie noch nicht giftig sind. Trimethylamin riecht in höheren Konzentrationen weniger als in niedrigen. Den äußerst unangenehmen

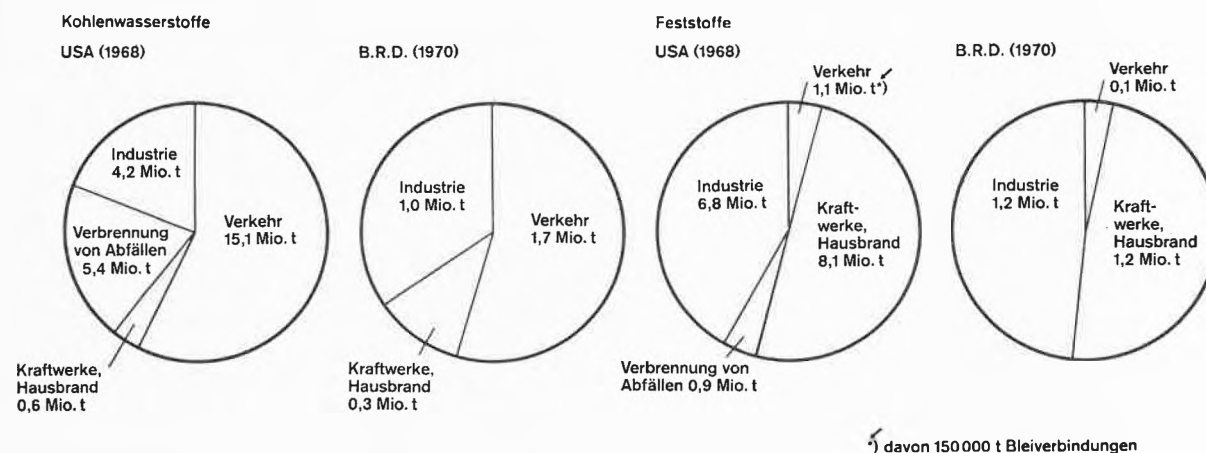


Abb. 3. Emission luftfremder Stoffe

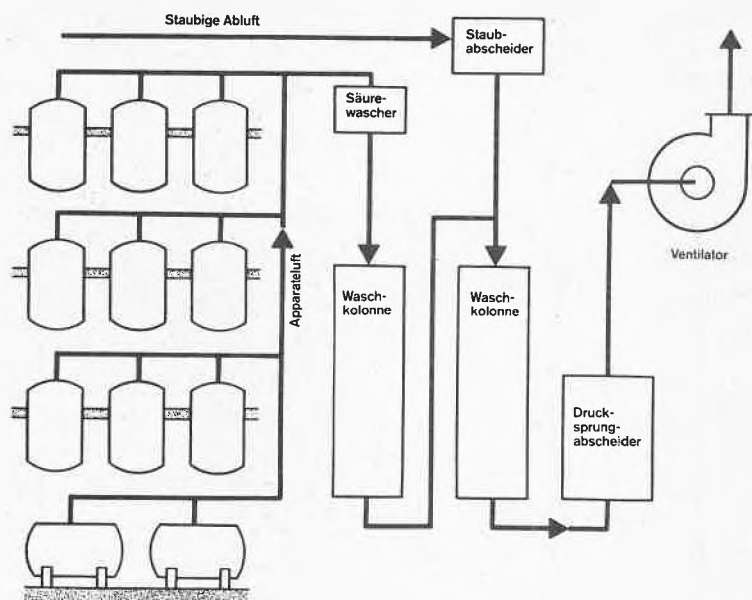


Abb. 4. Schema einer Luftreinigungsanlage in der chemischen Industrie

Tabelle 1. MAK-Werte/Geruchsschwellen (nach W.G. STOLL, *Chimia* 25 [1971] 390)

Chemische Verbindung	MAK-Wert mg/m ³	Geruchsschwelle mg/m ³
Schwefelwasserstoff H ₂ S	15	0,15
Dimethylamin HN (CH ₃) ₂	18	0,09
Methylmercaptan HSCH ₃	1	0,003
Phosgen COCl ₂	0,4	2
Kohlenmonoxid CO	55	geruchlos
Benzol C ₆ H ₆	32	200 bis 300

Fischgeruch stellt man daher erst in einiger Entfernung vom Entstehungsort fest. Andere Gase, wie Phosgen, Kohlenmonoxid und Benzoldämpfe, sind schon in Konzentrationen sehr toxisch, in denen man sie noch nicht riecht. Leider weiß man über örtliche meteorologische Verhältnisse noch sehr wenig, so daß nach langer Zeit ohne Belästigungen plötzlich unerwartet Störungen auftreten können.

Noch weniger weiß man leider über die Bildung, Zusammensetzung und Gefahren von Aerosolen und Schwebstoffen. Zusätzliche Forschung an privatwirtschaftlichen und staatlichen Instituten sind dringend notwendig. So sind beispielsweise die effektiven Bestandteile der Automobilabgase quantitativ noch kaum bekannt; man weiß nicht genau, wie sie von den Lebewesen aufgenommen werden und wie sich ihre toxischen Eigenschaften mit akuten Blei- und Kohlenwasserstoffvergiftungen vergleichen. Ebenso wenig weiß man, wie die industriell verwendeten Polychlorbiphenyle in die Atmosphäre gelangen. Man weiß aber von vielen Kollektivgiften auch nicht, welche Schäden sie in geringer Konzentration verursachen, was erst in chronischen toxikologischen Untersuchungen abgeklärt werden müßte. Die Zusammenhänge zwischen festgestellten oder reglementierten Maximalkonzentrationen und eindeutiger Schad-

denfeststellung sind oft nicht gesichert. So enthält – nach Dr. H.G.S. VAN RAALTE – menschliche Milch in Großbritannien heute 0,013 ppm persistente chlorierte Kohlenwasserstoffe, Kuhmilch hingegen nur 0,003 ppm, der Rhein aber 0,05 ppm (nach Dr. P. KOPPE). Man weiß jedoch noch nicht, welche Konsequenzen diese Mengen haben. Dennoch besteht eine moralische Verpflichtung, im Falle der Insektizide auf alle Fälle zu den leicht abbaubaren Produkten der 2. und 3. Generation überzugehen und die Verteilungsmethoden zu verbessern. Bei der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln kommt der zweckmäßigen Beratung der Kundschaft steigende Bedeutung zu. Es darf auch an einzelnen Orten nicht mehr vorkommen, daß nur ein Bruchteil der Produkte von den Pflanzen aufgenommen, ein Großteil jedoch in die Atmosphäre versprüht wird.

Während in der Schweiz 366 Abwasserreinigungsanlagen im Wert von 758 Millionen Franken im Betrieb und 47% der Gemeinden saniert sind, ist in einzelnen Kantonen die schweizerische chemische Industrie im Sektor *Gewässerschutz* noch arg im Rückstand. Immerhin hat sie sich ganz im stillen in zahlreichen Laboratorien und in gemeinsamen Versuchsanlagen die notwendigen Kenntnisse für die Verbesserung der Situation erarbeitet. Die schweizerische chemische Industrie besitzt heute zusammen mit Spezialfirmen der Maschinenindustrie das Know-how für die zweckmäßige Erstellung von Reinigungsanlagen. Eine mittelgroße Abwasserreinigungsanlage konnte in Kaisten und eine andere wird in den nächsten Monaten in Monthey in Betrieb genommen werden; bei beiden Anlagen werden kommunale Abwässer zufriedenstellend mitverarbeitet. In zwei bis drei Jahren wird eine weitere Anlage in Sisseln zur Verfügung stehen. In Zusammenarbeit mit dem Kanton Basel-Landschaft ist die Planung einer Großanlage im Raume Schweizerhalle-Pratteln (Abb.5) schon weit fortgeschritten. Sie soll 1976 in Betrieb genommen werden und

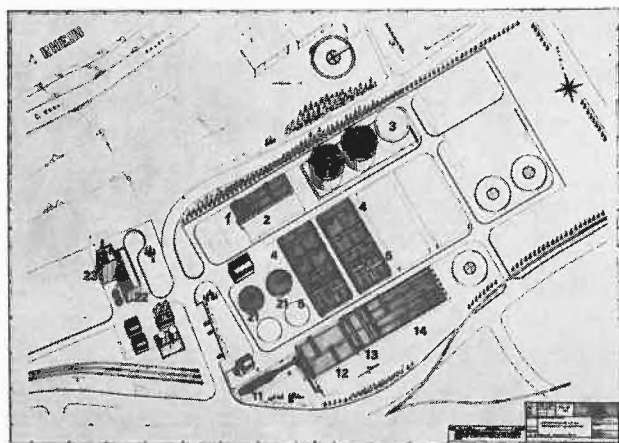


Abb. 5. Vogelschaubild des Projekts «ARA-Steinhölzli», Pratteln (Basel-Land)

A Chemieteil: 1 Neutralisation, 2 Vorklärbecken, 3 Stapeltank, 4 Belüftungsbecken, 5 Nachklärbecken. B Kommunaler Teil: 11 Rechen und Sandfang, 12 Vorklärbecken, 13 Belüftungsbecken, 14 Nachklärbecken. C Gemeinsame Anlagen: 21 Schlammmeindicker, 22 Schlamm-entwässerung, 23 Schlammverbrennung

wird etwa 55 Millionen Franken kosten, wovon rund 85% von der Industrie aufgebracht werden. Zur Zeit werden die links- und rechtsrheinischen Abwasserreinigungsanlagen im Elsaß und in Baden-Württemberg gemeinsam mit dem Kanton Basel-Stadt, der nicht über den notwendigen Raum verfügt, aktiv vorangetrieben, wobei oft recht schwierige internationale Verhandlungen zu führen sind. Die Inbetriebnahme wird leider erst gegen Ende der 1970er Jahre erfolgen können. In der Zwischenzeit wird durch Überarbeitung der Verfahren die Abwasserbelastung reduziert. Gleichzeitig werden die Kanalisationssysteme in den Werken in Industrieabwasser, Hygieneabwasser und Kühl- und Meteorwasser aufgetrennt. In einer chemischen Fabrik machen die Industrieabwasser nur einen Bruchteil des Wasserverbrauchs aus.

Bei der Aufarbeitung von Abwässern unterscheidet man drei Sanierungsetappen:

1. Mechanische Eliminierung von sedimentierbaren Inhaltsstoffen.
2. Biologische Reinigungsanlagen. Diese haben – bezogen auf Kohlenstoff – einen Wirkungsgrad von etwa 60 bis 80%. Gegenwärtig werden überall große Mittel investiert, um abzuklären, wie der nicht abbaubare Anteil von etwa 40% in Zukunft aufgearbeitet werden soll. Für die Verbrennung der Schlammrückstände, die sich der biologischen Reinigung anschließt, sind ebenfalls große Aufwendungen nötig.
3. Eliminierung der wasserlöslichen organischen und anorganischen Restverschmutzungen, welche biologisch nicht abgebaut werden.

Für die dritte Sanierungsetappe und andere Verfeinerungen der Zielsetzungen müssen relativ rasch praktikable Lösungen gefunden werden. Auch im Gewässer-

schutz wird man sich sodann noch ausgiebig mit Mikroverunreinigungen befassen müssen. Hier besteht eine ähnliche Unsicherheit wie bei den Verunreinigungen in der Atmosphäre; beispielsweise ist über die Verbreitung und Bedeutung von Quecksilberverbindungen noch wenig bekannt (wobei der Hauptanteil vom Gehalt der Weltmeere natürlichen Ursprungs ist). Dennoch dürfen natürlich kritische Konzentrationen – vor allem in Süßwässern – nicht überschritten werden. Unklarheit besteht u. a. auch über die toxischen Eigenschaften von Verbindungen in reinem und verschmutztem Wasser.

Der Boden ist eine sehr komplexe Mischung von anorganischen und organischen Materialien und lebenden Organismen mit von Ort zu Ort sehr unterschiedlichem Zurückhaltevermögen. Chemikalien können durch Niederschläge aus der Atmosphäre oder durch Versprühen oder Versickern von wässrigen Lösungen in den Boden gelangen. Sofern diese Chemikalien konzentrationsmäßig von Bedeutung sind, ist es wichtig, ihr Diffusionsvermögen und ihre Abbaubarkeit zu kennen.

Eine wichtige Aufgabe stellt sich der chemischen Industrie sodann in der einwandfreien Beratung der Kundschaft bei der umweltgerechten Anwendung ihrer Produkte. Beispiele sind die Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit von Chemikalien, die Entfärbung von Färbereiabwässern, die Abluftreinigung in Färbereien und die Abfallbeseitigung von Chemikalien bei Kunden.

1.5 Die schadlose Beseitigung von Abfällen ist wohl noch am wenigsten befriedigend gelöst. In der Bundesrepublik Deutschland entfallen 71% auf Hausmüll, 8% auf Autowracks und Altreifen und 11% auf Klärschlamm. Vom Restanteil entfällt nur ein ganz geringer Prozentsatz auf die organisch-chemische Industrie. Für diese kommen folgende Möglichkeiten der Beseitigung in Betracht:

- a) Recycling: Diese Methode ist langfristig wohl die wertvollste – sofern die Verfahren nicht umweltfeindlicher sind als die zu ersetzenden. Es war seit jeher, schon aus wirtschaftlichen Gründen, ein Bestreben der chemischen Industrie, Nebenprodukte wieder zu verwenden. Eisenschlamm wird z. B. in Eisenwerken zu Gußeisen, Abfallschwefelsäure bei Düngerefabriken zu Superphosphaten und Gips in Zementfabriken aufgearbeitet. Wenn Nebenprodukte jedoch in relativ kleinen Mengen auftreten, sind die wissenschaftlichen, technischen, wirtschaftlichen und organisatorischen Fragen und ihre Wechselwirkungen oft fast nicht zu lösen.
- b) Geordnete Deponie (Abb. 6): Diese Methode ist zur Zeit ohne Zweifel die sicherste, obwohl es sich kaum um eine Dauerlösung des Problems handeln kann. In Bonfol (Ajoie) und Geroldsheim (Deutschland) wird seit etwa zehn Jahren Chemieschutt in wasserdichten Gruben schichtweise oder in Eisenfässern nach strengen Vorschriften abgelagert. Dieses Verfahren ist nicht billig und kostet rund 70 Franken pro Tonne.

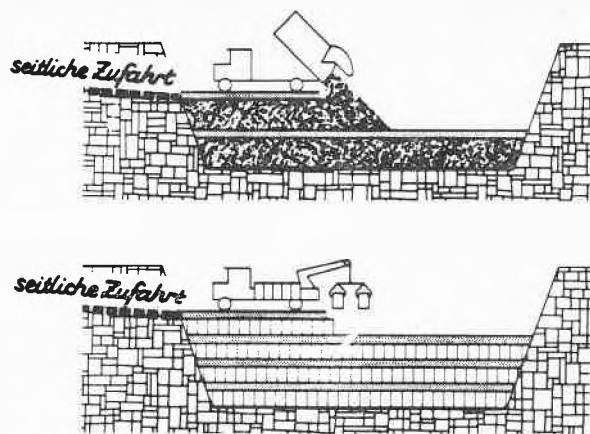


Abb. 6. Schema einer geordneten Deponie. Die Abfälle werden schichtweise aufgefüllt, jede Schicht festgewalzt und abgedeckt und die Anlage durch Geologen kontrolliert

- c) Verbrennung: Diese Methode, die insbesondere zur Vernichtung von verunreinigten Lösungsmittelrückständen eingesetzt wird, kann ihrerseits zu unerwünschten Abgasen oder zu Schäden in den Anlagen führen.
- d) Entwicklung neuer und bezüglich Abbaufähigkeit aktiverer Mikroorganismen durch Mutationen: Für diese Methode bestehen noch kaum praktikable Ansätze, und es bedarf noch eines großen Forschungsaufwands.

1.6 Giftstoffe in der Nahrungskette können natürlichen Ursprungs sein, sie können auf die chemische Industrie oder andere Verursacher zurückgeführt werden oder bei der Herstellung von Nahrungsmitteln entstehen. Durch die Reinhaltung von Atmosphäre, Wasser und Boden gefährdet die chemische Industrie auch die Nahrungskette nicht mehr. Nahrungsmittelzusatzstoffe bedürfen ständig verfeinerter und aussagefähigerer Prüfungen in Industrie und Öffentlichkeit.

1.7 Die Lärmbekämpfung ist für die chemische Industrie kein Umweltproblem. Innerbetrieblich werden die Vorschriften der SUVA befolgt und keine Apparate eingesetzt, die einen Lärmpegel von mehr als 70 Dezibel aufweisen.

1.8 Der Schutz von Fauna und Flora ist auch für die chemische Industrie unbestritten, wobei die bereits erwähnten Maßnahmen mithelfen, auch dieser Forderung gerecht zu werden. Es bedarf dabei noch sehr sorgfältiger Untersuchungen, um endgültig beurteilen zu können, in welchen Fällen die Dezimierung von «Schädlingen», «Krankheiten» und «Unkräutern» mit chemischen Substanzen umweltfeindlich oder umweltfreundlich ist. Die Zielsetzung der Landwirtschaft, für einzelne Kulturpflanzen möglichst günstige Bedingungen zu schaffen, führte zu einem Weltbedarf an Pflanzenschutzmitteln, der sich derzeit auf jährlich etwa 10 Milliarden Franken beläuft. Diese Zielsetzung ist aber auch die Ursache für die heute als problematisch erkannten Mono-

kulturen. Trotzdem werden auch jetzt noch 35% der potentiellen Ernten zerstört. Andererseits würden ohne Einsatz von Pflanzenschutzmitteln z.B. in den USA die Nahrungsmittelproduktion um 25 bis 30% sinken und die Kosten für die Ernährung um 50 bis 100% steigen. Auch die Problematik der Bodendüngung bedarf weiterer Grundlagenforschung. Es muß in jedem Falle sorgfältig abgewogen werden, ob ein Verbot oder eine sinnvolle Verwendung eines Kollektivgiftes zu bevorzugen wäre.

1.9 Die Raumplanung war schon aus wirtschaftlichen Überlegungen immer ein Anliegen der chemischen Industrie, wenn sich auch die Akzente im Laufe der Jahre immer wieder verschoben haben. Ein Gleichgewicht zwischen Siedlungs-, Wirtschafts-, Erholungsraum und Infrastruktur ist für den Menschen in der heutigen Industrie- und Wohlstandsgesellschaft absolut erforderlich, insbesondere auch für das Wohlbefinden aller Mitarbeiter der chemischen Industrie.

2. Probleme der näheren Zukunft

Aus dem sehr komplexen Katalog der Fragen, die auf uns zukommen, greife ich – vielleicht etwas willkürlich – deren zwei heraus, nämlich:

- Aufgaben der chemischen Industrie
- Zusammenarbeit von Industrie und Öffentlichkeit

2.1 Aufgaben der chemischen Industrie. Wie bereits erwähnt, kann das Wachstum der weltweiten Konsumgüterindustrie – abgesehen vom begrenzten Spielraum, den weitere Rationalisierungen noch zu bieten haben – nicht unbeschränkt andauern. Das schließt nicht aus, daß einige umweltgerecht arbeitende Produzenten auch in Zukunft mehr zum Wohlstand beitragen können als andere und daher – zum mindesten noch während längerer Zeit – erfolgreich wachsen können. Für die schweizerische chemische Industrie ist es daher heute noch wichtiger als in der Vergangenheit, Produkte zu entwickeln und herzustellen, die in der Zukunft einem wirklichen Bedürfnis entsprechen. Dies ist natürlich oft leichter gesagt als realisiert und bedarf guter Kenntnisse und auch eines gewissen Fingerspitzengefühls.

Innerhalb der einzelnen chemischen Firmen werden die Sachgebiete Abwasser, Lufthygiene, Beseitigung von Abfällen und Lärm intensiv weiterbearbeitet. Die Zielsetzungen werden entsprechend dem Stand der Technik verfeinert. Da nicht alle erwünschten Maßnahmen gleichzeitig realisiert werden können, ist eine sorgfältige, zeitlich gestaffelte Planung notwendig. Neben dem Bau von Reinigungsanlagen muß versucht werden, durch ständige Verfahrensverbesserung zu erreichen, daß Verunreinigungen schon gar nicht erst entstehen. Konkret werden z.B. in Basel die Probleme der Aufarbeitung von Abfallschwefelsäure, der Entfärbung von farbigen Abwässern, der Eindampfung und Verbrennung von hochbelasteten

Kommissionen	Arbeitsgruppen	Vereine, Verbände
Gewässerschutzkommission BS	Versuchs-ARA am Gießliweg	BWL-Gruppe der SGCI
Lufthygienekommission BS/BL	Luftüberwachung	CEFIC, Umwelteinflüsse
Verwaltungsrat ARA-Elsaß	Verbrennung von Chemiemüll	Technologische Zusammenarbeit EWG/EFTA
Technische Kommission ARA-Haltingen	Tankbaurichtlinien für Chemikalien	Schweizerische Vereinigung für Gewässerschutz und Lufthygiene
Kommission für ARA Kanton BL	Verrechnung von Kosten	Schweizerische Gesellschaft für Umweltschutz
Kommission für Kehrrichtbeseitigung BL	Kanalisationssysteme	Verein zur Förderung der Wasser- und Lufthygiene, Tankinspektorat
Detergentienkommission	Geordnete Deponie Bonfol/Geroldsheim	
	Aufarbeitung der Schwefelsäure	
	Prüfung und Klassierung von Chemikalien	

Abb. 7. Aufgaben der BLW-Gruppe der Basler Chemie

Abwässern bearbeitet. Die bereits erwähnte Entwicklung von umweltkonformen Produkten wird zweifelsohne eine Daueraufgabe darstellen, weil nicht alle Probleme gleichzeitig gelöst werden können und weil ständig neue Forderungen der Marktverhältnisse und des Umweltschutzes zusätzlich auf uns zukommen werden.

Besondere Bedeutung kommt außerdem folgenden Tätigkeiten zu:

2.1.1 Propagierung des Gedankens des Umweltschutzes im Betrieb durch Vorträge, persönliche Kontakte, offene Besprechung von Betriebsunfällen, Beratung, Bulletins, Richtlinien und Weisungen. Es muß auf allen Stufen der Hierarchie die Betriebsblindheit bekämpft und den Mitarbeitern die Augen für mögliche Maßnahmen geöffnet werden, trotz Unannehmlichkeiten und zusätzlicher Arbeit.

2.1.2 Überwachung der Maßnahmen und Messung der Emissionen durch Kontrolle der Abwässer, Überwachung der Abluft und Lärmmessungen. Dies stellt, wie Herr Dr. WILLY G. STOLL in seinem bereits erwähnten Referat ausführte, hohe Anforderungen an die Probenahmen und die Analytik. Die Entwicklung von Spezialapparaturen zur Identifizierung von Mikroverunreinigungen hat große Fortschritte gemacht, sie muß aber noch intensiv verfeinert werden. Die Proben müssen einige Zeit aufbewahrt werden, um bei akuten Verschmutzungen, die von anderen Stellen zuerst entdeckt werden, zur Verfügung zu stehen.

2.1.3 Erfassung der Kosten für den Umweltschutz und Beurteilung, welche Anlagen und Aufwendungen im Sinne der freien Marktwirtschaft einzelnen Produkten angelastet werden können (Verursacherprinzip).

2.2 Die Zusammenarbeit von Industrie und Öffentlichkeit muß intensiviert werden. Der Umweltschutz ist nicht nur multidisziplinär – beteiligt sind u.a. Biologie, Chemie, Medizin, Physik und Elektronik –, sondern es sind auch viele Stellen der Gesellschaft unmittelbar interessiert: Ämter im Bund, in Kantonen und Gemeinden, Kommissionen, Arbeitsgruppen, Verbände und Vereine.

Die Ämter unterstehen oft verschiedenen Departementen, im Kanton Basel-Stadt z.B. das Amt für Gewässerschutz dem Baudepartement und das Amt für Meteorologie und Lufthygiene dem Sanitätsdepartement, während für Lärmfragen das Polizeidepartement zuständig ist. Durch einfache Dekretierung von Maßnahmen ist dem Umweltschutz nicht gedient. Die Maßnahmen müssen koordiniert und dem Stand der Technik angepaßt sein. Verfassungsrechtliche Grundlage ist der am 6. Juni 1971 vom Schweizer Volk angenommene Umweltschutzartikel. Daneben existieren das Gewässerschutzgesetz, das Arbeitsgesetz und das Giftgesetz, während ein Lufthygienegesetz und ein Lärmgesetz noch bearbeitet werden.

Die Basler Chemiefirmen haben bereits vor einiger Zeit eine BWL (Boden/Wasser/Luft)-Gruppe gebildet (Abb. 7). Ihre Mitglieder arbeiten in zahlreichen gemischten Kommissionen, nationalen und internationalen Organisationen, Verbänden und Vereinen aktiv mit. Die BWL-Gruppe macht auch Vorschläge für Verordnungen, sie betreibt eine Versuchsabwasserreinigungsanlage und unterstützt das Inspektorat des Vereins zur Förderung von Wasser und Lufthygiene.

Die Zusammenarbeit mit den Kantonen Basel-Stadt, Basel-Landschaft und Aargau und ihrer Ämter ist recht fruchtbar; die Kantone wie auch die Industrie haben daraus großen Nutzen gezogen. Diese Zusammenarbeit umfaßt – wie bereits erwähnt – auch die gemeinsame Erstellung und den gemeinsamen Betrieb von Reinigungsanlagen. Dabei kann gerade die Industrie mit ihren technischen Kenntnissen – die der Staat oft nicht besitzt – zu zweckmäßigen und raschen Realisierungen wesentlich beitragen. Gemeinschaftsanlagen sind außerdem bezüglich Personalbedarf und Infrastruktur rationeller. Eine gerechte Kostenaufteilung ist heute ohne weiteres möglich. Im Rahmen der Orts-, Regional- und Landesplanung drängt sich die gemeinsame Ausarbeitung von Lastenplänen für den Gewässerschutz und die Lufthygiene auf Grund von einwandfreien wissenschaftlichen Erkenntnissen auf. Neue Siedlungen und weitere Fabrikationsbetriebe dürften nur noch an Gewässern

angesiedelt werden, wenn diese die zusätzliche Last noch ertragen oder wenn die bestehenden Reinigungsanlagen durch neuere Technologien verbessert werden können.

Trotz den bisher erreichten, bemerkenswerten Resultaten werden wir in der Schweiz in anderen Dimensionen denken lernen müssen, um Zersplitterungen der Kräfte zielgerichtet zu vermeiden, um Geld und Arbeit zu sparen und weiterhin den Nutzeffekt zu erhöhen. Die chemische Industrie wird ihre Kenntnisse der Öffentlichkeit noch vermehrt zur Verfügung stellen. Dies schließt nicht aus, daß eidgenössische Institute koordiniert die notwendige Grundlagenforschung betreiben und Spezialisten ausbilden. Eine wichtige, aber sehr schwierige Aufgabe ist die Aufstellung von Toleranzgrenzen. In diesem Sinn wäre die Errichtung eines Instituts für Toxikologie an der ETH, das sich mit der Bedeutung und den Eigenschaften von Kollektivgiften zu befassen hätte, zu begrüßen. Dabei gelten auch für die Schweiz die Feststellungen des 2. internationalen Symposiums über «Aspekte der chemischen und toxikologischen Beschaffenheit der Umwelt» in München (Ende Mai 1971), daß

1. nur dann zuverlässige Prioritäten für die Untersuchung spezieller Produkte aufgestellt werden können, wenn Menge, Art und Ort der Anwendung bekannt sind,
2. die toxikologische Bewertung von Umweltchemikalien, nach Aufstellung geeigneter Bewertungsmaßstäbe, besonders vordringlich ist,
3. hinsichtlich der finanziellen Auswirkungen der stofflichen Umweltveränderungen und möglicher Folgekosten Normen festgesetzt werden müssen.

Dabei ist zu berücksichtigen, daß sehr oft die Abklärung eines Problems, statt Antworten zu erteilen, neue Fragen aufwirft. Auch können im tierischen oder menschlichen Körper entstehende und damit artspezifische Metaboliten toxischer als die aus der Umwelt aufgenommenen Produkte sein. Diese Problematik erschwert auch die Erarbeitung von Entscheidungsgrundlagen auf dem Gebiete der Gewerbetoxikologie, die natürlich für die chemische Industrie von großer Bedeutung ist. So konnte nach WM.B.DEICHMANN, PD, erst nach vielen Versuchen gezeigt werden, daß sich z.B. im Falle des Benzidins, das beim Menschen Blasenkrebs verursacht, weibliche Spaniels analog verhalten, während bei anderen Hunden, Mäusen, Ratten, Meerschweinchen und Kanin-

chen keine Carcinome entstehen. CIBA-GEIGY, SANDOZ und ausländische Industrien haben übrigens die Herstellung von Benzidin-Farbstoffen unverzüglich eingestellt, sobald bekannt wurde, daß auch in geschlossenen Apparaturen keine absolut sichere Fabrikation garantiert werden kann.

Oft genügt eine Zusammenarbeit von Industrie und Staat nicht, da viele Probleme internationaler Natur sind und zwischenstaatliche Vereinbarungen notwendig machen. Im Juni 1972 findet in Stockholm eine von den Vereinigten Nationen organisierte Umweltkonferenz statt, die die notwendigen Grundlagen ausarbeiten soll. Andere Aufgaben, welche uns gestellt sind, können Größenordnungen annehmen, welche Doppelspurigkeiten innerhalb von ganzen Regionen verbieten. Dies betrifft z.B. die Erkenntnisse über Gewässerschutz in den Rheinanaliegerstaaten oder die Reinhaltung der Luft, welche je nach meteorologischen Verhältnissen in verschiedenste Richtungen strömt. Für eine solche Zusammenarbeit ist es wesentlich, daß das gemeinsame Vertrauen dadurch aufgebaut wird, daß jeder Partner Know-how zur Verfügung stellen kann, wie das international zwischen chemischen Firmen bereits üblich ist. Ob allerdings gerade die Schweiz prädestiniert sein wird, beim Aufbau von ökologischen Wissenschaften eine zentrale Stellung einzunehmen – wie dies schon vorgeschlagen wurde –, bedarf sicher noch genauer Abklärungen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Umwelt nicht mit Schlagworten, sondern nur durch fundierte wissenschaftliche Arbeiten, sachliche Orientierung und aktive Mitarbeit eines jeden einzelnen verbessert werden kann. Es sei bei dieser Gelegenheit auch an ein Zitat von JOHN F. KENNEDY erinnert: «Frage nicht, was der Staat für Dich tun kann, sondern frage Dich, was Du für den Staat tun kannst.» Dies braucht Zeit und auch Geduld, was aber kein Vorwand sein darf, um überhaupt nichts zu unternehmen. Mit gegenseitigem Vertrauen von Industrie und Öffentlichkeit werden wir die sich uns stellenden Aufgaben wie bisher herzhafte anpacken und damit aus innerem Verantwortungsgefühl den künftigen Generationen eine lebenswerte Existenz sicherstellen. Wir sind uns dabei bewußt, daß die Entscheidungsfreiheit des einzelnen nur dann in größerem Umfang erhalten werden kann, wenn wir auf Grund unserer Erkenntnisse (Forschung) und unserer Informationen (Erziehung) freiwillig und über die Gesetzgebung hinaus die geeigneten Maßnahmen ergreifen.

Luftreinhaltung in der chemischen Industrie – ein Teilproblem des Umweltschutzes*

Von PD Dr. B. BÖHLEN

Vizedirektor, Eidgenössisches Amt für Umweltschutz, Bern

1. Einleitung

Die «Reinhaltung der Luft» stellt zweifellos eine der dringendsten und wichtigsten Aufgaben des Umweltschutzes dar. Gegen schädliche Stoffe in der Atmosphäre ist der Mensch weitgehend hilflos.

Eine Überbelastung der Atmosphäre durch luftfremde Stoffe muß deshalb durch eine Emissionsverminderung mittels gezielter Maßnahmen verhindert werden. Es ist bekannt, daß diese Maßnahmen teilweise recht kostspielig sind und daß sie nicht zuletzt deshalb bisher nur zögernd und wenig dynamisch zur Anwendung gelangt sind.

In den einzelnen Ländern bestehen zudem erhebliche Unterschiede in der Strategie der Luftreinhaltung, was die Durchsetzung von Maßnahmen, auf freiwilliger und auf erzwungener Basis, keineswegs erleichtert.

Mit den nachfolgenden Ausführungen sollen in einem ersten Teil vorerst ein Überblick über die Problematik der Erfassung und Bewertung der Luftverschmutzung gegeben und dann einige wichtige Konzepte für die Durchführung von Maßnahmen zur Reinhaltung der Luft besprochen werden. Diese allgemeinen Gesichtspunkte befassen sich nicht speziell mit den Emissionen der chemischen Industrie, sind aber grundsätzlich für alle Emittenten von Bedeutung.

In einem zweiten Teil soll schließlich auf die eigentlichen technologischen Maßnahmen eingetreten und aufgezeigt werden, wo die wesentlichen Schwierigkeiten der Luftreinhaltungstechnik im Bereich der chemischen Industrie liegen.

2. Quellen der Luftverunreinigung und deren Bewertung

Als Luftverunreinigungen gelten üblicherweise feste, flüssige und gasförmige Stoffe, die die natürliche Zusammensetzung der Atmosphäre ändern. Im Zusammenhang mit den Aufgaben des Immissionsschutzes werden normalerweise Quellen von Luftverunreinigungen in Betracht gezogen, die künstlicher Art sind, also Industrie- und Gewerbeanlagen, Fahrzeuge und Heizungsaggregate. Zur Vereinfachung der Diskussion um die Quellen der Luftverunreinigung sind bestimmte Kategorien von Quellengruppen eingeführt worden, die in sich nach der Art der Emissionen und des emittierenden Prozesses abgegrenzt sind.

Diese Quellengruppen sind Industrie und Gewerbe, Verkehr und die thermische Energieerzeugung.

2.1. Globaldarstellung

In den vergangenen Jahren sind verschiedentlich Schätzungen und Berechnungen über den Beitrag dieser Quellengruppen zur gesamten Luftverschmutzung angestellt worden. Eine entsprechende Untersuchung für Westeuropa hat beispielsweise ergeben, daß der mengenmäßige Anteil der durch den Verkehr erzeugten Emissionen 55%, derjenige der thermischen Energieerzeugung 28% und derjenige der Industrie 17% der Gesamtemissionen beträgt.

Der Aussagewert einer derartigen Globaldarstellung ist allerdings begrenzt, weil diese keine Angaben über die Schädlichkeit emittierter Luftfremdstoffe enthält und nur unklare Beziehungen zum Immissionsrisiko bestehen. Jedenfalls sind solche Werte mit aller Vorsicht als Grundlage für die Erstellung von Prioritätenordnungen oder gar für die Bewertung von Einzelemitenten zu verwenden.

Es wird dies sofort ersichtlich, wenn in Betracht gezogen wird, daß Luftfremdstoffe sehr unterschiedliche Schädwirkungen aufweisen. Beispielsweise bestehen in den USA u. a. Immissionsgrenzwerte für Staub und Beryllium. Demzufolge darf über ein Meßintervall von 24 Stunden der mittlere Staubgehalt einen Wert von $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$, der mittlere Berylliumgehalt der Luft einen solchen von $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nicht übersteigen. Es kommt in diesen Grenzwerten zum Ausdruck, daß trotz dem verschwindend geringen Emissionsanteil des Berylliums in jeder Globaldarstellung lokal und regional trotzdem erhebliche Immissionsrisiken bestehen können.

Diese Tatsache ist speziell bei der Bewertung der Quellengruppe Industrie, insbesondere der chemischen Industrie, zu berücksichtigen. Wegen der Vielzahl der Emissionskomponenten und deren Menge sowie wegen des durch rasche technologische Entwicklungen bedingten Wandels der Emissionen werden sich von dieser Seite her auch in Zukunft ständig neue und schwierig zu beurteilende Immissionssituationen ergeben.

2.2. Emissionskataster

Wesentlich aussagekräftiger sind flächenbezogene Emissionskataster, die eine lokale und regionale Differenzierung nach Emittenten und emittierten Stoffen gestatten. In den USA gehört das Emissionskataster zu den anerkannten Mitteln der Luftreinhalteprogramme. Emissionskataster geben einen Überblick über die geographische Verteilung der Emissionsquellen und der Häufigkeit von emittierten Stoffen. Ihr Hauptwert ist vor allem

* Vorgetragen an der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 5. Februar 1972 in Attisholz.

darin zu sehen, daß sie längerfristig für die Erfolgsbewertung von Maßnahmen außerordentlich nützlich sind und eine wertvolle Grundlage für Planungsentscheidungen bilden.

Die Erstellung von Emissionskatastern erfolgt in den USA bisher vorwiegend mit sogenannten Emissionsfaktoren. Diese erlauben die Berechnung von mittleren spezifischen Emissionswerten für einzelne Emittentengruppen ohne Berücksichtigung von Einzelsituationen. In der Bundesrepublik Deutschland neigt man eher zur Quellenanalyse. Diese Methode erfordert Erhebungen an jeder Einzelanlage, zumindest bei Emissionen im industriellen Bereich.

Der Aussagewert derartiger Erhebungen läßt sich an folgenden Beispielen aufzeigen:

Bei der Erstellung eines Emissionskatasters in der BRD wurden in einem Industriegebiet von 5 km² Ausdehnung etwa 80 verschiedene industrielle Luftfremdstoffe ermittelt. Die Erhebung lieferte eine jährliche Emissionsmenge von 20 000 t, wovon 19 000 t gasförmige und 1000 t staubförmige Komponenten. Die gasförmigen Emissionen setzten sich zu 40% aus Schwefeldioxid und zu 48% aus organischen Gasen und Dämpfen zusammen.

Bei der Untersuchung eines Industriegebietes mit vorwiegend chemischen und petrochemischen Betrieben wurde nach DREYHAUPT¹ weiter festgestellt, daß 80% der gasförmigen industriellen Emissionen aus definierten Quellen, 20% dagegen aus diffusen, d. h. unkontrollierten Quellen, wie Fenstern, Flanschen, Ventilen usw., abgegeben werden. DANIELSON² weist darauf hin, daß in Erdölraffinerien Pumpen und Ventile einen erheblichen Beitrag zur Luftverschmutzung zufolge von Leckverlusten liefern.

Aufgrund einer repräsentativen Untersuchung an 473 von 2786 Pumpen einer Erdölraffinerie konnte gezeigt werden, daß die Leckverluste im Mittel etwa 2 kg Kohlenwasserstoffe pro Tag und Pumpe betragen oder täglich 5,5 t in der gesamten Raffinerieanlage.

Diese Beispiele dürften mit aller Deutlichkeit den Wert von Erhebungen zur Erstellung von Emissionskatastern aufzeigen.

2.3. Immissionsbelastung

Von unmittelbarer Aussagekraft hinsichtlich der in einem bestimmten Gebiet vorhandenen Immissionsrisiken wäre indessen eine kartographische Darstellung der Immissionen selbst. Da hierzu ein umfangreiches Meßnetz benötigt wird, dürfte diese Methode zur Bewertung der Luftverschmutzung vorderhand allerdings nur in Ballungsgebieten oder im Bereich von Großemittenten in Betracht fallen. Es sei darauf hingewiesen, daß verschiedene ausländische Städte derartige Meßnetze besitzen, wobei aber zumeist nur Schwefeldioxid oder allenfalls Kohlenmonoxid und Staub als Leitkomponenten der Luftverschmutzung gemessen werden.

Ein derartiges Meßnetz erfüllt seinen Zweck aber zweifellos nur dann, wenn es die gefährlichen Luftfremdstoffe

erfaßt. Es ist durchaus nicht erwiesen, daß den drei erwähnten Komponenten diese Eigenschaft überall und zu jeder Zeit zukommt.

In diesem Zusammenhang darf festgestellt werden, daß Meßnetze von großer Wichtigkeit sind. Von ähnlicher Wichtigkeit ist aber die Zuverlässigkeit hinsichtlich meßtechnischer Belange. Diese letzte Forderung ist leider nicht immer erfüllt. Es muß in vermehrtem Maße eingesehen werden, daß die meßtechnische Erfassung von Stoffen im Spurenbereich ein sehr anspruchsvolles Metier darstellt.

3. Auswirkungen von Luftverunreinigungen und Immissionsgrenzwerte

Die Messung und Überwachung der Luftqualität beinhaltet als eine Teilaufgabe die Feststellung von Immissionsrisiken. Immissionsgrenzwerte dienen dabei als Vergleichsbasis. Die Frage der Immissionsgrenzwerte ist eine der schwierigsten der Luftreinhaltung überhaupt. Dies äußert sich nicht zuletzt darin, daß derartige Grenzwerte international erheblich voneinander abweichen, und zwar nicht nur wertmäßig, sondern auch hinsichtlich der Definition.

Nach den Richtlinien des Vereins Deutscher Ingenieure (VDI) stellen maximale Immissions-Konzentrationen (MIK-Werte) diejenigen Konzentrationen an luftverunreinigenden Stoffen in bodennahen Schichten der Atmosphäre dar, die nach den derzeitigen Erfahrungen im allgemeinen für Mensch, Tier und Pflanze bei Einwirkung von bestimmter Dauer oder Häufigkeit als unbedenklich gelten können.

Aus meßtechnischen Gründen und um die naturgemäßen Konzentrationsschwankungen in der freien Atmosphäre auszugleichen, werden die Durchschnittswerte für bestimmte Zeitintervalle festgelegt. Kurzzeitwerte dienen meist der Beurteilung hinsichtlich akuter Einwirkungen, Langzeitwerte aber hinsichtlich chronischer Wirkungen.

Trotzdem in den letzten Jahren sehr intensive Forschungsarbeiten über den Zusammenhang zwischen der Immissionsbelastung und der Wirkung auf Mensch, Tier und Pflanze durchgeführt worden sind, ist das Wissen in diesem entscheidenden Punkt mehr als nur dürftig. Die Sachlage wird vor allem dadurch erschwert, daß

- Auswirkungen oft erst lange Zeit nach der schädlichen Einwirkung auftreten und damit eine Korrelation zwischen Ursache und Wirkung nur schwierig herzustellen ist;
- nicht nur die in die Atmosphäre emittierten primären Luftfremdstoffe Auswirkungen zeitigen, sondern auch die in der Atmosphäre durch chemische Reaktion entstandenen sekundären Luftfremdstoffe;
- die gleichzeitige Einwirkung verschiedener Luftfremdstoffe in qualitativer und quantitativer Hinsicht andere Auswirkungen zeitigen, als dies aufgrund der reinen Komponenten zu erwarten wäre.

Die Aufnahme von Schadstoffen in den Organismus in Mengen, die im Bereich der Wirkungsgrenze liegen, führt in der Mehrzahl der Fälle zu nur sehr unbestimmten Symptomen, die im Einzelfall sehr schwierig zu objektivieren sind. Verschiedene Wissenschaftler sind der Ansicht, daß biologisch begründete Immissionsgrenzwerte sich mit den Mitteln der Epidemiologie kaum festlegen lassen.

Es mag dies zeigen, daß die Wissenschaftler, die sich mit diesen Fragen beschäftigen, eine außerordentlich große Verantwortung bei der Festlegung derartiger Grenzwerte tragen, müssen letztere doch u. U. als Basis für schwerwiegende Entscheidungen im Rahmen von Luftreinhalteprogrammen dienen.

Allgemein zeigt sich, daß für die Zukunft zufolge neuer Erkenntnisse eine Korrektur bestehender Grenzwerte nötig sein könnte, und zwar vorwiegend nach niedrigeren Werten hin. Mit dazu beitragen dürften z. B. die für die allgemeine Ökologie wichtigen Feststellungen, daß Luftfremdstoffe über Landesgrenzen hinaus transportiert werden und sogar in weiter Entfernung vom Emissionsort Auswirkungen zeitigen. So wurde in den letzten fünf Jahren in fünfzehn Flüssen Schwedens eine stetige Absenkung des pH-Wertes des Wassers beobachtet, mehrheitlich um 0,1 bis 0,4 Einheiten. Dieser Effekt wird auf die Verfrachtung von Schwefeldioxid aus England und Deutschland zurückgeführt.

4. Konzepte für die Durchführung von Maßnahmen zur Reinhaltung der Luft

Die gemeinsame Zielsetzung aller Maßnahmen zur Luftreinhaltung besteht darin, den Menschen und seine natürliche Umwelt vor Einwirkungen durch Luftfremdstoffe zu schützen.

Zahlreiche technische Einrichtungen und Verfahren gestatten es heute, eine Vielzahl von Teilproblemen zu lösen. Bei fortgesetztem Wirtschaftswachstum werden diese Einzelmaßnahmen wohl kaum genügen. Vielmehr wird es nötig sein, im Rahmen eines Gesamtkonzeptes die wissenschaftlichen, technischen und planerischen Maßnahmen koordiniert zusammenzufassen.

4.1. Allgemeine Konzepte

In den einzelnen Ländern bestehen heute unterschiedliche Auffassungen darüber, mit welchen Mitteln die Reinhaltung der Luft am wirkungsvollsten betrieben werden kann. Verhandlungsgegenstand einiger internationaler Organisationen ist immer wieder die Angleichung dieser Auffassungen.

Grob können zwei Grundkonzepte unterschieden werden, nämlich

- das Konzept der Anwendung optimaler Technologien (*the best practical mean*);
- das Konzept der Einhaltung einer bestimmten Luftqualität bzw. von Immissionsgrenzwerten.

Das erstere Konzept wird vor allem in England praktiziert. Es verfolgt das Ziel, eine Luftverunreinigung so weit zu verhindern, wie nach dem Stand der Technik und der wirtschaftlichen Tragbarkeit möglich ist; Immissionsgrenzwerte werden überhaupt nicht in Betracht gezogen. Die Befürworter sind der Ansicht, daß der Grundsatz, die Luft so rein als möglich zu halten, mit diesem Konzept am ehesten erfüllt werden kann.

Die Gegner befürchten, daß die Anwendung optimaler Technologien keine Garantie dafür gibt, daß die Luftverschmutzung nicht trotzdem Ausmaße erreicht, die für den Menschen und seine natürliche Umwelt Schadenfolgen nach sich ziehen.

Das zweite Konzept setzt voraus, daß Grenzwerte für die Immissionskonzentration festgesetzt werden. Zweifellos ist dieses Konzept das logischere, ermöglicht es doch, die Luftverunreinigung auf einem Maß zu halten, das entsprechend dem jeweiligen Stand der Erkenntnisse als risikolos oder zumindest risikoarm angesehen wird.

Die Bedeutung dieser beiden Konzepte läßt sich mit einem einfachen Schema (Abb. 1) darstellen.

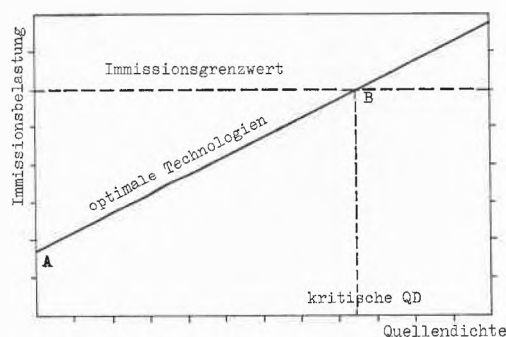


Abb. 1. Maßnahmen zur Luftreinhaltung und Immissionsbelastung

Im Schema sind die Immissionsbelastung, d. h. der Grad der Luftverschmutzung, als Ordinate und die Quellendichte, als Abszisse einander gegenübergestellt. Die Linie A–B liefert den Zusammenhang zwischen Quellendichte und Immissionsbelastung bei Anwendung der optimalen Technologien; es zeigt sich sofort eine wesentliche Eigenschaft dieses Konzeptes. Bei geringer Quellendichte garantiert es eine unterhalb des Immissionsgrenzwertes liegende Belastung. Oberhalb einer kritischen Quellendichte QD_{krit} ist die Einhaltung der Toleranzgrenze dagegen nicht mehr gewährleistet.

Das zweite Konzept basiert auf einem Immissionsgrenzwert. Solange dieser nicht überschritten ist, sind keine speziellen Maßnahmen erforderlich. Das bedeutet, daß unabhängig von der Quellendichte eine konstante Verunreinigung der Atmosphäre toleriert werden muß.

¹ J. DREYHAUPT, *Luftreinhaltung als Faktor der Stadt- und Regionalplanung*, Verlag TUV, Rheinland GmbH, 1971.

² J. A. DANIELSON, *Air Pollution Engineering Manual*, U.S. Department of Health, Education and Welfare, 1967.

Der Vorteil des Konzeptes der Anwendung optimaler Technologien besteht offensichtlich darin, daß es eine Verminderung der Luftverschmutzung gestattet, obwohl deren Auswirkungen nur vage bekannt sind. Andererseits zeigen sich zusätzlich zu der bereits erwähnten Nichtgewährleistung einer ausreichenden Luftqualität Nachteile. Das Anwachsen der Quellendichte setzt voraus, daß sich die optimalen Technologien entsprechend verbessern, andernfalls eine Verschlechterung der Luftqualität die Folge wäre. Ein weiterer Nachteil ist zweifellos auch die im Begriff «optimale Technologie» enthaltene unbestimmte Zielsetzung. Eine Analyse der Verfahrensentwicklungen auf dem Gebiet der Abgasreinigung im allgemeinen, der Abgasentstaubung im speziellen führt zum Befund, daß in den letzten zwanzig bis dreißig Jahren kaum nennenswerte Fortschritte erzielt worden sind bzw. die diesbezüglichen optimalen Technologien über Jahrzehnte dieselben geblieben sind.

Aber auch das Konzept der Einhaltung einer bestimmten Luftqualität ist nicht ohne Mängel; einerseits sind die Toleranzwerte an sich unsicher, und es ist, wie bereits erwähnt, zu erwarten, daß sie sich künftig aufgrund neuer Erkenntnisse eher in Richtung niedrigerer Werte bewegen werden. Weiter läßt sich das Konzept nur dann handhaben, wenn mittels eines umfangreichen Meßnetzes die Luftqualität ständig überwacht werden kann, was einen nicht zu unterschätzenden Aufwand nach sich ziehen würde.

Es läßt sich aber auch eine Alternativlösung in Betracht ziehen, die die Vorteile der beiden Konzepte in sich vereinigt. Diese würde darin bestehen,

- bei Neuanlagen konsequent optimale Technologien zu verlangen;
- für alte Anlagen ein Sanierungsprogramm einzuleiten;
- in Ballungsgebieten mit hoher Quellendichte eine Verbesserung der Luftqualität nach dem Konzept der Luftüberwachung anzustreben.

4.2. Grundsätze der Eidgenössischen Kommission für Lufthygiene

Interessant sind in diesem Zusammenhang die von der Eidgenössischen Kommission für Lufthygiene 1970 aufgestellten Grundsätze zur Beurteilung lufthygienischer Probleme.

Ein erster Grundsatz besagt, daß die Luft so rein als möglich zu halten ist und daß sich der bestehende Zustand nicht weiter verschlechtern darf.

Dieser Grundsatz entspricht dem Konzept der Luftüberwachung mit variablen Immissionsgrenzwerten. Letztere leiten sich ab von der derzeitigen lokalen und regionalen Luftqualität.

Eine Erfüllung dieses Grundsatzes ist nur dann möglich, wenn verbesserte Technologien jede Zunahme der Quellendichte und der Belastung ausgleichen.

Ein zweiter Grundsatz besagt, daß der Ausstoß von luftfremden Stoffen in die Atmosphäre wenn immer möglich vermindert wird.

Es bedeutet dies nichts anderes als die konsequente Anwendung optimaler Technologien. Ob eine Maßnahme technisch möglich und wirtschaftlich tragbar ist, kann anhand von Vergleichen mit Fällen ähnlicher Art beurteilt werden. Eine Maßnahme, die sich unter ähnlichen Verhältnissen in andern Betrieben als durchführbar erwiesen hat, wird im allgemeinen als technisch möglich und wirtschaftlich tragbar betrachtet werden können.

Diese Grundsätze sind mittel- und langfristig zu sehen. Es ist klar, daß jede neue Quelle in einem bestimmten Gebiet eine zusätzliche Immissionsbelastung bringt, daß andererseits verbesserte Technologien nicht sofort für bereits bestehende Emittenten zur Verfügung stehen und daß deshalb kurzfristig eine lokale Zunahme der Luftverschmutzung nicht zu verhindern ist. Auf das Problem der Schwefeldioxid-Emission angewendet, ermöglichen die Grundsätze gewisse Aussagen bezüglich der künftigen Anforderungen. Schwefeldioxid entstammt vorwiegend der Verbrennung fossiler Brennstoffe. Eine Verminderung der Schwefeldioxidemission kann vorläufig nur auf dem Weg der Verwendung schwefelarmer Brennstoffe angestrebt werden. Die Verfahren zur Rauchgas-Entschwefelung kommen entsprechend dem Stand der derzeitigen Erkenntnisse vorderhand nur für Großanlagen mit Leistungen von einigen 100 Megawatt in Frage.

Hinsichtlich des künftigen Verbrauchs an Brennstoffen sind für die Schweiz Prognosen aufgestellt worden (Tabelle 1).

Tabelle 1. Verbrauch von Brennstoffen in der Schweiz

	Millionen t pro Jahr		1980
	1960	1970	
Heizöl «Extraleicht»	0,997	5,843	10,000
Heizöl «Mittel»	0,284	0,381	0,250
Heizöl «Schwer»	0,398	1,872	3,000
Kohle	2,710	1,027	0,200

Demzufolge ist für das Jahr 1980 ein Verbrauch von Heizöl «Extraleicht» von 10 Millionen t, für Heizöl «Schwer» von 3 Millionen t zu rechnen.

Aufgrund des mittleren Schwefelgehaltes von Heizölen und Kohle ist es möglich, für die Jahre 1960 und 1970 die Gesamtemission an Schwefeldioxid aus Feuerungsanlagen abzuschätzen.

Es zeigt sich, daß die Schwefeldioxidemission zwischen 1960 und 1970 gesamtschweizerisch erheblich angewachsen ist.

Wird der Grundsatz angewendet, wonach die Luftverschmutzung in der Schweiz nicht mehr zunehmen darf, so ergibt sich aufgrund der Prognosen für den Brennstoffverbrauch im Jahre 1980 der Befund, daß bis dahin der Schwefelgehalt der Heizöle um etwa 25% gesenkt

werden sollte. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß in Ballungsgebieten die Immissionsbelastung mit zunehmender Quelledichte ansteigt, ist aber eine zusätzliche weitergehende Senkung des Schwefelgehaltes zu verlangen.

In den vom Departement des Innern kürzlich erlassenen Richtlinien über die «Auswurfbegrenzung bei Haus- und Industrieheizungen» werden maximal zulässige Schwefelgehalte von 0,5 Gew.-% für Heizöl «Extra-leicht» und 2,0 Gew.-% für Heizöl «Mittel» und «Schwer» verlangt.

Bis 1974 sollen diese Werte auf 0,3 bzw. 1,5 Gew.-% gesenkt werden. Es bedeutet dies nichts anderes, als daß eine Verbesserung der derzeitigen optimalen Technologie zur Entschwefelung von flüssigen Brennstoffen stattfinden muß.

5. Maßnahmen zur Luftreinhaltung in der chemischen Industrie

5.1. Allgemeine Gesichtspunkte

Die chemische Industrie in der Schweiz umfaßt im wesentlichen die Herstellung von Farbstoffen, pharmazeutischen Produkten, landwirtschaftlichen Hilfsstoffen (Dünger, Schädlingsbekämpfungsmitteln), Kunststoffen, Lacken und Leimen, Sprengstoffen, Waschmitteln, Kosmetika und Riechstoffen sowie einer Anzahl von Produkten, die auf elektrochemischen Wegen hergestellt werden. Das breite Spektrum an Rohstoffen, Zwischen- und Fertigprodukten sowie die Vielzahl der Produktions- und Verarbeitungsverfahren bedingt eine sehr große Mannigfaltigkeit von Emissionsproblemen.

Die emittierten Stoffe sind Gase, Dämpfe, üble Gerüche, Stäube, Rauch und Aerosole und ergeben entsprechend einen zahlenmäßig umfangreichen Katalog an luftfremden Stoffen.

Die Maßnahmen zur Emissionsbekämpfung in der chemischen Industrie müssen aus dieser Sicht naturgemäß denjenigen anderer Industriezweige entsprechen. Die Anstrengungen zur Luftreinhaltung können in dreierlei Richtung gehen, nämlich

- das Auftreten und das Entweichen störender Abgaskomponenten bereits im Lauf der Fabrikation, d. h. am Ort der Entstehung, weitmöglichst zu verhindern;
- die Abgase mittels geeigneter Verfahren zu reinigen;
- die Abgase durch den Ausstoß über hohe Kamine so weit zu verdünnen, daß keine wesentliche Verunreinigung der bodennahen Luftschichten zu befürchten ist.

Die letztere Methode stellt in jedem Fall nur eine Notlösung dar. Die Verfrachtung von Schwefeldioxid aus West- und Mitteleuropa nach Skandinavien zeigt dies eindrucklich.

Maßnahmen am Ort der Entstehung von Luftfremdstoffen können sein:

- Wahl des optimalsten Verfahrens;
- Änderung oder Verbesserung eines gegebenen Verfahrens;
- Auswahl besser geeigneter Rohstoffe, um Art und Menge der Abgaskomponenten günstig zu beeinflussen.

So ist bekannt, daß bei der Zellstoffherstellung das Sulfitverfahren in abgastechnischer Hinsicht dem Kraftverfahren überlegen ist; bei letzterem bereiten Geruchsemissionen erhebliche Schwierigkeiten. Die Auswahl des geeignetsten Verfahrens zur Herstellung eines bestimmten neuen Produktes bedingt natürlich, daß mehrere gangbare Wege zur Verfügung stehen. Es bedingt aber auch, daß die gesamten Maßnahmen zur Beseitigung von gasförmigen, flüssigen und festen Abfallstoffen als integrierender Teil der Verfahren behandelt werden. Diese Betrachtung ist im Begriff, sich mehr und mehr durchzusetzen; leider fehlen derzeit weitreichende Erfahrungen.

Ein Beispiel für die Verbesserung einer abgastechnischen Situation ist das Schwefelsäure-Doppelkontaktverfahren. Das ursprüngliche Kontaktverfahren arbeitete ohne Zwischenabsorption des Schwefeltrioxids mit Umsätzen von z. B. 97,5%. Das Doppelkontaktverfahren arbeitet mit einer Zwischenabsorption des Schwefeltrioxids nach etwa 90prozentigem Umsatz und liefert einen Gesamtumsatz von etwa 99,5%.

Durch eine sinnvolle Anwendung verfahrenstechnischer und physikalisch-chemischer Grundlagen ist es dabei gelungen, bei gegebener Produktionsmenge die Schwefeldioxidemission auf $\frac{1}{5}$ zu vermindern.

Dieses spezielle Beispiel hat aber auch gezeigt, daß Entwicklungen zur Verbesserung des Standes der Technik auf dem Sektor des Umweltschutzes oft vorerst eines äußeren Zwanges bedürfen.

Eine weitere Alternativlösung von Problemen der Luftreinhaltung stellt die eigentliche Abgasreinigung dar.

Für die Abscheidung von Stäuben und Aerosolen bieten sich mechanische Abscheider, Elektrofilter, Gewebefilter und Naßwäscher an. Gasförmige Stoffe können mittels Absorption, Adsorption, thermischer oder katalytischer Verbrennung aus Abgasen abgetrennt werden.

Die meisten Abgase enthalten bekannte Verunreinigungen, die entweder absorbiert, adsorbiert, oxydiert, reduziert oder mechanisch abgetrennt werden können.

Grundsätzlich kann jede Gasreinigung beliebig vollständig durchgeführt werden, sofern wirtschaftliche Aspekte außer acht gelassen werden. In der Praxis sind demgegenüber diese wirtschaftlichen Aspekte dafür bestimmend, in welchem Ausmaß eine Gasreinigung durchführbar ist.

Eine Analyse der Entwicklungen auf dem Gebiet der Abgastechnik zeigt leider, daß der Stand der Technik sich in den letzten zwanzig bis dreißig Jahren nicht sehr wesentlich verändert hat, und zwar ganz im Gegensatz zu demjenigen in der Produktionstechnik. Mitverantwort-

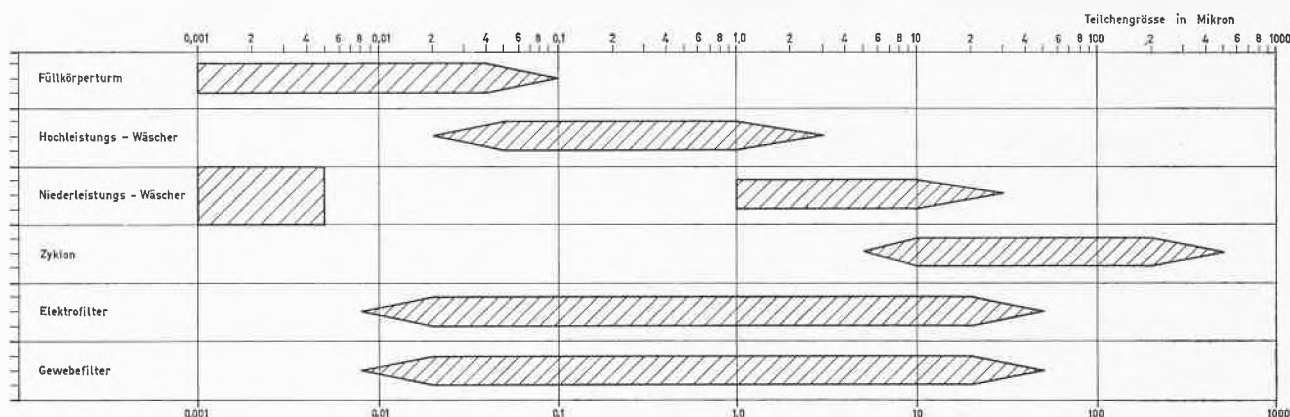


Abb. 2. Anwendungsbereich einiger typischer Gasreinigungsverfahren

lich dafür waren zweifellos unklare Zielsetzungen auf einem ohnehin kostspieligen technischen Gebiet. Es ist zu hoffen, daß sich in den nächsten Jahren diesbezügliche Fortschritte erzielen lassen.

5.2. Einige verfahrenstechnische Gesichtspunkte der Naßabscheidung

Bei der Abgasreinigung sind eine Vielzahl von Faktoren zu berücksichtigen, so die speziellen Charakteristika des Abscheideverfahrens, die physikalischen, chemischen und mechanischen Eigenschaften der abzuscheidenden Stoffe sowie des Transport- und Abscheidemediums.

Für Probleme der Staub- und Gasabscheidung werden vielfach mechanische und absorptive Trennverfahren zur Anwendung gebracht.

Eine Klassierung kann in diesen Fällen hinsichtlich des Zusammenhangs zwischen Wirkungsbereich der Abscheider und Teilchengröße gemäß Abb. 2 vorgenommen werden.

- In Wäschertypen mit geringem Energiebedarf, wie Füllkörperkolonnen und Niederleistungswäscher, wird entsprechend den verfahrenstechnischen Gegebenheiten die Abscheidung durch Diffusionsvorgänge beherrscht. Diese Abscheider eignen sich für die Abtrennung von Teilchen hoher Diffusionsgeschwindigkeit, d. h. für gasförmige Stoffe.
- Hochleistungswäscher mit hohem Energiebedarf, mechanische Abscheider, Elektrofilter und Gewebefilter sind aufgrund mechanischer Prinzipien (Trägheitskräfte, elektrostatische Kräfte) wirksam. Sie eignen sich insbesondere für die Staubabscheidung, wobei der Wirkungsgrad je nach Teilchengröße sehr unterschiedlich ausfällt. Es gilt zu beachten, daß bei Teilchengrößen über $1\text{ }\mu\text{m}$ vorwiegend Trägheitskräfte, bei Teilchengrößen unter $0,1\text{ }\mu\text{m}$ dagegen Diffusionsvorgänge die Abscheidung bestimmen. Es ist dies ein Grund dafür, daß in diesem Teilchengrößenbereich die Abscheidung am schwierigsten ist.

Simultane Abscheidung von Gasen und Aerosolen

Ausgehend von der vorangehenden Klassierung und der Tatsache, daß in der chemischen Industrie sehr häufig Naßabscheider eingesetzt werden, seien einige wesentliche Feststellungen zum Problem der simultanen Abscheidung von Gasen und Aerosolen gemacht.

- Abscheider weisen in den seltensten Fällen zugleich einen hohen Wirkungsgrad für die Gas- und Aerosolabscheidung auf. Für die gleichzeitige Abscheidung der beiden Luftfremdstoffarten ist deshalb zwei- oder mehrstufigen Abscheideverfahren der Vorzug zu geben.
- Die Abkühlung warmer oder heißer Gase in Absorptionssystemen kann zu Kondensationserscheinungen und damit zur Nebelbildung Anlaß geben. Da für die Gasabsorption ausgelegte Abscheider für Aerosole einen beschränkten Wirkungsgrad aufweisen, sind derartige Nebelbildungen weitmöglichst zu verhindern.
- Zufolge der Vielzahl von Abgaskomponenten in chemischen Betrieben besteht immer wieder die Möglichkeit der Bildung von Reaktionsaerosolen, wie z. B. von Ammoniumchlorid aus Ammoniak und Chlorwasserstoff. Da Aerosole jedenfalls schwieriger abscheidbar sind als die gasförmigen Komponenten, ist diesem Problem besondere Aufmerksamkeit zu schenken.

Abscheidung von Aerosolen

Für die Abscheidung von Aerosolen werden in chemischen Betrieben zumeist Hochleistungswäscher eingesetzt.

Nebst andern Fragen müssen dabei vor allem den Eigenschaften des Aerosols sowie der Energiebedarf in Betracht gezogen werden.

- Der Wirkungsgrad wird entscheidend durch die Teilchengrößenverteilung beeinflusst. Es besteht ein Zusammenhang zwischen Energieaufwand und Teilchengröße, gleicher Abscheidegrad vorausgesetzt. Gemäß Tabelle 2 ist für feinere Aerosole eine größere Abscheideenergie aufzuwenden.

Analog kann der Abscheidegrad für ein gegebenes Aerosol im allgemeinen durch Erhöhung der Abscheideenergie verbessert werden.

- In Tabelle 3 sind charakteristische Teilchengrößenzusammensetzungen für drei Kondensationsaerosole zusammengestellt.

Es geht daraus hervor, daß die Anteile im schwer abscheidbaren Größenbereich unter $2\ \mu\text{m}$ ganz erhebliche Unterschiede aufweisen, was bei der Wahl eines Abscheiders von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Tabelle 2. Energieaufwand für die Staubabscheidung

Teilchengröße μm	Energieaufwand $\text{kWh}/1000\ \text{m}^3$
15-40	0,08 bis 0,15
5-15	0,15 bis 0,22
2-5	0,22 bis 0,32
2	0,32 bis 0,65

Tabelle 3. Beispiele von Teilchengrößenverteilungen in Aerosolen

Teilchengröße μm	Fraktionenanteile in Gewichtsprozent		
	Schwefelsäure	Oleum	Phosphorsäure
< 1	—	9	10
1 bis 2	1	42	35
2 bis 3	5	10	8
> 3	94	39	47

Abscheidung von Gas

Gasförmige Luftfremdstoffe lassen sich aus Abgasen mittels Füllkörperkolonnen, Blasentürmen, Wirblern, Strahlwäschern, Venturi-Wäschern, Sprühtürmen usw. abscheiden. Für den Wirkungsgrad maßgebende Kriterien leiten sich aus den verfahrenstechnischen Grundlagen des Stofftransportes ab. Es sei in diesem Zusammenhang auf zwei besondere Punkte hingewiesen:

- Auch bei der Gasabscheidung ist die Abscheideenergie von Bedeutung für den Wirkungsgrad. Entsprechend Abb. 3 besteht nach LUNDE³ ein Zusammenhang zwischen dem Abscheidegrad – als Anzahl Stoffübergangseinheiten N_{OG} angegeben – und der in Wäschertypen umgesetzten Energie.

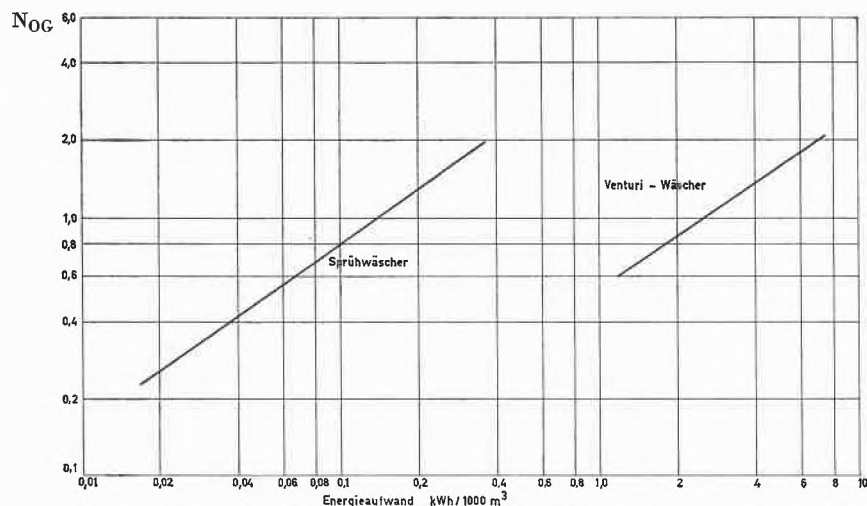
Die einem Wäscher zugeführte Energie erzeugt primär Turbulenz und wird für die Zerteilung des Waschmediums aufgewendet, was eine größere Austauschoberfläche und bessere Durchmischung zur Folge hat. Nach den Gesetzmäßigkeiten der Absorption wird der Absorptionsvorgang durch eine vergrößerte Austauschoberfläche begünstigt.

- Jede Gasabsorption ist zusätzlich zur Austauschoberfläche auch vom treibenden Konzentrationsgefälle abhängig und folgt gewissen Zeitgesetzen. Zwecks Erzielung hoher Wirkungsgrade unter möglichst geringem Energieaufwand sollten Abgase in möglichst konzentrierter Form und unverdünnt dem Abscheider zugeleitet werden, wobei zusätzlich die Einhaltung einer ausreichenden Verweilzeit des Gases im Wäscher gewährleistet sein muß.

Leider ist der Wirkungsgrad vieler Abscheidertypen von Änderungen der Betriebsbedingungen stark abhängig, was beim stoßweisen Anfall von Abgasen sehr nachteilig ist.

- Ein wichtiges Problem stellt bei allen Naßabscheidesystemen die Behandlung der Abfallstoffe in fester oder gelöster Form dar.

Früher wurden die Abwasserbehandlung, die Abgasreinigung sowie die Beseitigung fester Abfälle sehr oft als voneinander unabhängige Probleme angesehen und wurden entsprechend auch individuell behandelt. Nach den heutigen Erkenntnissen ist eine gesamtheitliche Lösung der Probleme unerlässlich. Es muß verhindert werden, daß ein Abfallproblem auf der Luftseite gelöst ist, dafür aber ein wenn möglich noch schlimmeres Abwasserproblem verursacht wird.



³ K. E. LUNDE, *Ind. Engng. Chem.* 50 (1958) 293.

Abb. 3. Zusammenhang zwischen Wirkungsgrad und Energieaufwand bei der Abscheidung von Fluorwasserstoff (LUNDE)

5.3. Einige Gesichtspunkte zum Problem der Geruchsbelästigung

Bei zahlreichen chemischen Prozessen treten neben andern Abgaskomponenten auch Geruchsstoffe auf, die zum Teil in sehr niedrigen Konzentrationen wahrnehmbar sind. Bei diesen Stoffen handelt es sich vielfach nicht um schädliche, sondern um lästige Stoffe. Entsprechend den Erläuterungen zum Verfassungsartikel 24 septies beeinträchtigen lästige Einwirkungen die betroffenen Menschen in ihrem Dasein. Entsprechend haben üble Gerüche deshalb als Luftverunreinigung zu gelten.

Leider sind Probleme von Geruchsimmissionen nicht einfach zu lösen, und zwar aus folgenden Gründen:

- In technischer Hinsicht handelt es sich darum, kleinste Mengen von Geruchsstoffen aus großen Abgasmengen zu entfernen. Gleichgültig darum, ob die Abscheidung mittels Adsorption, thermischer oder katalytischer Verbrennung vorgenommen wird, ist ein erheblicher Aufwand von Energie und Apparaten notwendig. Zusätzlich kann das Entweichen von unangenehmem Geruch aus diffusen Quellen den Erfolg von Maßnahmen an den definierten Quellen vermindern.
- Die Geruchsempfindung des einzelnen Menschen ist sehr unterschiedlich, und zwar hinsichtlich der Wahrnehmungsgrenze wie auch in der Bewertung. Eine allgemeine Definition einer lästigen Einwirkung ist deshalb sehr schwierig. Psychiater weisen darauf hin, daß die positive oder negative Einstellung zu einem Geruch öfters von einer Assoziation zu einem angenehmen oder unangenehmen Erlebnis begleitet ist.

- Eine Bewertung von unangenehmen Gerüchen ist praktisch nur über Gruppenversuche mit Testpersonen möglich und erfordert einigen Aufwand.

Ein Beispiel für eine solche Bewertung geht aus Abb. 4 für die Abgase einer Fischmehlfabrik hervor. Die Abgase wurden hiezu in verschiedenem Ausmaß mit reiner Luft verdünnt und der prozentuale Anteil der Testpersonen festgestellt, die bei einem bestimmten Verdünnungsverhältnis den Geruch als unangenehm riechend empfanden. Aufgrund derartiger Untersuchungen können Geruchsschwellenwerte festgelegt werden.

Es gibt zweifellos heute noch keine Universalverfahren zur Geruchsbeseitigung, und sehr oft fehlen spezifische Erfahrungen noch weitgehend.

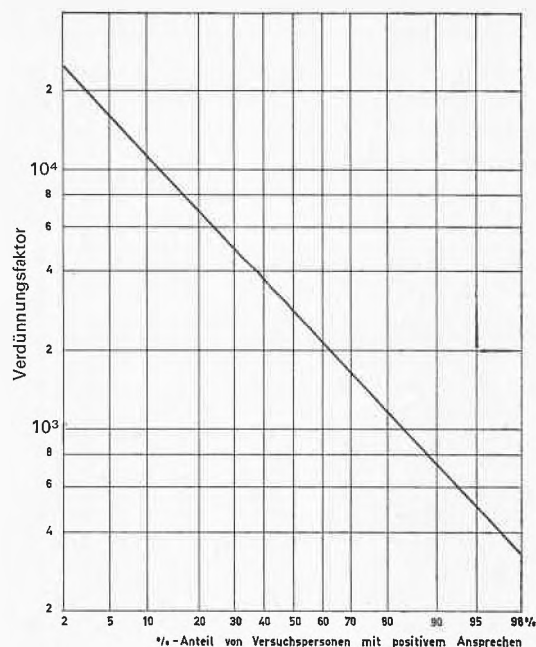


Abb. 4. Geruchsbewertung von Abgasen einer Fischmehltrocknungsanlage

6. Schlußfolgerungen

Die Notwendigkeit der Reinhaltung der Luft dürfte heute unbestritten sein. Hinsichtlich der Beurteilung der Auswirkungen von Luftfremdstoffen, der Methodik zu deren Erfassung und Beseitigung bestehen noch große Wissenslücken, die es durch eine gezielte und koordinierte Zusammenarbeit aller interessierten Kreise zu schließen gilt. Diese Zusammenarbeit ist um so notwendiger, als die Probleme zu komplex sind, um isoliert mit langfristigem Erfolg gelöst werden zu können.

Es mag oft scheinen, daß in Anbetracht der zur Verfügung stehenden technischen Mittel die Verhinderung einer weiteren Verschmutzung oder gar eine schrittweise Verbesserung der Luft ein bescheidenes Ziel darstelle, doch gilt es zu bedenken, daß es sich gesamthaft um dynamische Probleme handelt. Durch das Bevölkerungswachstum und die gesteigerte Produktion verschiedener Güter wächst auch der Anfall an luftfremden Stoffen, wenn er nicht durch technologische Fortschritte, wirkungsvolle Maßnahmen und den Willen jedes einzelnen stetig bekämpft wird.

Kurze Mitteilungen

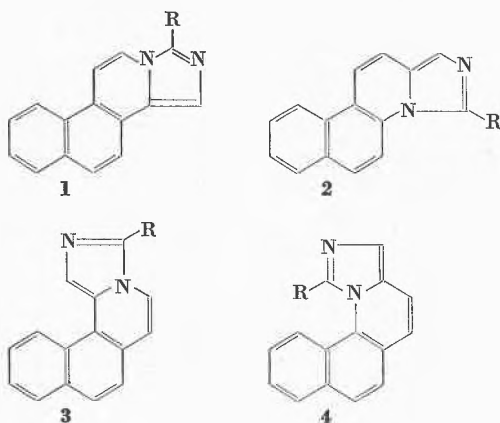
Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen. Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen)

Kondensierte Imidazole; Versuche zur Synthese des 13,16- und 14,16-Diazasterin-Gerüsts*

Summary

The synthesis of four novel condensed imidazoles is reported. Two of the compounds, benz [f]imidazo [5,1-a]isoquinoline and benz [f]imidazo [1,5-a]quinoline possess the fully aromatic 13,16- or 14,16-diazasteroid system.

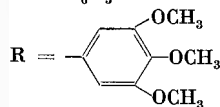
Kürzlich berichteten wir über die Synthese von Imidazo [5,1-a]isochinolin durch dehydratisierenden Ringschluß von N-acylierten 1-Aminomethylisochinolin mittels Phosphoroxychlorid oder Polyphosphorsäure¹. Die Anwendung dieser Methode auf N-acylierte Aminomethylbenzchinoline und -isochinoline lieferte die folgenden Systeme in glatter Reaktion: Benz [f]imidazo [5,1-a]isochinolin, **1**, Benz [f]imidazo [1,5-a]chinolin, **2**, Benz [h]imidazo [5,1-a]isochinolin, **3**, und Benz [h]imidazo [1,5-a]chinolin, **4**.



1a, 2a, 3a, 4a
1b, 2b, 3b, 4b
1c, 2c, 3c, 4c

R = H
R = CH₃
R = C₆H₅

1d, 2d, 3d, 4d



1e, 2e, 3e, 4e

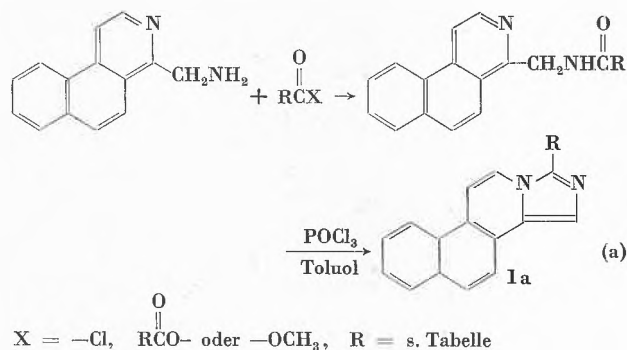
R = Adamantyl

1f, R =

2f, 3f, 4f R =

Die Verbindungen **1** und **2** stellen vollaromatische Analoge des 13,16- bzw. 14,16-Diazasterin-Systems² dar; die Verbindung **1f** trägt in 2-Stellung dieselbe Seitenkette wie Cholesterol in 17-Stellung, die mit der vorigen äquivalent ist.

Die Synthese dieser Ringsysteme ging von den entsprechenden Benzchinolin bzw. Benzisochinolin aus, die mittels CH₃CO₂H/H₂O₂^{3,4} N-oxidiert wurden. Die N-Oxide wurden durch Behandeln mit Kaliumcyanid und Benzoylchlorid in Reißert-Verbindungen überführt, die sofort zu 3-Cyanobenz [f] chinolin⁴, 2-Cyanobenz [h] chinolin⁴, 4-Cyanobenz [f] isochinolin, F. 206–208°, und 1-Cyanobenz [h] isochinolin, F. 149–151°, weiterverarbeitet wurden. Die beiden Chinolinabkömmlinge wurden in mit Ammoniak gesättigtem Alkohol gelöst und mit Raney-Nickel zu den Aminen hydriert; charakterisiert wurden sie als Salze; 2-Aminomethylbenz [f] chinolin-Hydrochlorid, F. 248–250°, und 2-Aminomethylbenz [h] chinolin-Hydrochlorid, F. 263–265°. Die Hydrierung der beiden Isochinolinabkömmlinge gelang in äthanolischer Lösung in Gegenwart von Salzsäure mit 10prozentigem Palladium auf Kohle als Katalysator. Charakterisiert wurden beide Amine auch als Salze; 1-Aminomethylbenz [f] isochinolin-Dihydrochlorid, F. 315–318°, und 1-Aminomethylbenz [h] isochinolin-Hydrochlorid, F. 240 bis 243°. Die zum Ringschluß benötigten Amide ließen sich in üblicher Weise aus den Aminen und Säurechloriden bzw. -anhydriden herstellen. Ameisensäure-Methylester wurde zur Herstellung der Formamide eingesetzt. Der Ringschluß und die Dehydrierung erfolgte durch 2stündiges Kochen der Amide in Toluol in Gegenwart von Phosphoroxychlorid oder Polyphosphorsäure. Die Reaktionsfolge ist am Beispiel der Synthese von **1a** schematisch in Gleichung (a) dargestellt.



* Eingegangen am 21. Januar 1972.

¹ HANS ZIMMER, D. C. GLASGOW, M. McCLANAHAN und T. NOVINSOHN, *Tetrahedron Letters* 1968, 2805.

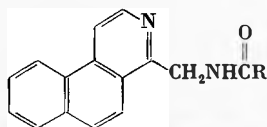
² L. E. KATZ und F. D. POPP, *J. Heterocyclic Chem.* 5 (1968) 249; über heterozyklische Sterinsysteme s. auch H. O. HUISMAN, *Angew. Chem.* 83 (1971) 511.

³ E. OCHAI, *J. Org. Chem.* 18 (1953) 534.

⁴ M. COLONNA und S. FATUTTA, *Gazz. Chim. Ital.* 83 (1953) 622.

Die Schmelzpunkte der Amide und der neuen Ring-systeme sind in den Tabellen (1 bis 8) mitgeteilt, auf die Wiedergabe der Elementaranalysen wird verzichtet; sie stimmen innerhalb der normalen Fehlergrenzen mit den

Tabelle 1



R	Bruttoformel	Schmp.	Ausbeute
H	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	140–142 ^a	42
CH ₃	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O	159–161 ^b	80
	C ₂₁ H ₁₆ N ₂ O	160–162 ^c	72,5
	C ₂₄ H ₂₂ N ₂ O ₄	182–184 ^c	68,5
	C ₂₁ H ₁₃ J ₃ N ₂ O	265–267 ^d	65,2
Adamantyl	C ₂₅ H ₂₆ N ₂ O	190–192 ^b	84,5
(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₃ CHCH ₃	C ₂₃ H ₂₈ N ₂ O	136–138 ^b	58

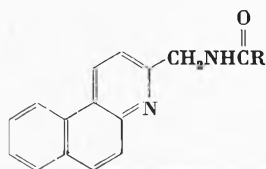
^a Umkristallisiert von Acetonitril

^b Isopropanol

^c Äthanol

^d Dimethylformamid

Tabelle 2



R	Bruttoformel	Schmp.	Ausbeute
H	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	180–182 ^a	79,4
CH ₃	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O	197–199 ^b	60
	C ₂₁ H ₁₆ N ₂ O	197–203 ^c	69
	C ₂₄ H ₂₂ N ₂ O ₄	221–222 ^d	62
	C ₂₁ H ₁₃ J ₃ N ₂ O	280–283 (Zers.) ^e	54
Adamantyl	C ₂₅ H ₂₆ N ₂ O	211–213 ^f	88

^a Umkristallisiert von Äthanol

^b Methanol-Wasser

^c Äthanol-Wasser

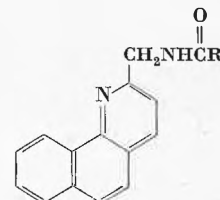
^d Chloroform

^e Dimethylformamid

^f Isopropanol

Bruttoformeln überein. Die bisher noch nicht beschriebenen Ausgangsmaterialien ergaben stimmende C, H, N-Analysen; außerdem stimmten von allen Verbindungen NMR-, UV- und IR-Spektren mit den angenommenen Strukturen überein.

Tabelle 3



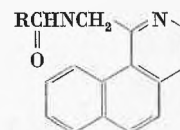
R	Bruttoformel	Schmp.	Ausbeute
H	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	147–148 ^a	63,6
CH ₃	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O	173–175 ^a	64
	C ₂₁ H ₁₆ N ₂ O	141–143 ^a	72,2
	C ₂₄ H ₂₂ N ₂ O ₄	191–193 ^a	74,5
	C ₂₁ H ₁₃ J ₃ N ₂ O	Zers. 350 ^b	50,6
Adamantyl	C ₂₅ H ₂₆ N ₂ O	155–157 ^c	82,5

^a Umkristallisiert von Äthanol

^b Dimethylformamid

^c Isopropanol

Tabelle 4



R	Bruttoformel	Schmp.	Ausbeute
H	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	139–141 ^a	53
CH ₃	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O	133–135 ^a	84
	C ₂₁ H ₁₆ N ₂ O	145–147 ^b	66
	C ₂₄ H ₂₂ N ₂ O ₄	160–162 ^c	61
	C ₂₁ H ₁₃ J ₃ N ₂ O	250–252 ^d	49
Adamantyl	C ₂₅ H ₂₆ N ₂ O	194–196 ^e	67,3

^a Umkristallisiert von Benzol

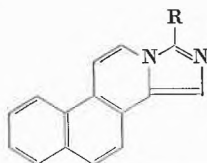
^b Äther

^c Benzol-Hexan

^d Tetrahydrofuran

^e Benzol-Hexan

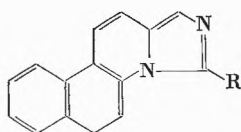
Tabelle 5



Nummer	Bruttoformel	Schmp.	Ausbeute
1a	$C_{15}H_{10}N_2$	233–235 ^a	70
1b	$C_{16}H_{12}N_2$	223–225 ^b	80
1c	$C_{21}H_{14}N_2$	304–305 ^c	80
1d	$C_{24}H_{20}N_2O_3$	224–226 ^d	74
1e	$C_{23}H_{26}N_2$	163–165 ^b	56
1f	$C_{25}H_{24}N_2$	304–306 ^d	68

^a Umkristallisiert von Äthanol^b Methanol^c Dimethylformamid^d Benzol

Tabelle 6



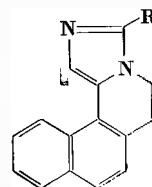
Nummer	Bruttoformel	Schmp.	Ausbeute
2a	$C_{15}H_{10}N_2$	192–194 ^a	83,3
2b	$C_{16}H_{12}N_2$	168–170 ^b	86
2c	$C_{12}H_{14}N_2$	141,5–143 ^c	34
2d	$C_{24}H_{20}N_2O_3$	190–192 ^d	70
2e	$C_{21}H_{11}J_3N_2$	228–230 ^a	53,8
2f	$C_{25}H_{24}N_2$	198–200 ^e	44,5

^a Umkristallisiert von Benzol^b Äthanol^c Benzol-Cyclohexan^d Benzol-Cyclohexan, 1 : 5^e Hexan

Beschreibung der Versuche

Säureamide: Zu einer Suspension von 0,02 Mol des Amino-methylbenzochinolins in 1000 ml Methylenchlorid wurden 0,035 bis 0,04 Mol eines Säurechlorides oder Säureanhydrids gegeben. Danach wurde innerhalb 30 Minuten eine wäßrige Lösung von etwa 6 g Natriumbicarbonat zu der Suspension getropft und für weitere zwei Stunden gerührt. Jetzt wurde die organische Schicht mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und mit Tierkohle geklärt. Der nach dem Abdestillieren verbleibende Rückstand konnte aus Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid-Wasser umkristallisiert werden. Die Ausbeuten waren gut.

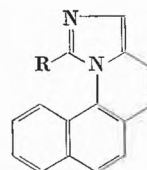
Tabelle 7



Nummer	Bruttoformel	Schmp.	Ausbeute
3a	$C_{15}H_{10}N_2$	160–162 ^a	66
3b	$C_{16}H_{12}N_2$	119–121 ^a	51
3c	$C_{21}H_{14}N_2$	204–206 ^a	49,5
3d	$C_{24}H_{20}N_2O_3$	213–215 ^a	64
3e	$C_{25}H_{24}N_2$	197–199 ^a	55
3f	$C_{21}H_{11}J_3N_2$	> 300 ^b	30,5

^a Umkristallisiert von Benzol^b Tetrahydrofuran^c Zersetzt sich etwas beim Umkristallisieren

Tabelle 8



Nummer	Bruttoformel	Schmp.	Ausbeute
4a	$C_{15}H_{10}N_2$	143–144 ^a	72,3
4b	$C_{16}H_{12}N_2$	119–121 ^b	71,5
4c	$C_{21}H_{14}N_2$	143–144 ^b	31,8
4d	$C_{24}H_{20}N_2O_3$	136–138 ^c	43,8
4e	$C_{25}H_{24}N_2$	147,5–150	26
4f	$C_{21}H_{11}J_3N_2$	285–287 ^e	56

^a Umkristallisiert von Cyclohexan-Benzol^b Cyclohexan^c Äthanol^d Toluol^e Hexan

Imidazole: Zu 50 ml Toluol wurden 0,014 Mol eines der Amide und 0,080 Mol Phosphoroxchlorid gegeben und für etwa 18 bis 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde auf Eis gegossen und mit Ammoniak neutralisiert. Nach dem Abtrennen der organischen Schicht wurde noch zweimal mit je 50 ml Toluol gewaschen. Die vereinigten Toluol-Lösungen wurden getrocknet und mit Tierkohle geklärt. Der nach dem Abdampfen hinterbleibende Rest ließ sich durch Umkristallisieren aus Dimethylformamid-Wasser-Gemischen reinigen. Die Ausbeuten waren, mit Ausnahme der 2,3,5-Trijodphenyl-derivate, die teilweise bei etwa 25% lagen, gut.

HANS ZIMMER und HARVEY D. BENSON

Department of Chemistry, University of Cincinnati
Cincinnati (Ohio) 45221 (U.S.A.)

Synthese von (+)-*cis*- und (+)-*trans*-3-Methoxy- α -jonon; ein weiterer experimenteller Beitrag zur Chiralität des natürlichen (+)-Xanthophylls (Luteins)*

Summary

The chirality of natural (+)-xanthophyll (lutein) has again been shown by chemical correlation with synthetic 3-methoxy- α -ionones of established stereochemistry to be (3 R, 3' R, 6' R).

Wir haben vor einiger Zeit neue Abbaureaktionen an Xanthophylldimethyläther bekanntgegeben, die zu (+)-*trans*-3-Methoxy- α -jonon und (–)-3-Methoxy- β -jonon (5 bzw. 4) geführt hatten¹. Da wir diese Spaltstücke zur Festlegung der Chiralität des natürlichen (+)-Xanthophylls (= Lutein) benutzt haben¹, lag es nahe, solche Verbindungen zu Vergleichszwecken zu synthetisieren. Die zu diesem Zweck ausgeführten Reaktionen sind im Formelschema zusammengefaßt.

Ausgangsmaterial war Isophoroncarbonester (11)^{2,3}, welcher nach selektiver Reduktion der Ketogruppe die *cis*- und *trans*-Alkohole 10 lieferte⁴. Deren Trennung erfolgte säulenchromatographisch an Aluminiumoxid. Die eindeutige Zuordnung zur *cis*- oder *trans*-Reihe gelang am übersichtlichsten durch Zurückführung auf das bekannte Lacton 16⁵ mittels der im Schema angegebenen Schritte. Zusätzlich wurden auch noch die Verbindungen 12^{2,6} an das Lacton 16 angeschlossen und damit in bezug auf ihre Stereochemie festgelegt⁷.

Sämtliche Verbindungen der beiden sterischen Reihen lassen sich gaschromatographisch voneinander ohne Schwierigkeiten unterscheiden. Umlagerungen von einer sterischen Reihe in die andere wurden bei keiner der angeführten Reaktionen beobachtet; das gilt, was besonders hervorgehoben sei, auch für die Methylierungsreaktionen (vgl. die Diskussion am Ende von¹).

Eigenschaften von 5 (*cis/trans*): Sdp. 83 bis 84°/80 bis 85° (Kugelrohr, 0,3 Torr); Retentionszeit 15,0/14,6 min (Ucon-Kapillarkolonne HB 5100, 20 m, 0,38 mm D, Kolonnentemperatur 100°, Verdampferblocktemperatur 170°, $p = 0,15$ atm, H₂, FID; NMR: siehe⁸; IR (CCl₄) 1700 (m), 1677 (s), 997 (m bis s), 983 (m bis s)/1697 (m), 1677 (s), 990 (m bis s), 980 (m) usw., d. h. sehr geringe Unterschiede.

Wird Xanthophyll nach JENSEN und HERTZBERG partiell methyliert⁹ (S_N1-Bedingungen), so entsteht der 3'-Monomethyläther 3 als Epimerengemisch. Der oxydative Abbau führt demzufolge zu einem Gemisch von *trans*-5 und *cis*-5 (Verhältnis ca. 1:2). Beide Komponenten stimmten im gaschromatographischen Verhalten mit den synthetisch gewonnenen Verbindungen völlig überein. Daraus geht gleichzeitig hervor, daß *cis*-3-Methoxy- α -jonon [und vermutlich auch andere Derivate von 1,4-disubstituiertem 2,6,6-Trimethyl-cyclohexen-(2)] etwas stabiler ist als sein *trans*-Stereomeres.

Reaktionsbedingungen

- ① K-*t*-Butylat, *t*-Butanol, Benzol, CH₃I, Raumtemperatur, oder: Ag₂O, CH₃I, MgSO₄, CHCl₃, oder: BaO, CH₃I, DMSO/DMF (1:1), Schütteln bei Raumtemperatur, Luftausschluß.
- ② Methanol, CHCl₃, CHCl₃ gesättigt mit HCl-Gas (10:2:1).
- ③ O₂, $h\nu$, Sensibilisator oder: NiO₂ in Benzol-Äther, Schütteln bei Raumtemperatur bis zur Entfärbung.
- ④ CH₃MgI in Äther, 1 h Rückfluß, Hydrolyse mit Wasser während der Aufarbeitung.
- ⑤ $(C_2H_5)_2P-\overset{\ominus}{\underset{O}{\parallel}}CHCN Na^{\oplus}$, hergestellt mit NaH in Diglym bei 0° durch Rühren während 1 h.
- ⑥ CrO₃-Pyridin in CH₂Cl₂ (Collins-Reagens), 3 h Schütteln bei Raumtemperatur.
- ⑦ LiAlH₄ in Äther, 3 bis 4 h Rückfluß, Isomerentrennung an Alox «Woelm» neutral, Aktivität II mit Diisopropyläther als Laufmittel.
- ⑧ NaBH₄ in Alkohol-Wasser (4:1), 2 h bei 70°; Isomerentrennung an Alox «Woelm», neutral, Aktivität I mit 1% Methanol in Diisopropyläther als Laufmittel.
- ⑨ LiAlH₄ in Äther, 4 h Rückfluß.
- ⑩ H₂/Rh 5% auf Alox in Alkohol-Wasser (3:1).
- ⑪ a) KOH in 90prozentigem Alkohol (1:2), Rückfluß während 12 bis 15 h,
b) CH₂N₂.
- ⑫ Wie 11, jedoch nur 5 h Rückfluß.
- ⑬ Lactonisierung der Säure durch Kochen in 30prozentiger H₂SO₄ während 10 bis 15 min.

Die Analyse des H-NMR-Spektrums von *cis*-5 steht in Einklang mit der angegebenen Stereochemie und zeigt überdies, daß *cis*-5 bei Zimmertemperatur eine andere Konformation bevorzugt als *trans*-5⁸.

Die hier beschriebenen Reaktionen¹⁰ bestätigen die von uns vor Jahresfrist¹ veröffentlichte Chiralität von Xanthophyll bezüglich des Zentrums an C-3' erneut: natürliches (+)-Xanthophyll ist (3 R, 3' R, 6' R). Die von WEEDON und Mitarbeitern¹¹ angegebene Konfiguration (3 R, 3' S, 6' R) ist demnach unrichtig.

* Eingegangen am 4. Februar 1972.

¹ R. BUCHECKER, P. HAMM und C. H. EUGSTER, *Chimia* 25 (1971) 192.

² J. D. SURMATHIS, A. WALSER, J. GIBAS und R. THOMMEN, *J. Org. Chem.* 35 (1970) 1053.

³ Die säurekatalysierte Kondensation von Acetessigester und Mesityloxid zu 11 ist in unserem Institut schon vor längerer Zeit durchgeführt worden; vgl. ULRICH BLASS, Dissertation, Universität Zürich, 1955.

⁴ Die Borhydridreduktion von 11 zum *cis-trans*-Gemisch 10 ist schon früher (U. BLASS, l.c.) sowie von DAVID ARIE BEN-EFRAIM (Dissertation, Universität Zürich, 1956) beschrieben worden.

⁵ G. MERLING und R. WELDE, *Liebigs Ann. Chem.* 366 (1909) 119.

⁶ Als *cis-trans*-Gemisch erstmals von U. BLASS (l.c.) beschrieben.

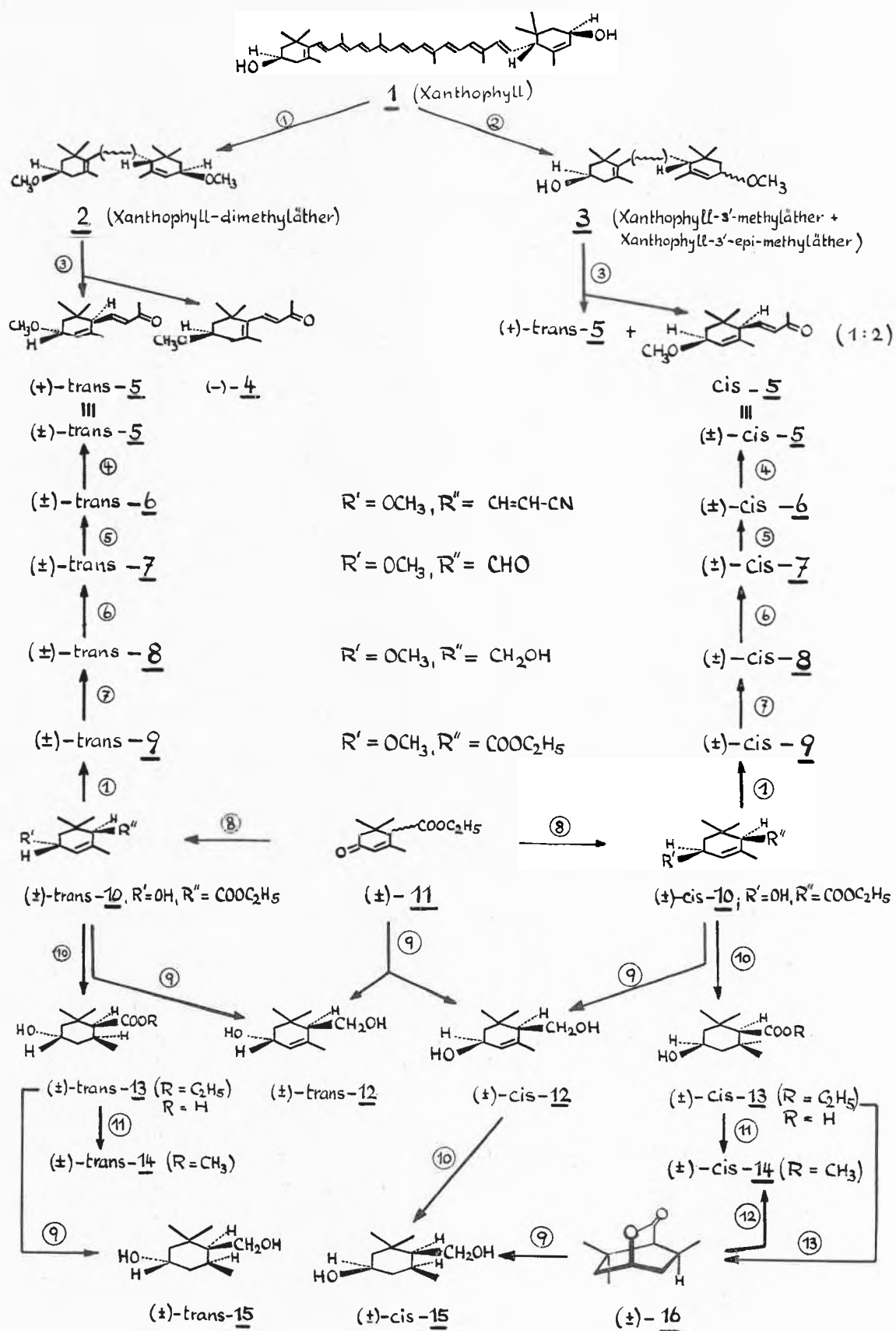
⁷ Unsere Zuordnung für die stereoisomeren Verbindungen 12 ist der in² angegebenen entgegengesetzt.

⁸ Die NMR-Analyse ist der ausführlichen Arbeit vorbehalten.

⁹ S. LIAAEN-JENSEN und S. HERTZBERG, *Acta Chem. Scand.* 20 (1966) 1703.

¹⁰ Die ausführliche Publikation ist für die *Helv. Chim. Acta* vorgesehen.

¹¹ D. GOODFELLOW, G. P. MOSS und B. C. L. WEEDON, *Chem. Comm.* 1970, 1578.



Gelänge es, die isolierte Doppelbindung in Xanthophyll ohne wesentliche Nebenreaktionen in Konjugation zu bringen¹², entstünde nicht natürliches (—)-Zeaxanthin, sondern *meso*-Zeaxanthin. Es wird damit immer deutlicher, daß die biogenetischen (und reaktiven) Unterschiede zwischen Carotinoiden mit α -Jonon-Ring einerseits und β -Jonon-Ring andererseits viel größer sind, als bisher angenommen worden ist¹³.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Gesuche Nr. 2.113.69 und 2.434.71) für die Finanzierung dieser Arbeit, Herrn Professor W.v. PHILIPSBORN für seine Ratschläge bei der NMR-Analyse, Herrn Professor K.GROB für seine stete

Hilfe bei der Gas-Chromatographie und Herrn Dr. SURMATIS (Hoffmann-La Roche, Nutley) für die Überlassung einer Vergleichsprobe von 12.

R. BUCHECKER, P. HAMM und C. H. EUGSTER

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich
Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

¹² Eine solche Reaktion ist von P. KARRER und E. JUCKER (*Helv. Chim. Acta* 30 [1947] 266) durch Erhitzen mit Alkoholat ausgeführt worden. Unerwarteterweise stießen wir bei der Nacharbeitung auf große Schwierigkeiten.

¹³ Vgl. die Zusammenfassungen von T. W. GOODWIN in *Biochem. J.* 123 (1971) 293 und in *Carotenoids*, herausgegeben von O. ISLER, H. GUTMANN und U. SOLMS, Birkhäuser, Basel 1971.

PFT-¹³C-Kernresonanz von Ribofuranosiden und Ribopyranosiden*

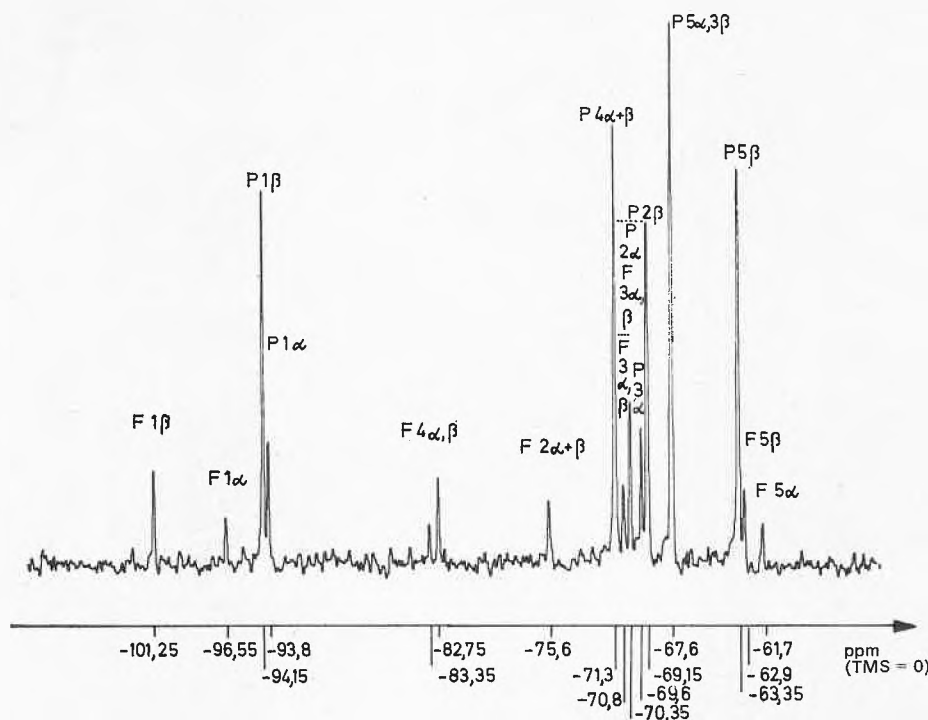
Summary

The ¹³C-signals due to the carbon atoms of the anomeric furanoses and pyranoses in the pulse FOURIER transform ** ¹³C-NMR spectra of D-ribose and 2-deoxy-D-ribose are assigned. The CH- and CH₂-carbons are characterized as doublets and triplets in the proton off-resonance decoupled PFT-¹³C-NMR spectra. Further assignment aids are the proton broad band decoupled PFT-¹³C-NMR spectra of nucleosides such as 2-deoxyribofuranosyl-adenine and ribofuranosyl- and ribopyranosyl-adenine as well as β -methyl-D-ribofuranoside and β -methyl-D-ribofuranoside as reference compounds.

D-Ribose und 2-Desoxy-D-Ribose sind die wichtigsten Zuckerkomponenten natürlicher Nukleoside. Infolgedessen sind Aussagen über das Kohlenstoffgerüst dieser Pentosen mit Hilfe der ¹³C-Resonanz wesentlich für die Struktur dieser Naturstoffe. Gegenstand dieser Arbeit

ist die ¹³C-Signalzuordnung in den ¹H-breitbandentkoppelten PFT-¹³C-NMR-Spektren von D-Ribose (Abb. 1), 2-Desoxy-D-Ribose (Abb. 2) sowie ihrer Methylglykoside und Adeninnukleoside (Tabelle).

Bei etwa gleichen longitudinalen Relaxationszeiten der Pyranose- und Furanose-C-Atome gibt bereits ein Intensitätsvergleich der Signale Hinweise zur Zuordnung. So sind die intensivsten Signale im ¹³C-NMR-Spektrum mutarotierter D-Ribose (Abb. 1) der stabileren β -D-Ribopyranose¹ zuzuordnen. Dagegen zeigt Abb. 2, daß α - und β -Pyranose etwa gleich stark am Mutarotationsgleichgewicht der 2-Desoxy-D-Ribose beteiligt sind. Die ¹³C-Signalzuordnung der bisher noch nicht vermessenen D-Ribose und 2-Desoxy-D-Ribose wird im folgenden erörtert.



* Fourier-Transform-¹³C-NMR-Spektroskopie, 12. Mitteilung. Eingegangen am 2. Februar 1972. – 11. Mitteilung: E. BREITMAIER, G. JUNG und W. VOELTER, *Chimia* 25 (1971) 362.

** abgekürzt PFT.

Abb. 1. ¹H-breitbandentkoppeltes PFT-¹³C-NMR-Spektrum von D-Ribose, 0,25 m in D₂O, 22,63 MHz, 1024 Impulse zu 0,82 sec, 50 Hz/cm, phasenkorrigiert

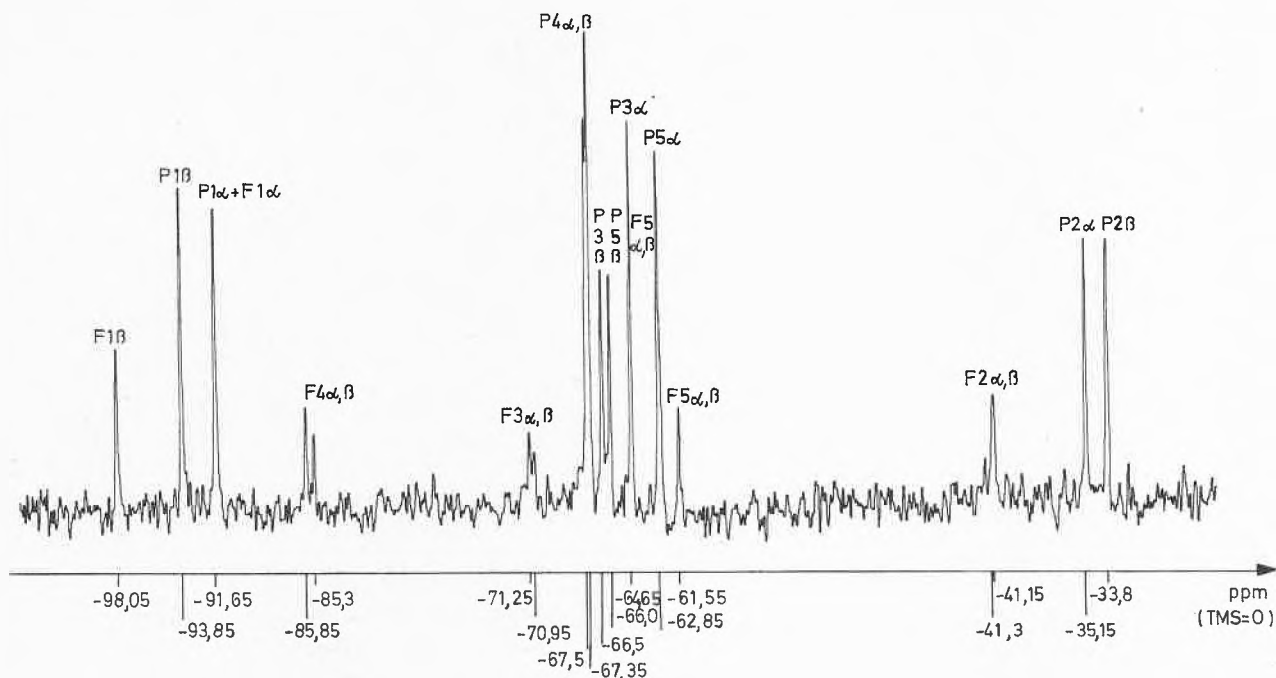


Abb. 2. ^1H -breitbandenkoppeltes PFT- ^{13}C -NMR-Spektrum von 2-Desoxy-D-ribose, 0,25 m in D_2O , 22,63 MHz, 1024 Impulse zu 0,82 sec, 50 Hz/cm, phasenkorrigiert

^{13}C -Chemische Verschiebungen von Ribose und ihren Derivaten
(TMS = 0)

C-Atom		D-Ribose	Methyl- β -D-ribo-pyranosid	9- β -D-Ribo-pyranosyl-adenin	Methyl- β -D-ribo-furanosid	Adenosin (9- β -D-ribo-furanosyl-adenin)	2-Desoxy-adenosin (9- β -2-Desoxy-D-ribo-furanosyladenin)	2-Desoxy-D-ribose
		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
1	P* α	-93,8						-91,65
(1')	β	-94,15	-103,85	81,15				-93,85
	F* α	-96,55						-91,65
	β	-101,25			-108,0	-88,45	-84,8	-98,05
4	P α	-71,3						-67,5
(4')	β	-71,3	-72,65	-70,8				-67,35
	F α	-82,75; -83,35			-82,95	-85,55	-87,5	-85,3; -85,85
	β							
2	P α	-70,35						-35,15
(2')	β	-69,15	-70,4	-68,6				-33,8
	F α	-75,6			-74,35	-74,25	-39,15	-41,15; -41,30
	β							
3	P α	-69,6						-64,65
(3')	β	-67,6	-69,85	-66,05				-66,5
	F α	-70,35; -70,8			-70,85	-70,25	-70,9	-70,95; -71,25
	β							
5	P α	-67,6						-62,85
(5')	β	-63,35	-65,55	-64,95				-66,0
	F α	-61,7			-62,9	-61,3	-61,4	-61,55; -62,85
	β	-62,9						
OCH_3			-58,3		-55,3			
A* 6				-150,2		-150,5	-150,1	
A 2				-148,4		-147,7	-147,5	
A 4				-144,9		-145,65	-145,2	
A 8				-143,15		-142,4	-142,3	
A 5				-118,8		-118,55	-118,25	

* A: Adenin

F: Furanose

P: Pyranose

C-1

Die ^{13}C -1-Signale erscheinen bei tiefstem Feld²⁻⁶. Intensitätsvergleiche in Abb. 1 und Abb. 2 zeigen, daß die C-1-Resonanzen der im Mutarotationsgleichgewicht dominierenden Pyranosen bei höherem Feld liegen als die entsprechenden Signale der Furanosen (Tabelle).

Da axiale OH- und OR-Gruppen die mit ihnen verknüpften C-Atome stärker abschirmen als äquatoriale⁵⁻⁸, können die C-1-Signale der D-Ribopyranose und 2-Desoxy-D-Ribopyranose den Anomeren zugeordnet werden: Das bei $-94,15$ ppm liegende intensive Signal im D-Ribose-Spektrum gehört zur stabileren β -D-Ribopyranose. Das bei $-93,8$ ppm zur α' -D-Ribopyranose. Das Signal bei $-93,85$ ppm im 2-Desoxy-D-Ribose-Spektrum entspricht der β -Pyranose mit äquatorialer OH-Gruppe, jenes bei $-91,65$ ppm der α -Pyranose mit axialer OH-Gruppe an C-1.

Im Methyl-D-ribofuranosid und -pyranosid verschiebt sich das C-1-Signal gegenüber der entsprechenden Furanose und Pyranose um 7 bis 10 ppm nach tieferem Feld (Tabelle). Dagegen liegt die C-1-Resonanz der Nukleoside 9- β -D-Ribofuranosyladenin, 9- β -D-Ribopyranosyladenin und 9- β -2-Desoxy-D-ribofuranosyladenin 12 bis 14 ppm bei höherem Feld als die entsprechenden β -Pyranose- und β -Furanose-Signale (Tabelle). Der Elektronenzug des Purinstickstoffs (Stellung 9) an C-1 ist ja viel schwächer als der einer OH- oder OR-Gruppe.

C-4

C-4 ist vom anomeren C-Atom weit entfernt. Entsprechend gering wirkt sich der Konfigurationswechsel an C-1 auf die ^{13}C -4-Verschiebung der anomeren Pyranosen und Furanosen aus. Dagegen müssen die C-4-Signale der Furanosen bei tieferem Feld liegen als jene der Pyranosen, denn der Elektronenzug an C-4 in Ribofuranosen ($-\text{CHOH}-\overset{4}{\text{CH}}(\text{CH}_2\text{OH})-\text{O}-$) ist stärker als in Ribo-

pyranosen ($-\text{CHOH}-\overset{4}{\text{CHOH}}-\text{CH}_2-$). Aufgrund dieser Überlegungen gehören die Signale bei $-82,75$ ppm und $-83,35$ ppm zu C-4 der D-Ribofuranoseanomeren. Zwischen diesen Resonanzen, bei $-82,95$ ppm, liegt das C-4-Signal des β -Methyl-D-ribofuranosids. Demgegenüber verschiebt sich im Adenosin das C-4-Signal des D-Ribofuranosylrestes nach tieferem Feld ($-85,55$ ppm). Ebenfalls bei tieferem Feld liegen die C-4-Signale der α - und β -2-Desoxy-D-ribofuranose ($-85,3$ und $-85,85$ ppm). Im 2-Desoxyadenosin erscheint dieses Signal bei $-87,5$ ppm, gegenüber C-4 der 2-Desoxy-D-ribofuranose also um etwa 2 ppm nach tieferem Feld verschoben. Diese Zuordnung wurde durch die Dublettaufspaltung des C-4-Signals infolge ^{13}C - ^{31}P -Kopplung im ^{13}C -Spektrum des 2-Desoxyadenosinphosphats nachgewiesen^{9,10}.

Die C-4-Signale der anomeren D-Ribopyranosen, des β -Methyl-D-ribofuranosids und 9- β -D-Ribopyranosyladenins liegen zwischen $-70,8$ und $-72,65$ ppm. In der 2-Desoxy-D-ribofuranose verschieben sich die C-4-Si-

gnale der Anomeren infolge des geringeren Elektronenzugs nach höherem Feld, auf $-67,35$ bis $-67,5$ ppm. Die Anomerensignale sind gerade noch aufgelöst.

C-2

Die C-2-Zuordnung der anomeren Ribofuranosen und Pyranosen folgt aus dem ^{13}C -Spektrenvergleich der Paare D-Ribose/2-Desoxy-D-ribose sowie Adenosin/2-Desoxyadenosin (Tabelle). In den ^{13}C -Spektren der 2-Desoxy-D-ribose und des 2-Desoxyadenosins müssen sich die C-2-Signale wegen der fehlenden OH-Gruppen gegenüber den entsprechenden Signalen der D-Ribose und des Adenosins drastisch nach höherem Feld verschieben. Dies ist der Fall für die Signale bei $-74,35$ ppm (β -Methyl-D-ribofuranosid), $-74,25$ ppm (Adenosin) und $-75,6$ ppm (D-Ribofuranose). In diesem Bereich findet man bei 2-Desoxyadenosin und 2-Desoxy-D-ribose überhaupt keine Signale. Statt dessen erscheint für die 2-Desoxy-D-ribofuranose ein Signal bei $-41,15$ bis $-41,30$ ppm, das sich im Spektrum des 2-Desoxyadenosins um genau 2 ppm nach höherem Feld verschiebt ($-39,15$ ppm) (Tabelle). Dieser Bereich liegt weit außerhalb der Ribofuranose-Resonanzen. Die hier besprochenen Signale gehören also zu C-2 des D-Ribofuranosylrestes. Bisher wurde das Signal bei $-70,25$ ppm als C-2-Signal des D-Ribofuranosylrestes im Adenosin gedeutet^{9,10}.

Aufgrund analoger Überlegungen gehört das Signal bei $-69,15$ ppm im D-Ribose-Spektrum zu C-2 der β -D-Ribopyranose. Es erscheint im Spektrum des Methyl- β -D-ribofuranosids¹¹ ($-70,4$ ppm) etwas tiefer, verschiebt sich jedoch bei 9- β -D-Ribopyranosyladenin geringfügig nach höherem Feld ($-68,6$ ppm). Dagegen liegen zwischen $-68,5$ und $-70,5$ ppm bei 2-Desoxy-D-ribose keine Signale. Statt dessen findet man die C-2-Resonanzen der α - und β -2-Desoxy-D-ribofuranose bei $-33,8$ und $-35,15$ ppm (Tabelle).

C-3 und C-5

Die Signale von C-5 lassen sich in Ribopyranosen (Ring- CH_2-O -Ring) und Ribofuranosen (CH_2OH) in den ^1H -off-resonance-entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektren als Triplets erkennen und so von den C-3-Signalen (Dubletts) unterscheiden. Dabei liegen die C-5-Signale der Ribofuranosen (CH_2OH) bei etwas höherem Feld (1 ppm) als jene der Ribopyranosen (CH_2OR -Typ). C-5 und C-4 des β -D-Ribofuranosylrestes wurden außerdem aufgrund der Dublettaufspaltung ihrer ^{13}C -Signale infolge ^{13}C - ^{31}P -Fernkopplung im ^1H -breitbandentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum der Muskeladenylsäure identifiziert^{9,10}. Ein weiteres Unterscheidungskriterium zwischen C-3 und C-5 ist der an C-3 größere Elektronenzug (OH). Deshalb liegen die C-3-Signale der Ribofuranosen und Pyranosen bei tieferem Feld als C-5 (Abb. 1, 2; Tabelle).

Man findet das C-3-Signal des β -Methyl-D-ribofuranosids bei $-70,85$ ppm, das der α - und β -D-Ribofuranose

bei $-70,35$ und $-70,8$ ppm, das des Adenosins bei $-70,25$ ppm. Im selben engen Bereich liegen die C-3-Signale der α - und β -2-Desoxy-D-ribofuranose ($-70,95$ und $-71,25$ ppm) und des 2-Desoxyadenosins ($-70,9$ ppm).

Das C-3-Signal der β -D-Ribopyranose ($-67,6$ ppm) verschiebt sich im β -Methyl-D-ribofuranosid ($-69,85$ ppm) nach tieferem, im 9- β -Ribopyranosyladenin ($-66,05$ ppm) dagegen nach höherem Feld. Im Spektrum der 2-Desoxy-D-ribofuranose beobachtet man die C-3-Resonanz beider Anomerer bei $-64,65$ und $-66,5$ ppm, gegenüber D-Ribopyranose also nach höherem Feld verschoben.

Die C-5-Resonanz der β -D-Ribopyranose ($-63,35$ ppm) findet man sowohl im 9- β -D-Ribofuranosyladenin ($-64,95$ ppm) als auch im β -Methyl-D-ribofuranosid ($-65,55$ ppm) bei tieferem Feld. Im Spektrum der 2-Desoxy-D-ribofuranose liegt das C-5-Signal des β -Anomeren im selben Bereich ($-66,0$ ppm), jenes des α -Anomeren bei etwas höherem Feld ($-62,85$ ppm).

Das C-5-Signal der β -D-Ribofuranose ($-62,9$ ppm) erscheint auch bei β -Methyl-D-ribofuranosid und verschiebt sich im Adenosin nach höherem Feld ($-61,3$ ppm). Das Fehlen der OH-Gruppe an C-2 in 2-Desoxy-D-ribose wirkt sich nur geringfügig auf die ^{13}C -5-Verschiebungen aus ($-61,4$ ppm bei 2-Desoxyadenosin, $-61,55$ bzw. $-62,85$ ppm in der 2-Desoxy-D-ribofuranose), wobei ein C-5-Anomerensignal der 2-Desoxy-D-ribofuranose am C-5-Pyranose-Signal ($-62,85$ ppm) als Schulter erkennbar ist.

In den Ribofuranosiden liegen die Signale von C-1, 2, 3 und 4 bei tieferem Feld als entsprechende der Ribopyranoside. C-5 verhält sich umgekehrt. Beim Übergang zu den Adeninnukleosiden beobachtet man für die Signale aller Pyranose- und Furanose-C-Atome bis auf C-4 eine Hochfeldverschiebung, die für C-1 größer als 10 ppm ist. Bei C-4 erfolgt dagegen Tieffeldverschiebung um 2 bis 3 ppm.

Das Vorliegen von Furanosen in den Mutarotationsgleichgewichten von D-Ribose und 2-Desoxy-D-ribose geht somit klar aus den ^1H -breitbandentkoppelten PFT- ^{13}C -NMR-Spektren hervor. Die Signale lassen sich größtenteils zuordnen. Schwierigkeiten bereitet mitunter die Zuordnung der C-Atome von Anomeren in Ribofuranosen und Ribopyranosen. In solchen Fällen wird die gezielte (Bio-)Synthese ^{13}C -angereicherter Anomerer und anschließende ^{13}C -NMR-Spektroskopie eindeutige Signalzuordnungen aufgrund von Intensitätsvergleichen ermöglichen.

Da die β -C-1-Konformation der Ribopyranose nur eine axiale und drei äquatoriale Hydroxylgruppen besitzt, ist sie stabiler als die entsprechende β -1-C-Konformation und muß somit in Lösung vorliegen. Die α -C-1-Konformation hat ebenso wie die α -1-C-Konformation zwei axiale und zwei äquatoriale Hydroxylgruppen; hier ist ein Gleichgewicht zwischen beiden Konformationen zu erwarten. Am deutlichsten geht dies aus den ^{13}C -chemi-

schen Verschiebungsdifferenzen der anomeren C-Atome hervor. Die Differenz zwischen α -C-1 und β -C-1 beträgt normalerweise ungefähr 4 ppm², bei der Ribose jedoch nur 0,35 ppm.

Die 22,63-MHz-PFT- ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker HFX-90-18"-Multikern-NMR-Spektrometer gemessen. Die Pulsinterferogramme wurden bei einer Impulsbreite von 5 μ sec und einem Intervall von 0,8 sec (entsprechend 50 Hz/cm-Sweep) in einem Fabritek-1074-Rechner (4 K) akkumuliert. Die Fourier-Transformation und Phasenkorrektur wurde mit einem PDP-8-I-Rechner (8 K) durchgeführt. Zur Messung wurden 1 ml Proben 0,25 molarer Lösungen der Ribosederivate in Deuteriumoxid (^2H -Stabilisation) verwendet. Bei dieser Konzentration genügte zur Aufnahme von PFT- ^{13}C -NMR-Spektren mit gutem Signal: Rauschen-Verhältnis die Akkumulation von 512 bis 1024 Impulsen. Lediglich bei β -Methyl-D-ribofuranosid mußten 36000 Impulse akkumuliert werden, da nur 50 mg dieser Verbindung zur Verfügung standen.

Als externer Standard diente reines 1,4-Dioxan. Die erhaltenen Verschiebungen wurden auf Tetramethylsilan umgerechnet.

Herrn Dr. H. B. Wood, National Institutes of Health, Bethesda (Maryland, USA), danken wir für Nukleosidproben und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Sachbeihilfen.

EBERHARD BREITMAIER, GÜNTHER JUNG
und WOLFGANG VOELTER*

* Univ.-Doz. Dr. E. BREITMAIER, Priv.-Doz. Dr. G. JUNG und Univ.-Doz. Dr. W. VOELTER, Chemisches Institut der Universität, 74 Tübingen, Wilhelmstraße 33.

- ¹ S. J. AGYAL, *Angew. Chem.* 81 (1969) 172 und *internat. Edit.* 8 (1969) 157.
- ² a) A. S. PERLIN, B. CASU und H. J. KOCH, *Canad. J. Chem.* 48 (1970) 2596. b) A. S. PERLIN und B. CASU, *Tetrahedron Letters* [London] 1969, 2921.
- ³ D. E. DORMAN und J. D. ROBERTS, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 1355.
- ⁴ L. D. HALL und L. F. JOHNSON, *Chem. Comm.* 1969, 509.
- ⁵ a) E. BREITMAIER, W. VOELTER, G. JUNG und C. TÄNZER, *Chem. Ber.* 104 (1971) 1147. b) W. VOELTER, E. BREITMAIER, R. PRICE und G. JUNG, *Chimia* 25 (1971) 168. c) E. BREITMAIER, G. JUNG und W. VOELTER, *Chimia* 25 (1971) 362.
- ⁶ D. K. DALLING und D. M. GRANT, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 6612.
- ⁷ G. W. BUCHANAN, D. A. ROSS und J. B. STOTHERS, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 4301.
- ⁸ J. D. ROBERTS, F. J. WEIGERT, J. I. KROSCWITZ und H. J. REICH, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 1338.
- ⁹ D. E. DORMAN und J. D. ROBERTS, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.* 65 (1970) 19.
- ¹⁰ a) A. J. JONES, M. W. WINKLEY, D. M. GRANT und R. K. ROBINS, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.* 65 (1970) 27. b) A. J. JONES, D. M. GRANT, M. W. WINKLEY und R. K. ROBINS, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 4079.
- ¹¹ Darstellung nach E. L. JACKSON und C. S. HUDSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 63 (1941) 1229.

Zum Komplexbgleichgewicht Häm/Cyanid im Hämoglobin-Haptoglobin-Assoziat*

Summary

The complexing of hemoglobin with haptoglobin alters the ligand binding properties of the heme iron. In order to obtain crystals of uniformly liganded cyanmethemoglobin-haptoglobin complex the ligand-heme equilibria were investigated. The concentration of cyanide required for keeping the complex fully liganded is higher as in free cyanmethemoglobin and depends on the way of complex formation.

Das Serumprotein Haptoglobin** bildet mit verschiedenen – wenn auch nicht allen – Formen von Hämoglobin einen ausgesprochen stabilen Komplex¹. In diesem Komplex zeigt Hb ein verändertes Bindungsvermögen und Verhalten gegenüber Liganden des Häm-Eisens; so ist z. B. die O₂-Bindungskurve im Komplex nicht mehr sigmoidal, der sogenannte Bohr-Effekt (Abhängigkeit des O₂-Aufnahmevermögens vom pH) fehlt, der für Halbsättigung benötigte O₂-Partialdruck ist erniedrigt², und auch die Redoxpotentiale liegen gegenüber dem freien Hb bei kleineren Werten³. Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß die Autoxidation des Häm-Eisens vom ferro- zum ferri-Zustand im Hb-Hp-Komplex rascher verläuft als im freien Hb⁴.

Da für die geplante kristallographische Strukturbestimmung des Hb-Hp-Komplexes Kristalle einer einheitlichen Molekülarart Vorbedingung waren, gingen wir dazu über, nicht den Komplex aus Hp und HbO₂, sondern denjenigen aus Hp und HiCN zu verwenden. Vorsichtshalber studierten wir jedoch zu Anfang die Ligandgleichgewichtsverhältnisse in diesem System.

Hp des genetischen Typs 1-1 wurde aus humaner Ascites-Flüssigkeit durch Ammoniumsulfatfällung und Chromatographie an DEAE-Cellulose und Sephadex G-200 gereinigt⁵. Die elektrophoretisch reinen Hp-Fractionen wurden durch Ultrafiltration konzentriert.

Pferdehämoglobin wurde in der Form von HbO₂ gewonnen⁶. Aus der konzentrierten Lösung von HbO₂ in 0,05 M Ammoniumphosphatpuffer, pH 7,0 mit einem Zusatz von 1 mM EDTA⁷ wurden alle übrigen benötigten Formen von Hb hergestellt: Durch Oxidation mit K₃Fe(CN)₆ und anschließende Chromatographie an Sephadex G-25 wurde Hi⁺ erhalten, während HiCN entweder durch Zufügen eines Überschusses an KCN zu einer Hi⁺-Lösung oder durch Behandeln von HbO₂ mit Drabkins Reagens⁸ dargestellt wurde.

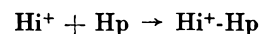
Zur Präparation des Komplexes wurde eine berechnete Menge Hp langsam und unter Rühren in einen geringen Überschuß der gewünschten Hb-Form (HbO₂, Hi⁺ oder HiCN) zugetropft⁹; das überschüssige Hb wurde sodann durch Chromatographie an Sephadex G-200 vom Komplex getrennt und der Komplex durch Druckdialyse konzentriert. Für die Versuche wurden die konzentrierten Lösungen jeweils mit Puffer auf die gewünschte Proteinkonzentration verdünnt.

Die Analyse der Häm-Ligand-Gleichgewichtslage erfolgte durch siebentägige Dialyse gegen mehrfach gewechselten Phosphatpuffer (0,1 M, pH 6,0), der die gewünschte Ligandkonzentration relativ zur Konzentration der Hämgruppen enthielt. Nach Abschluß der Gleichgewichtsdialyse wurde der relative Gehalt an HiCN spektrophotometrisch aufgrund des Quotienten aus den Extinktionswerten bei 544 und 500 nm anhand einer Eichkurve ermittelt.

Die damit gewonnenen Ergebnisse sind in Abb. 1 zusammengefaßt. Dabei erkennt man, daß nicht nur das Gleichgewicht Häm-Ligand in HiCN-Hp bei höheren relativen Cyanidkonzentrationen liegt, sondern daß es auch noch durch den Weg der Darstellung des betreffenden Komplexes beeinflusst wird. Wenn nämlich für die Gleichgewichtsdialyse ein Komplex eingesetzt wird, der nach der Gleichung



gewonnen wurde, so verschiebt sich zwar die zur Aufrechterhaltung eines bestimmten Ligandbindungszustandes benötigte Cyanidkonzentration nach etwas höheren Werten, doch lassen sich – wie in freiem HiCN – nur zwei der vier Liganden pro Molekül vollständig entfernen. Anders aber, wenn der Komplex HiCN-Hp durch die Reaktionsfolge



dargestellt wurde. Hier sind die Cyanidkonzentrationen nochmals nach höheren Werten verschoben, und außerdem lassen sich nun alle vier Liganden durch Dialyse entfernen.

Eine Erklärung dieses Phänomens muß von drei Punkten ausgehen. Erstens ist gezeigt worden, daß sich die

* Eingegangen am 11. Februar 1972 (NRCC 12488).

** Abkürzungen:

Haptoglobin: Hp

Hämoglobin: Hb

Methämoglobin: Hi⁺

Cyanmethämoglobin: HiCN

Oxyhämoglobin: HbO₂

Hämoglobin-Haptoglobin-Komplex: Hb-Hp

¹ R. L. NAGEL, M. C. ROTHMAN, T. B. BRADLEY jr. und H. M. RANNEY, *J. Biol. Chem.* **240** (1965) PC 4543.

² R. L. NAGEL und Q. H. GIBSON, *J. Mol. Biol.* **22** (1966) 249.

³ M. BRUNORI, A. ALFSEN, U. SAGGESE, E. ANTONINI und J. WYMAN, *J. Biol. Chem.* **243** (1968) 2950.

⁴ H. HAMAGUCHI, *Amer. J. Hum. Genet.* **21** (1969) 440.

⁵ J. A. BLACK, G. F. Q. CHAN, C. L. HEW und H. H. DIXON, *Can. J. Biochem.* **48** (1970) 123.

⁶ M. F. PERUTZ, *J. Crystallogr. Growth* **2** (1968) 54.

⁷ A. M. SALVATI, M. T. AMBROGIONO und T. L. TENTORI, *Ital. J. Biochem.* **18** (1969) 1.

⁸ T. MATSUBARA und S. SHIBATA, *Clin. Chim. Acta* **23** (1969) 427.

⁹ M. WAKS, A. ALFSEN, S. SCHWAIGER und A. MAYER, *Arch. Biochem. Biophys.* **132** (1969) 268.

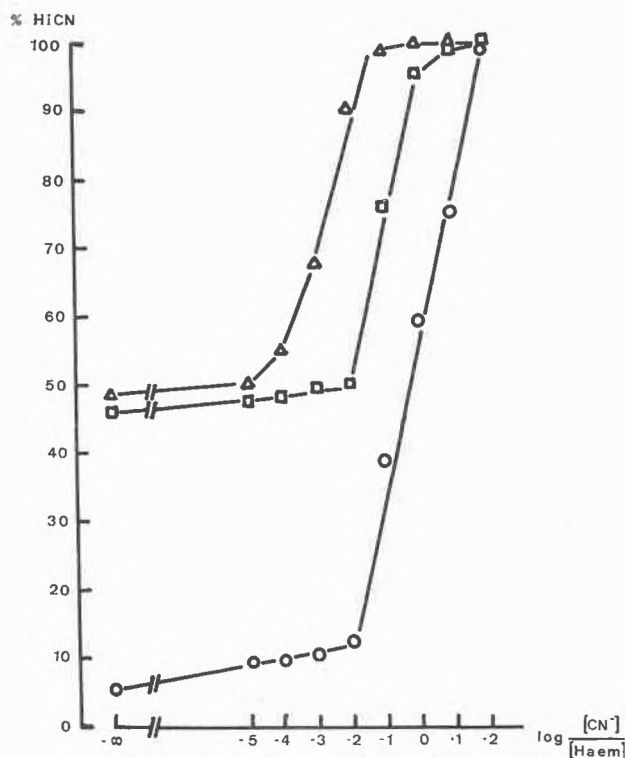


Abb. 1. Gleichgewichtsdialyse von HiCN und HiCN-Hp gegen Puffer verschiedener Cyanidkonzentration
Phosphatpuffer, 0,1 M, pH 6,0, 4°C, 0,01 mM Protein

(Δ): HiCN
($\square$): HiCN-Hp nach Reaktionsweg a
($\circ$): HiCN-Hp nach Reaktionsweg b } (siehe Text)

elektronische Struktur des Fe(II)-Kations im Häm bei der Komplexbildung mit Hp ändert¹⁰; eine solche Veränderung ist natürlich auch für das Fe(III) zu erwarten und wird dort ebenfalls seine Auswirkungen auf das Ligandenbindungsvermögen haben. Zweitens wird die Bindung von Liganden in freiem Hb von Konformations-

änderungen der β -Ketten bezüglich der Hämgruppen begleitet^{2,11}; solche Änderungen in der Tertiärstruktur dieser Peptidketten werden im Komplex behindert oder gar verunmöglicht sein, was sich wiederum auf die Bindungsfestigkeit der Liganden auswirkt. Drittens bestehen Unterschiede in der strukturellen Umgebung der Hämgruppe oder in der Festigkeit ihrer Bindung an das Globin (oder beides) zwischen freiem und komplexiertem Hb⁴. Daraus läßt sich zusammenfassend schließen, daß einerseits bei der Bindung von HiCN an Hp die durch die Komplexbildung hervorgerufenen Strukturveränderungen in der Nachbarschaft der Hämgruppe durch die Anwesenheit der Liganden behindert werden, weshalb in einem solchen Komplex nur zwei der vier Cyanidionen abdissoziieren können. Wird jedoch andererseits Hi^+ mit Hp zusammengebracht, kann die Bildung des Komplexes völlig unbeeinflusst vor sich gehen, die für eine optimale Bindung des Liganden erforderlichen Konformationsänderungen der β -Ketten können jedoch nicht mehr ausgelöst werden, wodurch alle vier Cyanidionen eines Komplexmoleküls labil bleiben und ausdialysiert werden können.

Für die anregenden Diskussionen danke ich Dr. M. PRZYBYLSKA und Dr. G. BIRNBAUM. Mein Dank gilt ebenfalls dem NRCC für die Gewährung des «postdoctoral fellowship», während dessen Dauer diese Arbeit ausgeführt wurde.

J. P. SEILER¹

Biochemistry Laboratories
National Research Council of Canada
Ottawa, Ontario (Canada)

¹ NRCC Postdoctorate Fellow

jetzige Adresse:

Eidgenössische Forschungsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau,
CH-8820 Wädenswil

¹⁰ A. TRAUTWEIN, H. EICHER, A. MAYER, A. ALFSEN, M. WAKS, J. ROSA und Y. BEUZARD, *J. Chem. Physics* 53 (1970) 963.

¹¹ R. L. NAGEL, J. B. WITTENBERG und H. M. RANNEY, *Biochim. Biophys. Acta* 100 (1965) 286.

Asymmetric Olefines Hydroformylation*

Summary

Optically active bis-(N- α -methylbenzylsalicylaldiminato)cobalt(II) and octacarbonyldicobalt in the presence of optically active N- α -methylbenzylsalicylaldimine promote asymmetric hydroformylation of styrene and α -methylstyrene.

In spite of the large amount of work in progress in different laboratories on olefins hydroformylation, no report has appeared up to now on «asymmetric hydroformylation», that is on the synthesis of optically active aldehydes starting with non dissymmetric olefins^{**}. As interesting indications on the nature of the catalytic complexes in the «oxo» reaction can arise from this research, we are investigating the hydroformylation of olefins using metal complexes, containing optically active ligands as catalyst or reactants.

In the present paper we report some preliminary results obtained in the hydroformylation of styrene and α -methyl styrene (scheme) in the presence of bis-(N- α -

* Received February 17, 1972.

^{**} A different possibility of synthesizing optically active aldehydes from olefins consists in the preferential hydroformylation of one antipode of a racemic mixture (stereoselective hydroformylation). Experiments in progress on the hydroformylation of (R)(S)-3-methyl-1-pentene have shown that using Co(R^{*}-Sal)₂ prepared from the (R) ligand ($[\alpha]_D^{25} -171^\circ$), the (R) antipode is hydroformylated at a slightly higher rate as shown by the small positive optical activity of the recovered olefine² and by the negative rotation of the obtained 4-methyl hexanal³.

¹ A. P. TERENT'EV, G. V. PANOVA, and E. G. RUKHADZE, *Zhur. Obshchei Chim.* 34 (1964) 3019 [*Chem. Abstr.* 61 (1964) 16003].

² P. PINO, L. LARDICCI, and L. CENTONI, *J. Org. Chem.* 24 (1959) 1339.

³ L. LARDICCI, F. NAVARI, and R. ROSSI, *Tetrahedron* 22 (1966) 1991.

Table 1. Hydroformylation of α -methylstyrene and styrene at various olefin/catalyst ratios; olefinic substrate 0.1 mole; benzene 80 ml; initial $p_{CO} = p_{H_2} = 40$ atm. (at 20°C); temperature 120°C

Run	Olefinic substrate	Catalyst	mmoles	Reaction time (hrs.)	Reaction products, % ^a		
		Type			A	B	C
1	α -methylstyrene	$Co(R^*-Sal)_2$	2.68	13 ^b	6	traces	94
2	α -methylstyrene	$[Co(CO)_4]_2/R^*-SalH$	1.75/1.75	3.2	15	traces	85
3	α -methylstyrene	$[Co(CO)_4]_2/R^*-SalH$	1.85/3.71	3.5	12	traces	88
4	α -methylstyrene	$[Co(CO)_4]_2/R^*-SalH$	1.70/6.81	4	11	traces	89
5	styrene ^c	$Co(R^*-Sal)_2$	2.68	12 ^b	11	12	68
6	styrene ^d	$[Co(CO)_4]_2/R^*-SalH$	2.10/8.40	2.5	19	27	52

^a G.l.c. evaluation. ^b Induction period ≈ 7 hours. ^c Unreacted olefin 9%. ^d Unreacted olefin 2%. A = "straight chain" aldehyde (3-phenylbutanal or 3-phenylpropanal resp.). B = "branched" aldehyde (2-methyl-2-phenylpropanal or 2-phenylpropanal resp.). C = hydrogenation product (cumene or ethylbenzene resp.).

Table 2. Optical purity and chirality of the asymmetric hydroformylation product obtained in the presence of (+)(S)-bis-(N- α -methylbenzylsalicylaldiminato)cobalt(II) or of $[Co(CO)_4]_2$ and (+)(S)-N- α -methylbenzylsalicylaldimine

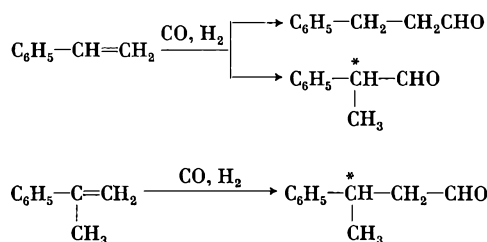
Run	Hydroformylation product considered	Product on which optical activity and chirality were determined	$\alpha_D^{25} (l=1)$ (neat)	Chirality	Hydroformylation product, minimum optical purity, %
		Product			
1	3-phenylbutanal	3-phenylbutanoic acid	+ 1.640	S	2.9 ^a
2	3-phenylbutanal	3-phenyl-1-butanol	+ 1.070	S	2.8 ^b
3	3-phenylbutanal	3-phenylbutanoic acid	- 0.395	S	0.7 ^a
4	3-phenylbutanal	3-phenylbutanoic acid	+ 0.920	S	1.6 ^a
5	2-phenylpropanal	2-phenyl-1-propanol	+ 1.400	S	2.5 ^a
6	2-phenylpropanal	2-phenyl-1-propanol	- 0.020 ^c	S	0.1 ^d
			- 0.335 ^c	S	1.9 ^d

^a Calculated taking for the optically pure (+)(S)-3-phenylbutanoic acid, $\alpha_D^{25} (l=1)$ 56.5.⁷

^b Calculated taking for the optically pure (+)(S)-3-phenyl-1-butanol, $\alpha_D^{25} (l=1)$ -39.0.⁷

^c $t = 21^\circ C$.

^d Calculated taking for the optically pure (-)(S)-3-phenyl-1-propanol, $[\alpha]_D^{25} -17.2$.⁸



methylbenzylsalicylaldiminato)cobalt(II) $[Co(R^*-Sal)_2]$ obtained from (S)-N- α -methylbenzylsalicylaldimine $[R^*-SalH]$ having $[\alpha]_D^{25} +183^\circ$.

Operating with catalytic amounts of the above complexes (Co g-atoms/moles of starting olefin $\approx 3 \cdot 10^{-3}$) rather irreproducible results were obtained; at 120°C (with $p_{CO} = p_{H_2} = 40$ atm. at room temperature) the reaction starts after a very long period (some hours) and proceeds very slowly. The obtained aldehydes show a very low optical activity, the optical purity measured on the corresponding acids or alcohols being in the range of 0.01 to 0.1%. Reproducible results were obtained using larger amounts of the cobalt complexes (Co g-atoms/moles of starting olefine $\approx 3 \cdot 10^{-2}$); furthermore, the induction period could be completely avoided by starting the hydroformylation using $[Co(CO)_4]_2$ as catalyst and adding a benzene solution of the aforementioned ligand to the reaction mixture* (Table 1).

In the case of α -methylstyrene, as already known⁵, most of the substrate is hydrogenated under "oxo" conditions; however, the small amount of 3-phenylbutanal formed has an optical purity up to 2.9%, as shown, both by oxidation⁶ to the corresponding acid and by reduction with lithium aluminium hydride⁶ to the corresponding alcohol (Table 2).

In the case of styrene the 2-phenylpropanal obtained by hydroformylation in the presence of $[Co(CO)_4]_2$ and R^*-SalH has optical purity up to 1.9%, as shown by reduction to the corresponding alcohol** (Table 2); however, this value must be regarded as a minimum one, as it is known that the aforementioned aldehyde very rapidly racemizes even under mild conditions⁹. The long

* The reaction between some tetradentate salicylaldimines and $[Co(CO)_4]_2$ in apolar solvent at room pressure giving rise to the corresponding tetracarbonylcobaltates has recently been investigated⁴.

** The reduction was carried out with lithium aluminium hydride in ether at 0°C.

⁴ F. CALDERAZZO, C. FLORIANI, R. HENZI, and F. L'EPATTENIER, *J. Chem. Soc. (A)* 1969, 1378.

⁵ J. FALBE, *Synthesen mit Kohlenmonoxyd*, Springer-Verlag, Berlin 1967, p.31 and references therein.

⁶ R. ROSSI, P. PINO, F. PIACENTI, L. LARDICCI, and G. DEL BINO, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 842.

⁷ D. J. CRAM, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 2137.

⁸ S. P. BAKSHI and E. E. TURNER, *J. Chem. Soc.* 1961, 171.

⁹ A. MCKENZIE, E. M. LUIS, and A. G. MITCHELL, *Chem. Ber.* 65 (1932) 798.

reaction time in the hydroformylation of styrene in the presence of large amount of $\text{Co}(\text{R}^*\text{-Sal})_2$ (Table 1) is therefore probably the cause of the very low optical activity obtained (Table 2).

In spite of the low optical purity of the obtained products (the enantiomeric excess found—in moles—being in all cases lower than the moles of the optically active ligand used) and in spite of the relatively high molar ratio of cobalt complex to synthesized aldehydes ($\frac{1}{2}$ to $\frac{1}{6}$ in the experiments in which the highest optical yield was obtained), the following facts have been ascertained:

- 1) Using proper conditions both the addition of hydrogen and of carbon monoxide to the olefinic substrate occur asymmetrically.
- 2) In the two cases investigated the chirality of the synthesized aldehyde corresponds to the chirality of the ligand originally present in the cobalt complex (Table 2).

The most important conclusion is that, in proper conditions, the asymmetric ligand used in our experiments must be, at least in part, present in the catalytic complex. The low asymmetric induction found up to now may be connected to an intrinsically low effect by the ligand used or/and to the presence under the reaction conditions of more than one type of catalytic complexes. In fact, if one or some of the catalytic complexes do not contain the asymmetric ligand, they can only give rise to racemic aldehyde, which dilutes the enantiomer previously produced by optically active catalytic complexes.

CARLO BOTTECHI, GIAMBATTISTA CONSIGLIO,
and PIERO PINO

Technisch-Chemisches Laboratorium der
Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

Vortragsreferate

Biochemische Vereinigung Bern

August 17, 1971

E.M. SHOOTER, J.R. PEREZ-POLO, W.W.W. DE JONG and D. STRAUS (Departments of Genetics and Biochemistry and Lt. Joseph P. Kennedy, Jr. Laboratories for Molecular Medicine, Stanford University School of Medicine, Stanford, California), *Recent Studies on the Nerve Growth Factor*

Our understanding of the chemistry of the nerve growth factor (NGF) proteins, if not of their mechanism of action, has advanced considerably in the past few years. These proteins, along with other growth factors, are found in substantial amounts in the adult male mouse submaxillary gland¹. They stimulate neurite outgrowth from embryonic sensory and sympathetic ganglia and are apparently essential for the normal development of certain neurons since antibodies to the NGF proteins prevent growth of sympathetic neuroblasts in young mice². Two types of NGF proteins have been characterized, (1) a complex form, 7S NGF, present in extracts of the submaxillary gland³ and (2) smaller basic proteins which can be isolated from the complex by dissociation at mild acid or alkaline pH^{4,5}. Recent work has concentrated on the properties of the 7S NGF complex and on a detailed characterization of the smaller NGF proteins.

The affinity of the α , γ and β subunits of 7S NGF for each other has been tested in extracts of the mouse submaxillary gland. In these experiments the 7S NGF in the original supernatant of the gland was dissociated by dialysis at mild acid or alkaline pH. The supernatant was then redialyzed to neutral pH and any reformed 7S NGF isolated by the usual procedure. A control experiment involved dialysis of the supernatant at neutral pH for the time required to achieve dissociation and reassociation before isolation of 7S NGF. Under these conditions, the yield of 7S NGF was reduced to about 60% of normal, presumably a result of proteolytic activity in the gland supernatant. However, the yield from the alkaline treated supernatant was identical and furthermore the reformed 7S NGF had the same subunit composition as the original complex.

These experiments indicate that the subunits do indeed have a high affinity for each other and recombine specifically in the presence of a large excess of inert protein⁶. They lead also to an alternative method for the isolation of 7S NGF based on this property. The new method involved first a filtration of the gland supernatant at neutral pH through an Amicon XM-100 membrane which retained 7S NGF but filtered lower molecular weight proteins. A second filtration through the same membrane was then carried out after dissociation of 7S NGF in the first residue at pH 9.6. Under these conditions the 7S NGF subunits passed through the membrane. After recombination of the subunits by dialysis to neutral pH, gel filtration through a column of Sephadex G-150 sufficed to isolate 7S NGF in excellent yield and purity.

The 7S NGF complex has also been isolated from the submaxillary glands of a number of inbred strains of mice. Although the yields varied, the specific NGF activity of these proteins was the same⁷. The ratio of the amounts of the three α , γ and β subunits in these 7S NGF's were also fairly constant although the proportions of the individual subunits within the α and γ groups differed.

¹ S. COHEN, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 46 (1960) 302.

² R. LEVI-MONTALCINI, *Harvey Lecture Ser.* 60 (1966) 217.

³ S. VARON, J. NOMURA and E.M. SHOOTER, *Biochemistry* 6 (1967) 2202.

⁴ S. VARON, J. NOMURA and E.M. SHOOTER, *Biochemistry* 7 (1968) 1296.

⁵ V. BOCCHINI and P. U. ANGELETTI, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 64 (1969) 787.

⁶ J.R. PEREZ-POLO, J.R. BAMBURG, W.W.W. DE JONG, D. STRAUS, M. BAKER and E.M. SHOOTER (1972), *Nerve Growth Factor and Its Antiserum* (Eds.: E. ZAIMIS, C.H. VERNON and D.C. EDWARDS), Athlone Press, London, in press.

⁷ J.R. BAMBURG, M.A. DERBY and E.M. SHOOTER, *Neurobiology* 1 (1971) 115.

The specific NGF activity of the β subunit isolated at acid pH is similar to that of 7S NGF, suggesting a lower specific activity for the free compared to the complexed subunit⁴. The same result has now been obtained for the β subunit isolated by chromatography at pH 11 or by isoelectric focusing (J. R. PEREZ-POLO and E. M. SHOOTER, unpublished data). The specific NGF activity of the β subunit was not altered by prolonged exposure to pH 11 although these conditions generated two other forms of the β subunit of lower isoelectric points. Although these two new species, the β^2 and β^3 subunits, retained their NGF activity, they were much less efficient in recombining with α and γ subunits to reform 7S NGF. The same phenomenon was observed after prolonged exposure of 7S NGF to pH 11, the appearance of the β^2 and β^3 species correlated well with the degree of irreversible dissociation of 7S NGF. A decrease in the specific activity of the β subunit, as a result of dissociation of 7S NGF by modification of the β subunit, was observed in these experiments. The fact that this decrease occurred in the presence of free α and γ subunits supports the contention that there is significant change in the specific NGF activity of the β subunit when it dissociates from the 7S NGF complex.

The chemical and physicochemical data obtained so far suggest that the β subunit comprises two identical polypeptide chains. Exposure to sodium dodecyl sulfate reduced the molecular weight of the β subunit from about 24,000 to a single component of molecular weight about 12,000⁵. Other denaturing agents produced the same effect even in the absence of sulfhydryl reagents. Some thirteen soluble tryptic peptides were obtained (of which two were overlapping peptides); these accounted for five out of twelve half cysteine residues in the β subunit⁶. Since the latter contained sixteen lysine and fourteen arginine residues, this data also suggested identity of the two chains. The C-terminus of the chains was present in one of the soluble tryptic peptides, lys-ala-thr-arg COOH, and one such sequence was observed per 12,000 molecular weight. Only one N-terminal region was obtained in experiments on an automatic sequenator, this began with the sequence NH₂ ser-ser-thr-his-pro. The first lysine residue occurred at position 25. The soluble tryptic peptides occupy 68 residues which are identical with residues 51 through 118 of the sequence reported by ANGELETTI and BRADSHAW⁹ for 2.5S NGF. This latter NGF species was isolated by BOCCHINI and ANGELETTI⁵ by chromatography at acid pH from the 7S NGF complex in one of the intermediate fractions (G-100 fraction) obtained during the purification of 7S NGF. The N-terminal sequence of one of the two polypeptide chains in 2.5S NGF is identical to that of the β chains. The second chain, however, is shorter and is derived from the first by the loss of the first eight amino acid residues at the N-terminus. Small amounts of this chain were detected in the β subunit preparation. The stage at which the octapeptide is cleaved from the longer chain is not yet known but both this aspect and the possible physiological role of the peptide are under investigation. The β or 2.5S NGF proteins, like the epidermal growth factor protein¹⁰, have C-terminal arginine residues and are associated in complexes with an arginine esteropeptidase subunit. As these authors have also pointed out, one role for this enzyme subunit could be the cleavage of the β or 2.5S NGF chains, as well as the EGF chain, from longer precursors.

The authors' research was aided by grants from the National Institute of Neurological Diseases and Stroke and the National Science Foundation. Summarized by the authors

⁸ L. A. GREENE, S. VARON, A. PILTCH and E. M. SHOOTER, *Neurobiology* 1 (1971) 37.

⁹ R. A. H. ANGELETTI and R. A. BRADSHAW, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* 68 (1971) 2417.

¹⁰ J. M. TAYLOR, S. COHEN and W. M. MITCHELL, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* 67 (1970) 164.

Chemische Gesellschaft Freiburg

30. November 1971

PD Dr. J. SEIBL (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), *Massenspektrometrische Untersuchungen von Ionenreaktionen in Gasphase*

Der Vortrag orientiert über den gegenwärtigen Stand laufender Forschungsarbeiten im Labor für Massenspektrometrie der ETH Zürich. Untersuchungen von R. ROBBIANI über den Mechanismus der Essigsäureelimination an spezifisch ³H-markierten Bornyl- und iso-Bornyl-acetaten liefern überraschende Ergebnisse. 3-³H₂-Bornylacetat verliert nur zu 32% deuterierte Essigsäure, davon 60% auf dem Wege einer *cis*-Elimination, iso-Bornylacetat verliert 54% deuterierte Essigsäure, zu 85% *via cis*-Elimination. Die unerwartet schlechte Selektivität für 1,2-Elimination veranlaßt eine vergleichende Untersuchung der Wasserabspaltung in den entsprechenden Alkoholen. Die Resultate erwiesen sich als so ähnlich, daß ein gleicher mechanistischer Ablauf der beiden Eliminationsreaktionen anzunehmen ist. Der Befund widerspricht der gegenwärtig akzeptierten Meinung, die eine Wasserelimination bei Alkoholen vorwiegend als 1,3 bzw. 1,4-Elimination beschreibt, die Essigsäureelimination dagegen vorwiegend als 1,2-Elimination nach einem McLafferty-Mechanismus. Diese Meinung stützt sich auf Ergebnisse, die an aliphatischen Alkoholen und Cyclohexanol sowie deren Acetylderivaten erarbeitet wurden, aber offenbar nicht verallgemeinert werden dürfen. Bei Androstan 16-²H₂-17-ol ist der Wasserstoff in Stellung 16 bei der Wasserelimination nicht betroffen, bei der Essigsäureelimination im O-Acetylderivat nur zu 15%. Dieser Anteil an 1,2-Elimination könnte nach einem McLafferty-Mechanismus ablaufen und wird auf seine sterischen Voraussetzungen hin untersucht. Die vorläufigen Ergebnisse deuten eine spezifische *cis*-Elimination an.

K. MEIER untersucht die Möglichkeiten, mit einem doppelt fokussierenden Massenspektrometer Zerfallskonstanten bzw. mittlere Lebenszeiten von Ionen in Gasphase zu messen. Die aussichtsreichste Methode scheint zu sein, die Häufigkeit metastabiler Übergänge im ersten feldfreien Raum als Funktion der Beschleunigungsspannung zu untersuchen. Bei Defokussierung der Sektorfeldspannung kann für einen wählbaren Übergang der ganze Bereich der instrumentell vorgegebenen Beschleunigungsspannungen für solche Messungen ausgenutzt werden. Erste Versuche zeigten, daß eine Änderung der Beschleunigungsspannung nicht nur die Fluggeschwindigkeit der Ionen im feldfreien Raum beeinflusst, sondern in unkontrollierbarer Weise auch die Verweilzeit der Ionen in der Quelle, mit dem Effekt, daß mit wachsender Beschleunigungsspannung eine zunehmende Anzahl metastabiler Ionen im ersten feldfreien Raum gefunden wird, so daß die Zahl meßbarer Übergänge nicht mehr mit Zerfallskonstanten korrelierbar ist. Ein Teil dieses «Quelleneffektes» ist kompensierbar, indem man die Zahl der Übergänge im ersten und zweiten feldfreien Raum bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen miteinander vergleicht, aber es wird eine Methode gesucht, die solche Messungen von Ionenquellenparametern unabhängig macht.

Die Arbeiten werden vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

Autoreferat

Chemisches Kolloquium der Universität Zürich

11 janvier 1972

M. FÉTIZON (Laboratoire de Stéréochimie, Université de Paris-Sud, Orsay), *Oxydation par le carbonate d'argent sur célite*

Le carbonate d'argent sur célite, en suspension dans un solvant non polaire, est un oxydant neutre, qui transforme les alcools primaires en aldéhydes, et les alcools secondaires en

cétones. Les groupes fonctionnels suivants ne sont pas affectés : acétate, éthylène céral, liaisons éthyléniques, conjuguées ou non, noyaux furanne, etc... Les phénols subissent un couplage oxydatif. Les *o* ou *p* diphénoles donnent des quinones.

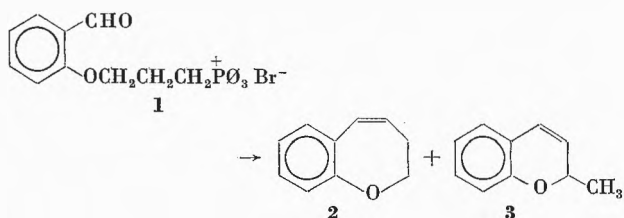
L'encombrement stérique joue un rôle important : par exemple, le cholate de méthyle est oxydé uniquement en 3. D'ailleurs, un alcool secondaire est oxydé d'autant plus facilement que l'hydrogène porté par le carbone auquel est lié le groupe OH est plus accessible.

Une interprétation de l'influence du solvant, basée sur la nature de l'état adsorbé, permet d'expliquer les résultats observés lors de l'oxydation de polyols. Autoréférent

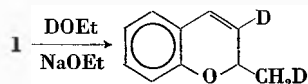
18. Januar 1972

Dr. E. E. SCHWEIZER (Department of Chemistry, University of Delaware, Newark, Delaware, USA), *Mechanism of the Formation of 2-Methyl-2H-1-benzopyran from 3(o-Formylphenoxy) propylphosphonium Salts; and Thoughts on the Mechanism of the Reaction of Carbonyl and Phosphorane Reagents in Alcoholic Solvents*

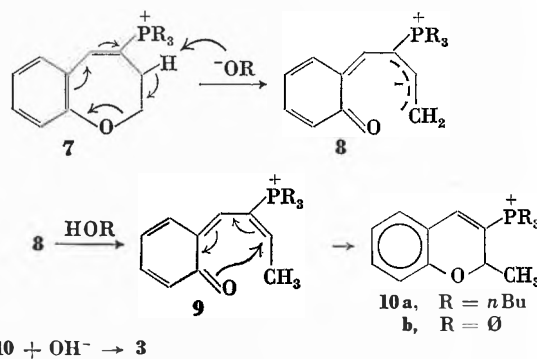
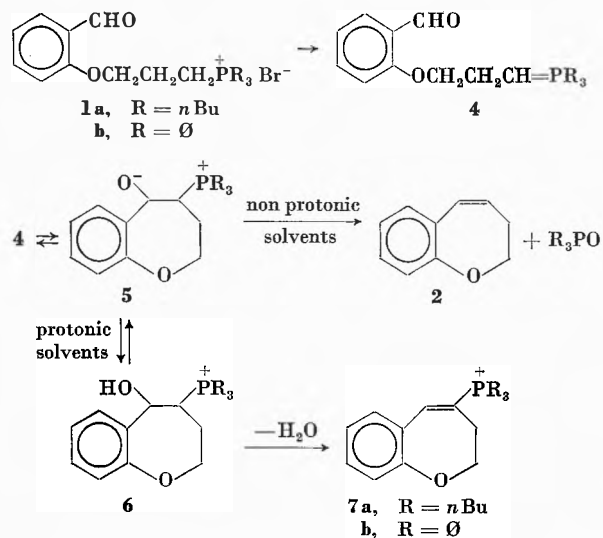
It has been shown that 3(o-formylphenoxy)propyltriphenylphosphonium bromide (**1**)¹ gives 2,3-dihydro-1-benzoxepin (**2**) in nonprotic solvents^{2,3}, polar or nonpolar. However in progressively more acidic alcoholic solvents 2-methyl-2H-1-benzopyran (**3**) is produced in greater proportion with respect to **2** until when methanol is used the exclusive product is **3**.



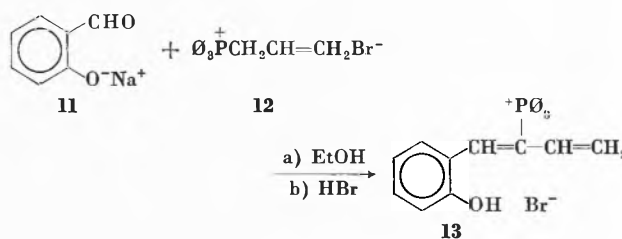
A number of possible mechanisms were contemplated, discussed, and discarded^{1,2,3}. On the basis of the data from the solvent effect², experiments in deuterated ethanol²,



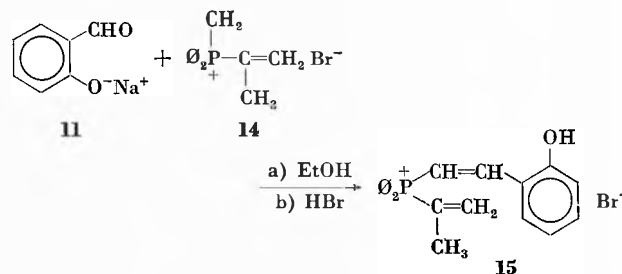
and the isolation of **7a** and **10b**, when the salts **1a** and **1b** were treated with 0.25 equivalents of base respectively, the following mechanism was proposed³:



The data obtained which led to the elucidation of the above mentioned mechanism (**1** → **3**)^{1,2,3} in addition to the following: a) the previous isolation of salt **13** from the reaction of the sodium salt of salicylaldehyde (**11**) and allyl triphenylphosphonium bromide (**12**) in ethanol⁴;



b) the isolation of salt **15** from the alcoholic reaction of **11** and isopropenyl methyl diphenylphosphonium bromide (**14**)⁵,



and c) all of the known data on the reactions of vinylphosphonium salts^{6,7,8,9,10}, have led us to propose¹¹ the following mechanism for the formation of olefins, from phosphoranes and carbonyl reagents in alcoholic solvents, in competition with the normal WITTIG and SCHOLLKOPF¹² mechanism.

It is proposed¹¹ that the dehydration step (**17** → **18**) is dependent on R, R¹, or R² being a group which will provide conjugation with the double bond formed in **18**. The hydrolysis

¹ E. E. SCHWEIZER and R. SCHEPERS, *Tetrahedron Letters* 1963, 979.

² E. E. SCHWEIZER, C. J. BERNINGER, D. M. CROUSE, R. A. DAVIS, and R. SCHEPERS LOGOTHETIS, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 207.

³ E. E. SCHWEIZER, T. MINAMI, and D. M. CROUSE, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 4028.

⁴ E. E. SCHWEIZER, E. T. SHAFFER, C. T. HUGHES, and C. J. BERNINGER, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 2907.

⁵ E. E. SCHWEIZER and A. T. WEHMAN, unpublished results.

⁶ S. TRIPPETT and R. I. WALKER, *J. Chem. Soc. (C)* 1966, 887.

⁷ E. M. RICHARDS and J. C. TEBBY, *J. Chem. Soc. (C)* 1971, 1059.

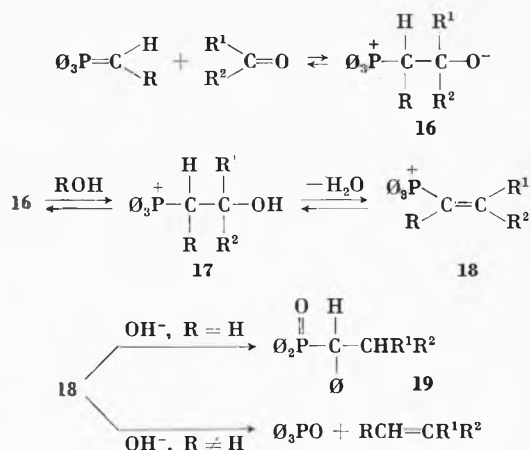
⁸ E. ZBIRAL and E. WERNER, *Ann. Chim.* 707 (1967) 130.

⁹ E. E. SCHWEIZER and A. T. WEHMAN, *J. Chem. Soc. (C)* 1970, 1901.

¹⁰ E. E. SCHWEIZER and A. T. WEHMAN, *J. Chem. Soc. (C)* 1971, 343.

¹¹ E. E. SCHWEIZER, D. M. CROUSE, T. MINAMI, and A. T. WEHMAN, *Chem. Commun.* 1971, 1000.

¹² G. WITTIG and V. SCHOLLKOPF, *Chem. Ber.* 87 (1954) 1318.



to an olefin goes when $\text{R} = \text{H}$ and R , R^1 , or R^2 is a group which is electrophilic in nature.

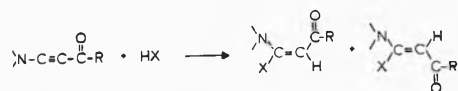
25. Januar 1972

MARKUS NEUENSCHWANDER (Institut für Organische Chemie der Universität Bern), *Die Umlagerung substituierter Aminoacrylderivate*

Acetylene mit Elektronendonator- und Elektronenakzeptorgruppen sind sehr reaktive Verbindungen, die sich mit zahlreichen Elektrophilen, Nukleophilen und Cycloadditionspartnern umsetzen¹. So erhält man mit HBF_4 über Cyclobutencyaninsalze Push-Pull-Cyclobutadiene², die sich ihrerseits durch eine hohe Reaktivität auszeichnen und u.a. zu Cyclooctatetraenen dimerisieren. Dagegen führt der Versuch, durch Umsetzung von 2 Äquivalenten Acetylen mit 1 Äquivalent Säure über Cyclobutene stabilisierte Cyclobutadiene zu gewinnen, nicht zum Erfolg, da die primär anfallenden Michael-Addukte sehr leicht Umlagerungen zu Säureamiden³ eingehen.

Wir setzten uns zum Ziel, sowohl die Addition von Säuren und Basen an die Push-Pull-Acetylene wie auch die Umlagerung der dabei entstehenden Addukte zu untersuchen, um dabei Informationen über die präparative Anwendungsbreite, den stereochemischen Verlauf und den Mechanismus dieser Reaktionen zu erhalten.

Die untersuchten Push-Pull-Acetylene ($\text{R} = \text{H}$, CH_3 , OCH_3) reagieren mit Aminen und Alkoholen meist glatt im Sinne einer Michael-Addition: Die Ausbeute ist gut bis sehr gut bei Wasser und Alkoholen, annähernd quantitativ bei sekundären Aminen,



Untersucht: $\text{R} = \text{H}$, CH_3 , OCH_3

$\text{HX} = \text{H}_2\text{O}$, CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

NH_3 , $\text{N}-\text{NH}_2$, CH_3NH_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$,

$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$

Ausbeuten: Wasser, Alkohole: 75–95 %

sek. Amine : 95 %

prim. Amine : 45–95 % (Nebenreaktionen)

Abb. 1. Addition von Nukleophilen an die Push-Pull-Acetylene

dagegen schlechter bei primären Aminen, wo eine Nebenreaktion Einfluß gewinnt. Obwohl die Konfiguration der Addukte auf Grund von Kern-Overhauser-Experimenten bekannt ist, kann infolge der geringen $\text{C}=\text{C}$ -Bindungsordnung und dementsprechend großer Isomerisierungstendenz der Addukte kein Einblick in den stereochemischen Verlauf der Addition gewonnen werden. Trotzdem erlauben Konkurrenzexperimente sowie kinetische Untersuchungen den Schluß, daß der von R. HUISGEN für die Addition von Aminen an Acetylendicarbonsäureester und Propiolsäureester gesicherte Mechanismus⁴ Gültigkeit hat:

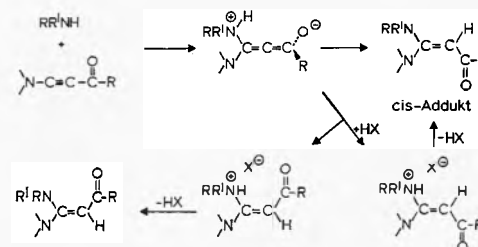


Abb. 2. Mechanismus der Addition von Aminen an Push-Pull-Acetylene

Einmal handelt es sich um eine Reaktion zweiter Ordnung, nämlich je erster Ordnung bezüglich Amin und Acetylen. Sodann nimmt die Additionsgeschwindigkeit mit folgenden Parametern zu:

- mit steigender Nukleophilie des Amins oder Alkylalkohols,
- mit zunehmendem elektrophilem Charakter von $\text{C}(3)$ des Acetylens,
- mit steigender Solvenspolarität.

Zahlreiche Säuren wie Halogenwasserstoffsäuren und Carbonsäuren können mit Push-Pull-Acetylenen umgesetzt werden, wobei sich die primär anfallenden Michael-Addukte bei schonender Aufarbeitung in einigen Fällen isolieren lassen. Allerdings tritt bei der Addition von HBr oder von Carbonsäuren an das Aldehyd- bzw. Keton-Derivat ($\text{R} = \text{H}$, CH_3) spontane Umlagerung zu Säureamiden ein. Der stereochemische Verlauf der Säure-Addition⁵ geht aus Kern-Overhauser-Experimenten hervor; er wird in erster Näherung durch den Substituenten R des Push-Pull-Acetylens bestimmt: Bei Dimethylaminopropinal ($\text{R} = \text{H}$) tritt innerhalb der NMR-Genauigkeit stereospezifische *trans*-Addition ein; bei 4-Dimethylaminobut-3-in-2-on ($\text{R} = \text{CH}_3$) dominiert das *trans*-Addukt, während bei Dimethylamino-propionsäuremethylester ($\text{R} = \text{OCH}_3$) *cis*- und *trans*-Addukt in ähnlichem Ausmaße gebildet werden.

Im Hinblick auf den Reaktionsmechanismus sind Konkurrenzversuche von Interesse, die eine im Vergleich zur Amin-Addition völlig inverse Reaktivitätsreihe der Acetylene aufzeigen: Bei der Säureaddition reagiert Dimethylamino-propionsäuremethylester ($\text{R} = \text{OCH}_3$) deutlich schneller als das Keton-Derivat ($\text{R} = \text{CH}_3$) und dieses wiederum schneller als der Aldehyd ($\text{R} = \text{H}$). Interessant ist ferner, daß sich Phenol im Gegensatz zu aliphatischen Alkoholen als Säure verhält.

¹ H. J. GAIS, K. HAFNER und M. NEUENSCHWANDER, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 2641, dort weitere Zitate.

² M. NEUENSCHWANDER und A. NIEDERHAUSER, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 519, dort weitere Zitate.

³ Eine analoge Umlagerung wurde auch bei der Umsetzung von N-Alkyl-5-phenyl-isoxazoliumsalzen mit Natriumacetat beobachtet: R. B. WOODWARD und R. A. OLOFSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 1007; *Tetrahedron Suppl.* 7 (1966) 415.

⁴ R. HUISGEN, B. GIESE und H. HUBER, *Tetrahedron Letters* 1967, 1883; B. GIESE und R. HUISGEN, *ibid.* 1889; dort weitere Zitate.

⁵ Der stereochemische Verlauf der Addition von Säuren an die Push-Pull-Acetylene kann nur durch Tieftemperatur-Experimente festgelegt werden, da bei Raumtemperatur sehr leicht *cis-trans*-Isomerisierungen eintreten.

Über den Verlauf des ersten Reaktionsschrittes geben Umsetzungen der Acetylene mit HBF_4 Auskunft: Die spektroskopischen Daten der isolierbaren kristallinen Niederschläge lehren, daß vorwiegend (wenn nicht ausschließlich) O-Protonierung eintritt.

Carbonsäuren setzen sich mit Push-Pull-Acetylenen ($\text{R} = \text{H}$, CH_3) in praktisch quantitativer Reaktion zu Säureamiden um, wobei stereospezifisch das *cis*-Acrylamid (*cis* bezüglich Vinylproton und R) gebildet wird. Analog lassen sich HCl – mit sehr guter Ausbeute – und HBr – mit schlechter Ausbeute – umsetzen, wobei im Falle von HCl Säurekatalyse notwendig ist und die thermodynamisch stabilen *trans*-Amide ($\text{R} = \text{H}$) bzw. *cis-trans*-Gleichgewichte ($\text{R} = \text{CH}_3$) anfallen. Dagegen gehen die Addukte von Säuren an Dimethylamino-propionensäuremethylester ($\text{R} = \text{OCH}_3$) keine Umlagerungen ein. – Der stereochemische Verlauf läßt sich für $\text{R} = \text{H}$ sehr leicht an der Größe der Vinyl-Kopplungskonstanten ablesen, während für $\text{R} = \text{CH}_3$ Kern-Overhauser-Experimente notwendig sind.

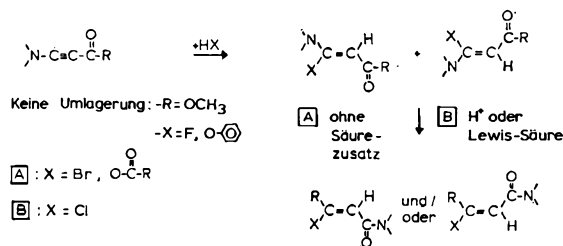


Abb. 3. Umlagerung der Säureaddukte

Bei Einhaltung energischerer Bedingungen kann man auch bei einigen Addukten von Aminen und Alkoholen an Dimethylaminopropinal ($\text{R} = \text{H}$) Umlagerungen beobachten. Dabei überrascht, daß, ausgehend von Alkohol-Addukten, unter formaler Wanderung der Alkoxygruppe die 3-Dimethylaminoacrylsäureester entstehen, wobei die thermodynamisch günstigen *trans*-Derivate mit Ausbeuten von rund 60% isolierbar sind. Andererseits lagern sich die Addukte primärer Amine unter formaler Wanderung der Dimethylaminogruppe von C(3) an die Carbonylfunktion in die N,N-Dimethylacrylamide um, doch sind die erzielten Ausbeuten präparativ nicht mehr interessant.

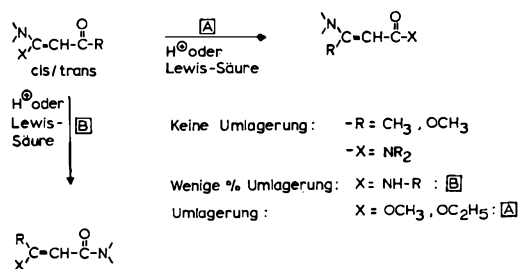
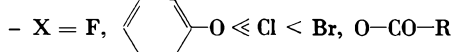
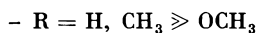


Abb. 4. Umlagerung der Addukte von Alkoholen und Aminen

Im Hinblick auf den Reaktionsmechanismus sind folgende Ergebnisse von Interesse:

- An C(3) substituierte Aminoacrylderivate lagern sich zu Säureamiden um, wenn der Substituent X eine Acyloxygruppe, eine sekundäre Aminofunktion oder ein Halogenatom ist. Ist X eine Alkoxygruppe, so entstehen unter formaler Wanderung des Substituenten X Acrylsäureester.
- Die Umlagerung wird durch Säuren oder Lewis-Säuren katalysiert, bei Carbonsäureaddukten ist keine Katalyse erforderlich. In diesem Falle entstehen in kinetisch kontrollierter Reaktion stereospezifisch *cis*-Acrylamide (*cis* bezüglich R und H), während bei Säurekatalyse thermodynamische Kontrolle der Isomerenverteilung vorliegt.

- Die Umlagerungsgeschwindigkeiten lassen sich bisher nur qualitativ abschätzen. Immerhin kann folgende Reaktivitätsreihe festgelegt werden:



Diese Resultate sowie kinetische Messungen und Kreuzungsexperimente lassen vermuten, daß die Umlagerung der Carbonsäureaddukte über die bereits von R.B. WOODWARD³ für die Reaktion von Isoxazoliumsalzen mit Na-Acetat postulierte Sechsring-Zwischenstufe verläuft. Dagegen könnte bei den Addukten von Halogenwasserstoffsäuren, Alkoholen und Aminen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt unter Austritt des Substituenten X ein stabilisiertes Vinylkation entstehen. Nukleophiler Angriff des Carbonyl-Sauerstoffs an C(3) des Vinylkations und Wiedereintritt von X in Allylstellung würde über eine Oxeten-Zwischenstufe zu Acrylsäureamiden bzw. Acrylsäureestern führen, die an C(3) den Substituenten X bzw. die Dimethylaminogruppe tragen. – Die bisherigen Hinweise auf den Reaktionsverlauf sollen durch Markierungsversuche gestützt werden.

Autoreferat

ETH-Kolloquium für Materialwissenschaften

2. Februar 1972

PD Dr. GERHARD BAYER (Institut für Kristallographie und Petrographie, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich), *Neue Entwicklung bei Oxidwerkstoffen*

Zu den Oxidwerkstoffen zählt man heute alle Materialien, die aus reinen Oxiden (z.B. Al_2O_3 , MgO , BeO , ZnO , SiO_2 , ThO_2), aus Oxidverbindungen (z.B. Spinelle, Ferrite, Perovskite, Granate, Silicate) oder aus Oxidmischungen (mehrfasige Keramik, Glaskeramik, Gläser) bestehen und die entweder in Form von Einkristallen, polykristalliner Keramik oder als Gläser verwendet werden. Im erweiterten Sinne gehören hierher auch die sogenannten Composites oder Verbundwerkstoffe, die Oxide als Hauptkomponente enthalten.

In den letzten Jahren hat sich gezeigt, daß für die ganz spezifischen und außerordentlich hohen Anforderungen in der Elektronik, Optik, Raumfahrt und Reaktortechnik die herkömmlichen Keramikverfahren, wie Zerkleinern, Mischen, Pressen, Trocknen, Sintern, nicht mehr ausreichen. Mehr und mehr hat sich daher die Forschung und Entwicklung auf die Verarbeitungsprozesse konzentriert, auf die Pulverherstellung, Formprozesse, Sintern und Nachbehandlung. Diese bestimmen letzten Endes das Gefüge oder die Mikrostruktur der Keramik und damit zu einem wesentlichen Teil auch die Eigenschaften.

Zu den Neuentwicklungen bei den Verarbeitungsprozessen zählen u.a. die Herstellung reaktiver Oxidpulver durch Hydrolyse metallorganischer Verbindungen, Sprühtrocknen und Calcinieren von Sulfat-, Citrat- oder Acetatlösungen, Gefrier-trocknung, Kopräzipitation. Für das Pressen und für die Formgebung wurden teilweise Verfahren aus der Glas-, Plastik- und Metallindustrie übernommen und modifiziert: Herstellung von Glaskeramik durch kontrollierte Kristallisation von Glasteilen oder Glaspulverpreßlingen, Walzen und Spritzen von Keramikpulvern mit Zusatz von Thermoplasten, Heißpressen (besonders bei Verbundwerkstoffen), Reaktionssintern, Herstellung von Oxidfasern durch Heißextrusion in einer Metallmatrix, isostatisches Pressen großer Formteile. Bei der Nachbehandlung gibt es neben den rein thermischen (Abschrecken, Tempern) und thermochemischen Verfahren (chemisches Polieren, Diffusionsbehandlung) auch thermomechanische Verformungsprozesse. Diese sind etwa vergleichbar dem Schmieden und führen zu einer bedeutenden Verbesserung der mechanischen

Eigenschaften. Außerdem ermöglichen sie in vielen Fällen auch die Herstellung transparenter Oxidwerkstoffe. Schließlich hat sich die Forschung im Hinblick auf die Entwicklung neuer Materialien hauptsächlich auf folgende Richtungen konzentriert: transparente und opake Glaskeramik mit besonderen optischen, elektrischen, magnetischen oder mechanischen Eigenschaften, Gläser mit regelbarer Lichtdurchlässigkeit, Halbleitergläser mit Schalteigenschaften, halbleitende Oxidfilme, durchsichtige polykristalline Oxidkeramik, elektro- und akustisch-optische Keramik, Verbundwerkstoffe auf Basis Metall/Keramik-Fasern, Plastik/Keramik-Fasern, Keramik/Keramik-Fasern. In der Reaktortechnik hat die Verwendung der Keramikwerkstoffe in den letzten Jahren ebenfalls stark zugenommen. Neben Brennstoffelementen und Moderatoren ist es besonders die Fixierung radioaktiver Abfälle in Form von Gläsern oder Keramik, die große Entwicklungsmöglichkeiten für die Zukunft zeigt. Schließlich sind im Zusammenhang mit der Umweltverschmutzung Keramikmaterialien zur Beseitigung der Abgase, Abwässer und Abfälle in Verwendung oder in Entwicklung.

Die besprochenen Beispiele zeigen, daß es durchaus möglich ist, die Eigenschaften bekannter Oxidwerkstoffe noch bedeutend zu verbessern oder zu modifizieren und so neue Anwendungsgebiete zu erschließen. Neben neuartigen Kombinationen von bereits bestehenden Materialien ist auch die Synthese neuer Verbindungen weiterhin von Interesse. Oxidwerkstoffe zählen zu den vielseitigsten und entwicklungsfähigsten Materialien. Bis vor wenigen Jahrzehnten erfolgte die Keramikherstellung noch rein empirisch. Erst die intensive wissenschaftliche Forschung, neue Untersuchungs- und Verarbeitungsmethoden haben die Möglichkeit für eine bedeutende Verbesserung und für die Neuentwicklung derartiger Werkstoffe geschaffen. Für die Zukunft erscheint vor allem eine noch stärkere Beteiligung der Chemie sehr wichtig, z.B. neue Synthesemethoden, Oberflächenbehandlung, Sintern in reaktiver Atmosphäre usw. Vielleicht gelingt es durch neue Verfahren, die für viele Anwendungen nachteilige Sprödigkeit der Oxidwerkstoffe weitgehend zu beseitigen.

Autoreferat

Chemische Gesellschaft Freiburg

15. Februar 1972

Chemische Gesellschaft Zürich

16. Februar 1972

Basler Chemische Gesellschaft

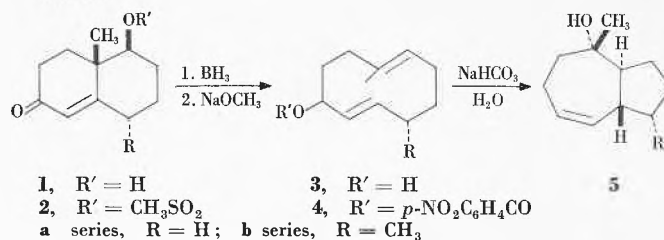
17. Februar 1972

JAMES A. MARSHALL (Department of Chemistry, Northwestern University, Evanston, Illinois, 60201, USA), *Synthetic Applications of 2,6 and 2,7-Cyclodecadienol Solvolyses*

Cyclodecanyl cations have been proposed as biogenetic precursors of hydronaphthalenic and hydroazulenic sesquiterpene natural products.¹ Synthetic schemes based upon this biogenetic proposal have met with limited success owing to the unavailability of suitable cyclodecanyl intermediates and the tendency of such compounds to give mixtures of products under cyclization conditions.² We have devised a cyclodecadienyl cation cyclization scheme leading to hydroazulenes (Chart I) which appears to circumvent the aforementioned drawbacks.³

The readily available hydroxy enone **1a**⁴ was converted to the methanesulfonate **2a** which smoothly afforded the *trans*, *trans*-2,7-cyclodecadienol **3a** upon treatment with excess diborane followed by methanolic sodium methoxide. This key synthetic step may be viewed as a GROB fragmentation reaction⁵ which proceeds *via* reduction of the ketone and hydroboration of the olefinic bond followed by conversion of the resulting alkylborane to an alkaneboronate which rapidly breaks down to the cyclodecadiene **3a**.⁶ The *p*-nitrobenzoate **4a**

Chart I

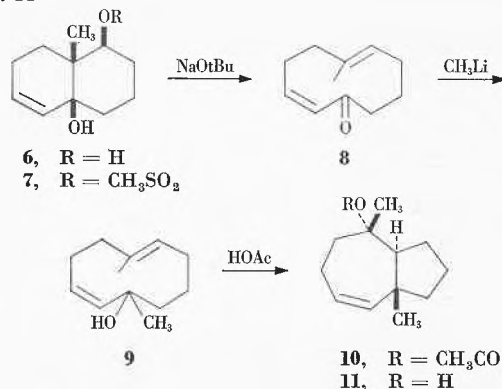


cleanly yielded the hydroazulene **5a** (80% yield) in aqueous dioxane buffered with sodium bicarbonate. The structure of this product was ascertained through independent syntheses of its dihydro derivative.

The dimethyl hydroxy enone **1b**⁷ was similarly converted to the cyclodecadienol **3b**. Solvolysis of the related *p*-nitrobenzoate **4b** gave the hydroazulene **5b**, an intermediate of some interest in connection with naturally occurring guaiazulene systems.⁸ Interestingly, this cyclization was highly stereoselective; epimeric products could not be detected by nmr analysis or gas chromatography. Once again, synthetic correlations with the dihydro derivative were used to establish stereochemistry.

An application of the cyclodecadienyl cyclization scheme to the pseudoguaianolide carbon skeleton⁸ is shown in Chart II.

Chart II



Accordingly, the diol **6**⁹ was converted to the methanesulfonate **7** which was treated with sodium *t*-butoxide in refluxing *t*-butyl alcohol to give the cyclodecadienone **8**. Addition of methyl lithium and acetolysis of the tertiary alcohol **9** at room temperature yielded (70%) the hydroazulene acetate **10**. As in the previous examples, epimeric products could not be detected. The stereochemistry was ascertained through synthetic correlations with the dihydro derivative of the alcohol **11**.

¹ J.B. HENDRICKSON, *Tetrahedron* 7 (1959) 82; L. RUZICKA, A. ESCHENMOSER, and H. HEUSSER, *Experientia* 9 (1953) 357.

² cf. E.D. BROWN, M.D. SOLOMON, J.K. SUTHERLAND, and A. TORRE, *J. Chem. Soc. (D)* 1967, 111; E.D. BROWN and J.K. SUTHERLAND, *ibid.* 1968, 1060.

³ J.A. MARSHALL and W.F. HUFFMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 6358.

⁴ J.D. COCKER and T.G. HALSALL, *J. Chem. Soc.* 1957, 3441.

⁵ C.A. GROB, *Angew. Chem. (internat. Ed.)* 8 (1969) 535; C.A. GROB and P.W. SCHIESS, *ibid.* 6 (1967) 1.

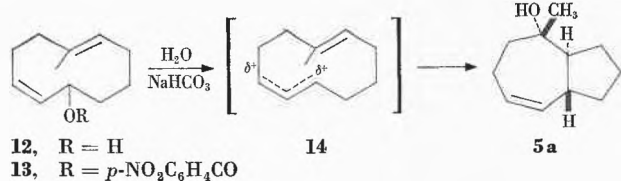
⁶ J.A. MARSHALL and G.L. BUNDY, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 4291; J.A. MARSHALL, *Synthesis* 1971, 229.

⁷ M. KATO, H. KOSUGI, and A. YOSHIKOSHI, *J. Chem. Soc. (D)* 1970, 185.

⁸ F. SORM and L. DOLEJS, *Guaianolides and Germacranolides*, Holden-Day, San Francisco 1966.

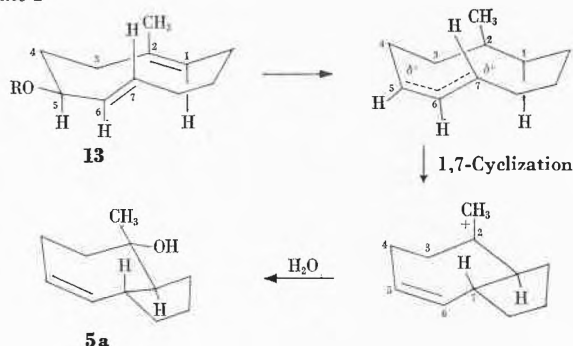
⁹ P.S. WHARTON, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 4781.

The above scheme (Chart II) was slightly modified to allow preparation of the cyclodecadienol **12**. Solvolysis of the *p*-nitrobenzoate derivative **13** afforded the previously obtained hydroazulenol **5a**. This finding supports a cyclization pathway proceeding *via* an allyl cation or related ion pair (**14**).



The foregoing results can be viewed in terms of a dissociative scheme involving a geometrically constrained allylic cation or related ion pair (Scheme I). Thus, cyclization must proceed in a 1,7 manner in order to maintain the preferred *cis* geometry of the double bond in the cycloheptane ring of the product. The alternative 1,5-cyclization of the aforementioned sickle cation would require a *trans*-cycloheptene intermediate and would expectedly generate prohibitive steric strain. The stereoselectivity of the reaction can be accounted for by consideration of the non-bonded interactions which develop during the cyclization process and the subsequent collapse of the intermediate hydroazulenyl cation.

Scheme I



Biochemische Vereinigung Bern

18. Februar 1972

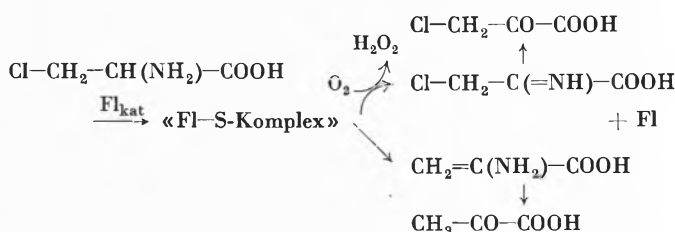
PETER HEMMERICH (Fachbereich Biologie der Universität Konstanz), *Chemische Modellstudien zum Mechanismus der Flavin-abhängigen biologischen Redox-Reaktionen*

Flavin ist der am längsten bekannte, am weitesten verbreitete und bei weitem vielseitigste Katalysator der biologischen Oxidoreduktion. Obwohl Flavoproteine in Atmung, Photosynthese, Fettsäure-Synthese und Oxygenierung (Entgiftung) Schlüsselrollen einnehmen, ist ihre Wirkungsweise «in terms of molecular structure» bisher kaum verstanden und ihre *Chemie* all dem zum Trotz wenig erforscht: Flavin vermittelt zwischen (De)hydrierung («CH-Aktivierung, C=O-Aktivierung», Hin- und Rückreaktion!), Sauerstoff-Reduktion («O₂-Aktivierung») und Elektronen-Transfer (Radikal-Oxidoreduktion). Wie werden Redox-Äquivalente hierbei übertragen?

Historisch am Anfang steht hier die «Michaelische Radikalthese», welche postuliert, daß *alle* biologischen Oxidoreduktionen «Ein-Elektron»-Übertragungen seien. Dieses Postulat wurde ausgelöst durch die Entdeckung der Stabilität von Flavinradikalen, es ist jedoch nach allem, was wir heute wissen, falsch: Nachdem inzwischen Flavinradikale chemisch wie biologisch *in extenso* beschrieben sind, steht auch fest, daß niemals solche Radikale als essentielle Zwischenstufen bei der Flavin-abhängigen CH₂C=O-Aktivierung entstehen. Anstelle

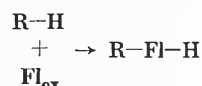
von Radikalen finden sich hier vielmehr diamagnetische, bisweilen (rot) gefärbte «Flavin-Substrat-Komplexe». Diese können unter (denaturierenden) Umständen bisweilen homolytisch zerfallen, es ist jedoch irreführend, sie deswegen als «unsichtbare Radikale» anzusprechen.

Nachdem also die CH₂C=O-Aktivierung sicherlich ein «Zwei-Elektronen»-Transfer ist, wurde bisher ohne experimentellen Beleg meist vorausgesetzt, daß die CH-Bindung heterolytisch nach C⁺, H⁻ «gespalten» wird («Hydrid-Transfer»). Dieses Postulat übersah schon die elementare Tatsache, daß in den Flavin-Substraten (Acyl-CoA, Dihyronicotinamid) die zu spaltende CH-Bindung eher C ← H als C → H präpolarisiert vorliegt. Diese von uns seit 1963 ohne allzu großen Widerhall herausgestellte Tatsache¹ hat sich inzwischen rein enzymologisch bestätigt in der Reaktion der D-Aminosäure-Oxidase mit β-Chloralanin², welche anaerob zu Pyruvat führt:

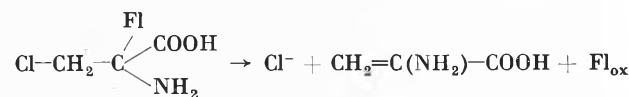


Im anaeroben Fall folgt also eine HCl-Eliminierung, welche sogar «unter Biochemikern» nicht über ein Hydrid-Ion verlaufen darf. Danach wird die «Flavin-abhängige» Dehydrierung nun als «Carbanion-Übertragung» (oder «Gruppentransfer»³) formuliert.

Es ist jedoch sehr zweifelhaft, ob nicht auch diese – zweifellos allen älteren überlegene – Formulierung nur eine (die Papierchemie erleichternde) Vereinfachung ist: Alle unsere chemischen Modelle deuten darauf hin, daß die CH-Aktivierung nicht durch eine Proton-Abstraktion⁴ eingeleitet wird, sondern eine Synchronaddition ist im Sinn der Gleichung:



Je nach den Abgangsgruppen-Eigenschaften von R kann RFlH dann unter reduzierten Bedingungen zerfallen in R⁺ + Fl_{red}H⁻ [R⁺ z.B. = NAD(P), Fl_{red}H⁻ = Leukoflavin-Anion], oder wie im obigen Fall gemäß



Die Reaktion von Chloralanin zu Pyruvat impliziert z.B. gar keine Oxidoreduktion, obwohl sie streng Flavin-katalysiert ist am Enzym – und damit ergibt sich zum erstenmal eine Verständnismöglichkeit für die bekannten «Nicht-Redox-Flavoproteine» (Oxynitrilase, Carboligase⁵): Mit dem (kovalenten!) «Komplex» wird am Flavin eine Stufe durchlaufen, in welcher

¹ P. HEMMERICH, in 14. Mosbacher Colloquium der Gesellschaft für Physiologische Chemie, Springer-Verlag, Heidelberg 1963, S. 183.

² T. WALSH, A. SCHONBRUNN und R. H. ABELES, *J. Biol. Chem.* 246 (1971) 6855.

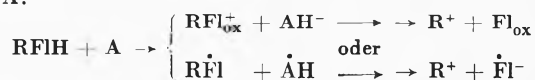
³ P. HEMMERICH, G. NAGELSCHNEIDER und C. VEEGER, *FEBS-Letters* 8 (1970) 68.

⁴ G. A. HAMILTON, in *Progr. Bioorg. Chem.* 1 (Editors: T. KAISER und F. J. KEZDY), Wiley-Interscience, New York 1971, S. 83.

⁵ V. MASSEY, F. MÜLLER, R. FELDBERG, M. SCHUMAN, P. A. SULLIVAN, L. G. HOWELL, S. G. MAYHEW, R. H. MATTHEWS und C. P. FOUST, *J. Biol. Chem.* 244 (1969) 3999. B. VENNESLAND, F. J. KEZDY, *J. Biol. Chem.* 244 (1969) 3991.

das Flavin nach seiner chemischen Struktur als Dihydroflavin anzusprechen ist: Auch in den «Nicht-Redox-Flavoproteinen» wird daher das Redox-System des Flavins spezifisch benötigt. In der Tat handelt es sich bei den durch Oxynitrilase und Carboli-gase katalysierten Reaktionen um reine «C=O-Aktivierungen».

Je nach der Natur des Restes R ist jedoch der «Komplex» RFlH auch so stabil, daß er weder protolytisch noch fragmentativ auf der reduzierten Stufe zerfallen kann, sondern erst nach Entnahme eines oder mehrerer Elektronen durch einen Akzeptor A:



Ist A ein Ein-Elektron-Akzeptor (z. B. Ferredoxin, Cytochrom b usw.), so tritt jedenfalls und nachweislich in der Folge das am Enzym meist thermodynamisch und kinetisch stabilisierte Radikal HFl auf, wonach zu fragen bleibt, ob die Hydrolyse von RFl schon auf der reduzierten Stufe oder unmittelbar nach e⁻-Entnahme auf der Radikalstufe stattgefunden hat.

Chemisch können wir zeigen, daß der «Komplex» NAD-FIH schon auf der reduzierten Stufe völlig und spontan zerfällt in NAD⁺ + Fl_{red}H⁻, wie oben erwähnt. C₂H₅-FIH ist hingegen noch nach Entnahme von 2 Elektronen, d. h. als C₂H₅-Fl⁺ClO₄, unbegrenzt haltbar, während CH₃-Fl_{ox} langsam zerfällt nach

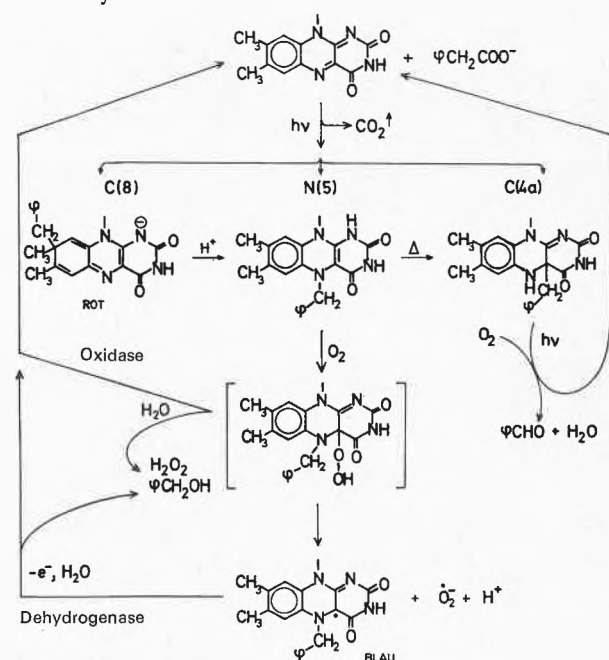


i-Prop-Fl_{ox} zerfällt hydrolytisch in i-Prop-OH + Fl_{ox} + H⁺

während t-Bu-Fl schon auf der Radikalstufe spontan hydrolysiert. Es bleiben zwei Fragen:

1. Wie entnimmt A die Elektronen aus RFlH? Die Antwort lautet mit ziemlicher Sicherheit in vielen Fällen: Über einen ternären Komplex R-Fl-A-H, z. B. einen Flavin-Substrat-Metall-Komplex oder einen Flavin-Substrat-Sauerstoff-Komplex.
2. Sind die Kontakte zwischen Substrat, Flavin und Akzeptor zweidimensional («π-Kontakte») oder eindimensional ge-

Schema: Kovalente «Flavin-Substrat-Modellkomplexe» am Beispiel der Flavin-sensibilisierten Photodecarboxylierung des Phenylacetats

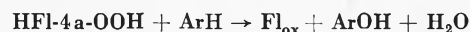


richtet («s-Kontakte»)? Alles steht dafür, daß es sich in den meisten biologisch relevanten Fällen um s-Kontakte handelt, also kurzlebige, nahezu aktivierungslose, kovalente Verknüpfungen. Verknüpfungen R-Fl kennen wir in Position C(4a), N(5) und C(8) des Flavins (Schema).

Die letzteren haben die typisch langwellige Endabsorption, welche für viele Flavin-Substrat-«Komplexe» charakteristisch ist⁶. An reaktiven Leukoflavin-Sauerstoff-Komplexen sind – nach unseren Modellstudien, welche sich in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den enzymatischen Untersuchungen der Gruppe um MASSEY befinden⁷ – zwei Typen zu postulieren, nämlich 1-H-Fl-10a-OOH und 5-H-Fl-4a-OOH. Erstere zerfallen schnell und ausschließlich heterolytisch (HFl_{ox}⁺ + OOH⁻) in Übereinstimmung damit, daß Position 10a ein «Amidin-Zentrum» ist. Letztere hingegen können, da C(4a) ein «Azo-methin-Zentrum» ist, sowohl heterolytisch wie homolytisch zerfallen, wobei im homolytischen Fall Flavin-Radikal HFl + Superoxid-Anion O₂⁻ entstehen. Hier zeichnen sich nun die folgenden Regeln ab:

Fl-10a-OOH geht einher mit schneller Autoxidation des Leukoflavoproteins und rein heterolytischem Zerfall. Die damit definierten Oxidase-Flavoproteine nehmen zwei Elektronen-äquivalente durch CH-Aktivierung synchron auf und geben zwei Elektronen-äquivalente durch O₂-Aktivierung synchron ab. Ihre Radikale sind rot (Flavosemichinon-Anionen Fl⁻), sind jedoch nur artifiziell erzeugbar, also biokatalytisch nicht essentiell.

Fl-4a-OOH hingegen geht einher mit langsamer Autoxidation des Leukoflavoproteins und bevorzugt homolytischen Zerfall. Die damit definierten Dehydrogenase-Flavoproteine nehmen ebenfalls zwei Elektronen-äquivalente durch CH-Aktivierung synchron auf, geben jedoch zwei Ein-Elektron-Äquivalente asynchron ab. Ihre natürlichen Akzeptoren sind 1e⁻-Akzeptoren (Ferredoxin- oder Häm-Eisen). Die Reaktion mit O₂ ist hier artifiziell, damit auch der Komplex Fl-4a-OOH. Die Dehydrogenase-Radikale sind blau (neutrales Flavosemichinon HFl) und biokatalytisch essentiell. Offen bleibt, ob Fl-4a-OOH bei Flavin-Oxygenasen vorkommt, wo es unter «Oxen»-Übertragung auf das Substrat zerfallen müßte, also nach der Gleichung



Es bleibt die spannende Frage, ob die asynchron weitergegebenen Einzelelektronen der Dehydrogenasen bei verschiedenem Potential (Elektron 1: Fl_{red}H⁻ → FlH, etwa -400 mV – Elektron 2: HFl → Fl_{ox}, etwa -100 mV) liegen oder ob, was wahrscheinlicher ist, durch intramolekulare Disproportionierung des Radikals ein Energie-erhaltendes Potentialausgleich stattfindet. Dies setzt das Vorhandensein eines Speicherzentrums für Radikalelektronen im Dehydrogenase-Protein voraus und würde den meist sehr komplizierten Bau der Dehydrogenasen, wie z. B. der mitochondrialen NADH-Dehydrogenase⁸, erklären. Für diese Dehydrogenase stellt sich dann die noch spannendere Frage nach dem Zusammenhang eines solchen Potentialausgleichszentrums mit dem ersten Energiekonservierungsschritt der Atmungskette.

Eine zusammenfassende Darstellung dieses Gebietes soll demnächst erscheinen⁹.

⁶ V. MASSEY, S. G. MATTHEWS, G. P. FOUST, L. G. HOWELL, C. H. WILLIAMS, G. ZANETTI, S. RONCHI, in *Pyridine Nucleotide Dependent Dehydrogenases* (Editor: H. SUND), Springer-Verlag, Heidelberg 1970, S. 393.

⁷ Contributions of V. MASSEY and P. HEMMERICH in *Proc. II. Internat. Symposium on Oxidases and Related Redox-Systems, Memphis 1971*, T. E. KING, H. S. MASON and M. MORRISON, ed. University Park Press, in press.

⁸ M. GUTMAN, T. P. SINGER und H. BEINERT, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 44 (1971) 1572.

⁹ P. HEMMERICH und G. SCHÖLLNHAMMER, in *Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe*, Springer-Verlag, Wien/New York 1972, (Editor: L. ZECHMEISTER), in Vorbereitung.

Praxis Technik Industrie

Die vorliegende *Chimia* ist in ihren beiden Teilen den Problemen des

Umweltschutzes

gewidmet. Der wissenschaftlichen Kommission des S Ch V ist es gelungen, prominente Vertreter öffentlicher Institutionen und der Industrie an der Wintertagung des Verbandes zu Worte kommen zu lassen. Die Mannigfaltigkeit der Probleme wurde dabei in treffender Form illustriert und dargestellt, wie und mit welchen Mitteln sie gelöst werden sollen. Man darf sich überzeugen, daß die Industrie die Verpflichtung zum Umweltschutz ebenso erkannt hat wie die durch Gesetz und Verordnung eingesetzten öffentlichen Instanzen, an ihrer Spitze das

Eidgenössische Amt für Umweltschutz.

Sein Direktor, Ing. F. Baldinger, stellt dieses Amt in seinem Referat (Seite 107) vor. Der gegenwärtige Stand und in wesentlichen Teilen im Gang befindlicher Ausbau des Amtes läßt es sinnvoll erscheinen, hier zunächst von einer Wiedergabe eines Organisationsschemas und der personellen Zusammensetzung abzusehen. Wir kommen zu gegebener Zeit darauf zurück.

Eidgenössische Kommission für Lufthygiene,

die dem Eidgenössischen Amt für Umweltschutz angegliedert ist und vornehmlich beratende Funktionen ausübt. Ihr Reglement wird wohl in nächster Zeit gewisse Modifikationen erfahren. Enge Zusammenarbeit mit dem Eidgenössischen Amt für Umweltschutz pflegt die

Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz, EAWAG,

eine Annexanstalt der ETH Zürich, die selbständig oder im Auftrag Forschung betreibt und bis zu einem gewissen Grad auch Dienstleistungen erbringt.

Weiter sind auch verschiedene Abteilungen der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt EMPA mit Aufgaben des Umweltschutzes betraut, z. B. auf dem Gebiet der Luftreinhalte, der Lärmbekämpfung usw. Aber auch die *Meteorologische Zentralanstalt* in Zürich, insbesondere ihre Außenstation in Payerne, leisten aktive Beiträge zum Umweltschutz.

Neben Hinweisen auf das Gebiet der Naturfasern wird der Teil «Praxis Technik Industrie» der Nummer 4 (April 1972) hauptsächlich der Schweizer Mustermesse in Basel (15. bis 25. April 1972) gewidmet sein.

Die Eidgenössische Kommission für Lufthygiene

Die Eidgenössische Kommission für Lufthygiene beim Eidgenössischen Departement des Innern wurde 1961 eingesetzt. Ihr Aufgabenkreis gemäß Bundesratsbeschluß vom 19. Januar 1962:

Die Kommission sammelt und verwertet:

- a) Beobachtungen und Meßergebnisse über die Verunreinigung (ausgenommen radioaktive) der Außenluft, insbesondere durch Industrie, Gewerbe, Landwirtschaft, Hausfeuerung und Motorfahrzeuge
- b) Beobachtungen über die Auswirkung der Luftverunreinigung auf Menschen, Tiere, Pflanzen und Materialien
- c) Beobachtungen über die Schutzmaßnahmen gegen die Luftverunreinigung und ihre Wirksamkeit

Die Kommission kann auf den genannten Gebieten Untersuchungen selber vornehmen oder veranlassen. Sie hat dem Departement des Innern regelmäßig Bericht zu er-

statten und geeignete Maßnahmen zur Bekämpfung der Luftverunreinigung vorzuschlagen. Sie fördert ferner die Aufklärung von Behörden, Organisationen und der Allgemeinheit über die Notwendigkeit und die Möglichkeiten zur Bekämpfung der Luftverunreinigung. Bisher sind zwei ausführliche Berichte erschienen und eine Reihe von Richtlinien erlassen worden. 1964 wurde erstmals ein Antrag zur Einführung eines Verfassungsartikels über den Umweltschutz gestellt. Ferner wurde zu zahlreichen Gesetzesentwürfen Stellung genommen und die Änderung einzelner Verordnungen beantragt. Es wurden größere Untersuchungen über die Verunreinigung der Luft und ihre Auswirkungen durchgeführt.

Präsident: Prof. Dr. med. D. Högger, Zürich

Mitglieder: Julius Binder, Dr. iur., Nationalrat, Burghaldenstrasse 22, 5400 Baden; Bruno Böhlen, PD, Dr. ing. chem. ETH, Vizedirektor, Amt für Umweltschutz, 3003 Bern; Adrien Bolay, ing. agr., Adjoint Station fédérale d'essais agricoles de Lausanne, 1260 Changins-sur-Nyon; Ernest Bovay, Dr ès sc., Direktor, Eidgenössische Agrikulturchemische Ver-

suchsanstalt, 3097 Liebfeld-Bern; Paul Desbaumes, ing.-chim., chef de la Section de toxicologie industrielle, 23, avenue Ste-Clotilde, 1200 Genève; Alois Grendelmeier, Dr. iur., alt Nationalrat, Rechtsanwalt, Utoquai 39, 8008 Zürich; Walter Heß, Gesundheitsinspektor der Stadt Zürich, 8035 Zürich; Werner Jutzi, dipl. ing.-chem. Dr. sc. techn., Vorsteher der Abteilung Luftfremdstoffe, Feuerungen EMPA, 8600 Dübendorf; Theodor Keller, dipl. Forsting., Dr. phil., stellvertretender Direktor, Eidgenössische Anstalt für das forstliche Versuchswesen, 8903 Birmensdorf; Felix Leuppi, dipl. Chem., Vorsteher Amt für Lufthygiene des Kantons Basel-Land, Rheinstraße 31, 4410 Liestal; Marc Lob, Prof. Dr en médecine, chargé de cours à la faculté de médecine, 18, rue César-Roux, 1000 Lausanne; Fritz Maritz, Dr., Leiter des ökologischen Laboratoriums, Ciba-Geigy AG, 4153 Schweizerhalle; H. R. Müller, Sektionschef, Unterabteilung Straßenverkehr der Eidgenössischen Polizeiabteilung, 3003 Bern; H. Pfisterer, Dr. med., Kantonsarzt, 5000 Aarau; A. Sauter, Dr. med., Direktor des Eidgenössischen Gesundheitsamtes, 3001 Bern; Raymond Schneider, lic. sc. phys. et math., Direktor der Schweizerischen Meteorologische Zentralanstalt, 8044 Zürich; G. Stucky, Dr. iur., Geschäftsführer der Erdöl-Vereinigung, Militärstraße 24, 8004 Zürich; P. Tschumi, Prof. Dr., Grächwil, 3045 Meikirch; K. Wegmann, Dr. iur., Vizedirektor der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie, Nordstraße 15, 8035 Zürich

Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG) an den Eidgenössischen Technischen Hochschulen

Allgemeines

Das Institut ist eine *Annexanstalt der Eidgenössischen Technischen Hochschulen*. Es befaßt sich mit *Forschung, Lehre und Beratung* auf den Gebieten der Siedlungswasserwirtschaft und des Gewässerschutzes.

Mit dem in der Außenstation der ETH in Dübendorf befindlichen Institut verbunden sind:



Abb. 1. Übersichtsbild über die technische Versuchsanlage. Links im Bild Abwasser-Verteilerturm; rechts davon (hintereinander) zwei Vorklär-Trichterbecken von je 12,5 m³ Inhalt; noch weiter nach rechts vier hintereinanderliegende Belebtschlammbecken; schließlich das in vier Sektoren unterteilte Nachklärbecken. Ganz rechts im Bild das System der 7 Testrinnen

1. Eine *technische Versuchsanlage* für Abwasserreinigungs- und Wasseraufbereitungsversuche im halbtechnischen Maßstab. Diese Anlage enthält auch künstliche Kanäle zur experimentellen Prüfung von Selbstreinigungsmechanismen.
2. Ein *Seenforschungs-Laboratorium* in Kastanienbaum, das auch das hydrobiologische Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule enthält.
3. Das *International Reference Centre for Wastes Management*, das den Mitgliedstaaten der Weltgesundheitsorganisation bei der Lösung von Problemen der Behandlung, Weiter- oder Wiederverwendung von Abfallstoffen zur Verfügung steht und bei der Ausbildung von Fachleuten aus Entwicklungsländern behilflich ist.

Vorgesetzte Behörde ist der Schweizerische Schulrat, welcher seinerseits dem Schweizerischen Bundesrat untersteht. Organisation und Betrieb der Anstalt sind in einer bundesrätlichen Verordnung (21. Dezember 1970) festgelegt.

Mitarbeiter: 100, davon 40 mit wissenschaftlicher Ausbildung; zusätzlich etwa 25 Doktoranden.

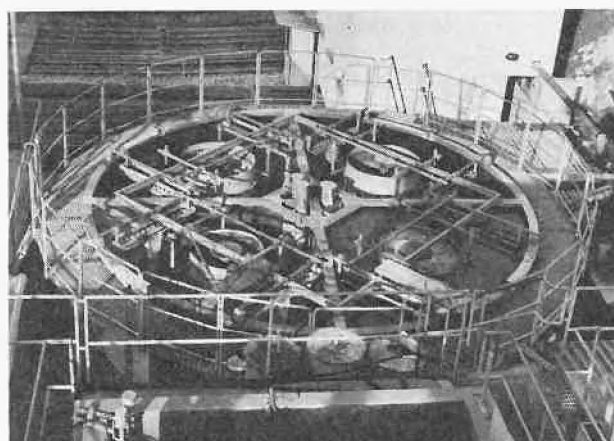


Abb. 2. Das in vier voneinander unabhängige Sektoren geteilte Nachklärbecken

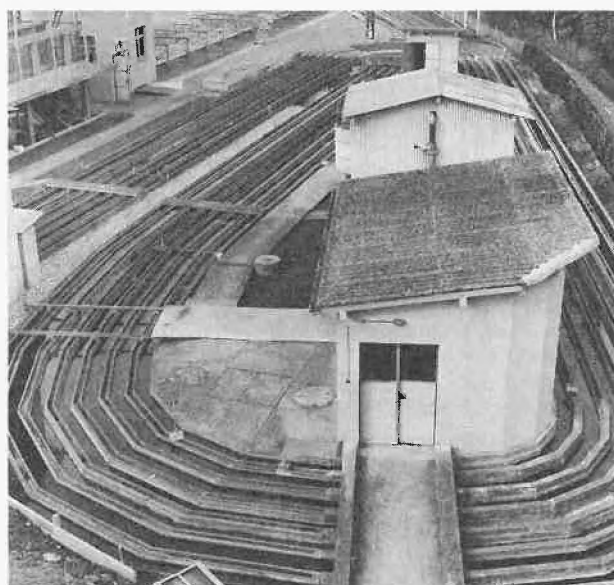


Abb. 3. Das aus 7 je 200 m langen Kanälen bestehende System der Testrinnen

Abteilungen: Chemie (Prof. Dr. Werner Stumm), Biologie (Prof. Dr. K. Wuhrmann). Müllforschung (Prof. Dr. R. Braun),

Limnologie (Prof. Dr. H. Ambühl), Ingenieurwissenschaften (dipl. Ing. W. Munz, Stellvertreter), Geologie (Dr. P. Nänny), Radioaktivität (Frau Dr. M. M. Bezzegh), Fischereiwissenschaften (Dr. W. Geiger), International Reference Centre (dipl. Ing. H. R. Wasmer).

Direktion: Prof. Dr. Werner Stumm; dipl. Ing. H. R. Wasmer, stellvertretender Direktor. Frühere Direktoren: Dr. U. A. Corti, bis 1952; Prof. Dr. O. Jaag, 1952 bis 1970.

Lehre

Professoren: Werner Stumm, K. Wuhrmann, R. Braun, H. Ambühl.

Lehrbeauftragte: W. Geiger (Universität Genf), H. R. Wasmer, M. Kavanaugh, R. Helmer.

- Vorlesungen an der ETH Zürich auf dem Gebiete der Umweltwissenschaften, der Chemie und Biologie natürlicher Gewässer, der Ozeanographie, des Gewässerschutzes, der Verfahrenstechnik der Wasseraufbereitung, der Mikrobiologie der Abwasserreinigung, der Müllbeseitigung, der Siedlungswasserwirtschaft und des Siedlungswasserbaus.
- Ausbildung von Diplomanden und Doktoranden in den Abteilungen für Bau- und Kulturingenieure und für Naturwissenschaften. Ein Nachdiplomstudium für Naturwissenschaftler und Ingenieure auf dem Gebiete der Siedlungswasserwirtschaft und des Gewässerschutzes ist in Vorbereitung.
- Fortbildungskurse in Siedlungswasserwirtschaft für Ingenieure.
- Fortbildungskurse in Hydrobiologie und Limnologie.
- Ausbildung von Stipendiaten der Welt-Gesundheits-Organisation.

Forschung

Quantitative Erfassung der chemischen, biologischen und physikalischen Prozesse natürlicher Gewässer, vor allem auch die Untersuchung der Vorgänge der Verteilung und der Kreisläufe der Elemente.

Erarbeitung von Erkenntnissen über die Wechselwirkung zwischen Organismen und der nichtbiologischen Umwelt und die Erfassung ökologischer Gesetzmäßigkeiten, insbesondere der Toleranzgrenzen der Veränderungen der chemischen und chemisch-physikalischen Verhältnisse verschiedener Gewässertypen.

Qualitative und spezifische quantitative analytische Erfassung von Bestandteilen natürlicher Gewässer zur Beurteilung der Wasserqualität und zur Ausarbeitung und Planung von Gewässerschutzmaßnahmen.

Erfassung des Verhaltens von Seen-Ökosystemen und deren Prozesse als Folge der Stoffeinträge und Stoffabgänge (Ausfluß und Sedimente).

Aufklärung der physikalisch-chemischen und biologischen Vorgänge bei den Einheitsverfahren der Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Abfallbeseitigung; Anwendung chemie-ingenieurmäßiger Verfahrenstechnik und ökonomischer und systemanalytischer Forschung auf Einheitsprozesse.

Ausarbeitung von Methoden der Rückführung der menschlichen und industriellen Abgänge in die langsamsten natürlichen Kreisläufe.

Beratung

von Bundesstellen, Kantonen, Gemeinden und Privaten. Erwerbsmäßige Projektierungsarbeiten oder andere Aufgaben, die privatwirtschaftlich zu lösen sind, werden nicht angenommen.

Mitarbeit in internationalen Organisationen: Europäische Wirtschafts-Gemeinschaft (OECD), Welt-Gesundheits-Organisation, Internationale Kommission zum Schutze des Rheines gegen Verunreinigung, Internationale Gewässerschutzkommission für den Bodensee, usw.

Repräsentative Publikationen (1970)

Wasserversorgung

- Bezzegh M. M., Dekontaminierung von radioaktiv verseuchtem Wasser mit Torffiltern, *Schweiz. Z. Hydrol.* 32, 226–70.
- von Moos A. und P. Nänny, Grundwasseruntersuchungen im Klettgau, Kanton Schaffhausen, *Eclogae Geol. Helv.* 63, 467–81.
- Nänny P., Probleme der Speisung des Grundwasservorkommens im Gebiet von Tenero-Gordola im Zusammenhang mit der Erstellung des Verzasca-Kraftwerkes, *GWA* 50, 91–7.
- Singer Ph. C. und W. Stumm, The Solubility of Ferrous Iron in Carbonate-Bearing Waters, *J. Amer. Wat. Wks. Assoc.* 62, 198–202.
- Stumm W., Huang C. P. und S. R. Jenkins, Specific Chemical Interaction Affecting the Stability of Dispersed Systems, *Croatica Chimica Acta* 42, 223–45.

Gewässerschutz

- Braun R., Reinhaltung von Wasser und Luft, *Bull. Schweiz. Akad. Med. Wiss.* 26, 344–51.
- Jaag O. (Mitarbeiter: E. Michelsen, M. Pavoni, M. M. Bezzegh, A. v. Hirschheydt, W. Obrist), Abwasserschäden einschließlich der Schäden durch Müll, in: Sorauer, *Handbuch der Pflanzenkrankheiten*, Band I (7. Auflage), 4. Lieferung, Parey, Berlin 1970, S. 171–215.
- Klein K., H. Ruchti, H. Sontheimer, U. Unger, Verfahren zur Untersuchung von festen, schwimmfähigen Ölbindemitteln, *DGM* 14, 138–41.
- Peter G. und K. Wuhrmann, Contribution to the problem of bioflocculation in the activated sludge process, *Proceedings of the Water Pollution Research Conference, San Francisco 1970*.
- Singer Ph. C. und W. Stumm, Acidic Mine Drainage: The Rate-Determining Step, *Science* 167, 1121–3.
- Leckie J. O. und W. Stumm, Phosphate Precipitation, in *Water Quality Improvement by Physical and Chemical Processes* (Editors: E. F. Gloyna und W. W. Eckenfelder), S. 237–50, University of Texas Press, 1970.
- Wuhrmann K., Selbstreinigung in Fließgewässern, *ATV-Berichtsheft*, Nr. 23, 15–32.

Chemie und Biologie natürlicher Gewässer

- Mittelholzer E., Populationsdynamik und Produktion des Zooplanktons im Greifensee und im Vierwaldstättersee, *Schweiz. Z. Hydrol.* 32, 90–149.
- Schegg E. und R. Ruschke, Beitrag zur Bakterienökologie einiger Seen des Schwarzwaldes und der Schweiz. Eine vergleichende Darstellung unter Anwendung der Direktzählmethode und einer differenzierten Plattenmethode, *Schweiz. Z. Hydrol.* 32, 192–213.
- Strickler J. R., Über das Schwimmverhalten von Cyclopoiden bei Verminderungen der Bestrahlungsstärke, *Schweiz. Z. Hydrol.* 32, 150–80.
- Stumm W. und J. O. Leckie, Phosphate Exchange with Sediments; its Role in the Productivity of Surface Water, *Proceedings of the 5th International Water Pollution Research Conference, San Francisco 1970*.
- Stumm W. und J. J. Morgan, *Aquatic Chemistry*, 583 S., Wiley-Interscience, New York 1970.
- Hahn H. H. und W. Stumm, The Role of Coagulation in Natural Waters, *Amer. J. Sci.* 268, 354–68.
- Zimmermann U. und H. Ambühl, Zur Methodik der quantitativen biologischen Probenahme in stark strömenden Flüssen, *Schweiz. Z. Hydrol.* 32, 340–4.

Feste Abfälle

- Braun R., Reinhaltung unseres Lebensraumes, *Der Städtetag*, S. 651–4, Kohlhammer, Stuttgart 1970.
- Braun R., Probleme der Beseitigung anorganischer Industrieschlämme, *Dechema-Monographien* 64.
- v. Hirschheydt A. und W. Obrist, Feste Abfallstoffe, in: Sorauer, *Handbuch der Pflanzenkrankheiten*, Teil II: *Abwasserschäden einschließlich Schäden durch Müll*, Band I, 4. Lieferung, S. 199–215, Parey, Berlin 1970.
- Rollé G., W. Obrist und B. Aerne, Methoden zur Untersuchung von Abfallstoffen, Polykopia, EAWG, deutsch und englisch.
- Stickelberger D., Schweizerische Keckrichtkompostwerke, *Neue Zürcher Zeitung*, Nr. 570, Beilage Technik.

Gewässerschutz in der chemischen Industrie*

Von B. List **

Es wird im folgenden versucht, über das Thema einen gedrängten Überblick, der nicht vollständig sein kann, zu geben. Einige Angaben über Gewässerschutzmaßnahmen im Lonza-Werk in Visp sollen zur Abrundung des Bildes beitragen.

Die Lage – die Probleme

Die Abwasserprobleme, wie alle Umweltschutzprobleme überhaupt, sind von uns allen, d. h. von jedem Bürger, zusammen mit dem Staat, von Staat zu Staat, weltweit als Gemeinschaftsaufgabe zu lösen. Und da es in vielen Fällen um die Lösung von äußerst komplexen Problemen geht, gilt es die Proportionen zu wahren. Auch daran ist zu denken, daß technische Realisationen Zeit brauchen. Es sei nur daran erinnert, daß für Planung und Bau von öffentlichen wie industriellen Abwasserreinigungsanlagen aus verschiedenen erklärten Gründen oft mehr als zwei bis drei Jahre Zeit benötigt werden.

Wir sind auch darauf angewiesen, auf Grund von *sachlichen* Überlegungen und Unterlagen unsere Entscheidungen treffen zu können. Dies wird aber nicht immer einfach sein; es sei nur daran erinnert, daß sich die Experten aus aller Welt irrten, als sie die Folgen des Assuan-Dammes für das Nildelta voraussagten. Sie dachten nicht daran, daß durch den Bau die natürliche Lehmdüngung unterbunden wird. Heute sind nun pro Jahr 1,8 Millionen Tonnen Dünger, die über eine halbe Milliarde Franken kosten, nötig, um den Nillehm zu ersetzen. Dazu kommt eine noch schlimmere Tatsache: Man stellte nämlich fest, daß über das Grundwasser seit jeher Meersalz ins Innere des Landes dringt. Da nun aber der Nil nicht mehr jährlich einmal über die Ufer tritt und dieses Salz wegschwemmt, kann das Land in wenigen Jahren zur Salzwüste werden. Die Kosten der Abwehrmaßnahmen werden über 4 Milliarden Franken betragen, also ebensoviel wie die Baukosten des Assuan-Dammes.

Sachliche Überlegungen und Unterlagen sind nun insbesondere notwendig über *die* zumutbaren Mengen, *die* Schwellenwerte von Substanzen im Abwasser, in der Luft, usw., die das Ökosystem nicht gefährden. Aufgrund von solchen Schwellenwerten könnten Grenzwerte festgelegt werden, die Voraussetzung für eine Gesetzgebung sind. Grenzwerte zur Erhaltung der Biosymmetrie sind jedoch so lange fragwürdig, als wir über das Gleichgewicht der Natur nur bruchstückhaft Bescheid wissen. Unseren Wissenschaftlern, die sich mit dieser Materie befassen, stehen harte Jahre, Jahrzehnte dauernde Arbeiten bevor.

Es ist wohl unnötig zu sagen, daß die chemische Industrie nicht erst seit gestern, sondern schon seit langem Umweltschutz und Gewässerschutz betrieben hat, nur geschah dies nicht unter diesem Namen. Enorme Beträge wurden in den letzten Jahren dafür ausgegeben. Die chemische Industrie ist sich aber bewußt, daß weitere Anstrengungen unternommen werden müssen; sie wird weiterhin aktiv und befruchtend tätig sein.

In einem Werk, einem Betrieb spielen zur Verwirklichung eines umfassenden Umweltschutzes, eines umfassenden Gewässerschutzes neben technischen, finanziellen und kaufmännischen Problemen vor allem menschliche Probleme eine maßgebliche Rolle. Dieser Tatsache muß in jeder Hierarchiestufe größte Aufmerksamkeit geschenkt werden und erfordert die entsprechende Mitwirkung aller. In der Lonza wurde nun zur raschen Vervollständigung des Umweltschutzes, des Gewässerschutzes ein begleitendes 11-Punkte-Memorandum zusammengestellt. Es lautet wie folgt:

1. Probleme erkennen

Bevor Probleme des Umweltschutzes, des Gewässerschutzes gelöst werden können, müssen sie *erkannt* werden. Das setzt voraus, daß alle, Vorgesetzte, Meister, Angestellte und Arbeiter über die natürliche Umwelt und die Verschmutzung im Bilde sind, was erfordert, daß sie gelehrt werden, und – sofern möglich – sich selbst weiterbilden.

2. Messen der Umweltverschmutzung, der Gewässerverschmutzung

Das laufende Messen der Umweltverschmutzung, der Gewässerverschmutzung ist Voraussetzung zu ihrer zielgerichteten Abhilfe.

3. Einsetzen von Forschung und Entwicklung, von Betriebslaboratorien und Ingenieurabteilung

Es sind Wege zu suchen, die Umweltverschmutzung, die Gewässerverschmutzung schon in ihrem Ursprung zu erkennen. Dafür sind Forschung und Entwicklung, Betriebslaboratorien und Ingenieurabteilung vermehrt einzusetzen. Neue Prozesse, neue Verfahren, neue Betriebsanlagen sollen hinsichtlich Umweltverschmutzung, hinsichtlich Gewässerverschmutzung bereits optimal durchdacht und gelöst sein. Eine laufende Optimierung und Verbesserung der bestehenden Prozesse ist selbstverständlich. Gegebenenfalls müssen für bestehende Prozesse neue umweltfreundlichere, gewässerfreundlichere Verfahren gesucht werden. An den Betriebsanlagen sind vor allfälligen Produktionserhöhungen bereits die nötigen Umweltschutz- bzw. Gewässerschutzmaßnahmen zu ergreifen.

Vermehrt ist der Gedanke des Recyclings zu verfolgen, indem *Wasser und Luft wieder gewonnen, wieder benützt oder wieder in den Umlauf* gebracht werden. Die anfallenden gasförmigen, flüssigen oder festen Abfallstoffe sind möglichst an der Quelle zu erfassen, was ein Recycling oder deren billigste Vernichtung erlaubt.

4. Pflegen des Erfahrungsaustausches

Ein Erfahrungsaustausch auf dem Gebiete des Umweltschutzes innerhalb der verschiedenen Werke eines Konzerns, innerhalb eines Werkes wird in gewissen Fällen raschere, zweckdienlichere und billigere Lösungen ermöglichen. Nicht zu vergessen ist dabei, daß heute jede Industrie, auch die Konkurrenz, den Erfahrungsaustausch sucht, wobei selbstverständlich keine Fabrikationsgeheimnisse zur Sprache kommen dürfen.

5. Gewinnen von Arbeitskräften für den Umweltschutz, für den Gewässerschutz

Vorgesetzte, Meister, Angestellte und Arbeiter sind für die Sache des Umweltschutzes, des Gewässerschutzes zu ge-

* Vortrag, gehalten an der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes (Umweltschutz in der chemischen Industrie) am 5. Februar 1972 in Attisholz.

** Dr. Bruno List, Vizedirektor, Beauftragter für Umweltschutz der Lonza AG, CH-4002 Basel.

winnen, besonders von Arbeitsplätzen, an denen Unfälle durch Luft- und Wasserverschmutzung vorkommen können. Dadurch kann eine größere Zahl von Mißgeschicken, welche durch einfache Fehler verursacht werden, verhütet werden. – Vor allem gilt es, die Jungen zu gewinnen. Sie werden die Zukunft meistern müssen. Sie werden deshalb auch mithelfen, die Umweltbedingungen zu verbessern.

6. Laufendes Orientieren über Erkenntnisse und Maßnahmen

Laufende Orientierungen über Erkenntnisse und Maßnahmen erlauben die Belange des Umweltschutzes, des Gewässerschutzes eindringlich und ständig darzulegen. – Durch Orientierungen in Zeitungen und Zeitschriften sollen der Öffentlichkeit insbesondere alle Sanierungen bekanntgemacht werden. Aber auch die Grenzen der Sanierungsmöglichkeiten sind aufzuzeigen.

7. Aussprachen

Aussprachen helfen mit, die Belange des Umweltschutzes, des Gewässerschutzes sachlich zu fördern.

8. Orientieren über die Kosten

Umweltschutz, Gewässerschutz wird viel kosten. Viele in gewissen Fällen erforderliche Reinigungsverfahren werden teuer, ja sogar sehr teuer sein. Es wird deshalb, wie meistens im Leben, ein Kompromiß geschlossen werden müssen. Man wird erkennen müssen, daß nicht alles 100-prozentig saniert werden kann, ohne unsern technischen Fortschritt, unsern Lebensstandard aufgeben zu müssen. Man wird nicht alles haben können, ein Maximum an Umweltschutz und ein Maximum an Konsumgütern. Man wird erkennen, daß man sich für *die* Umwelt entscheiden muß, die dem Leben entspricht, das man führen will.

9. Ruhig bleiben

Es ist leicht, die gesamte Industrie in der Welt jetzt für *die* durch die Unwissenheit und Nachlässigkeit eines Jahrhunderts belastete Umwelt zu kritisieren. Man wird deshalb darauf angewiesen sein, einen klaren Kopf zu behalten. Es wird alles zu versuchen sein, selbstverständlich mit legalen Mitteln, um Vertrauen von den Menschen zu erhalten, welche Änderungen erwarten oder wünschen.

10. Zusammenarbeiten mit Stellen außerhalb der Industrie

Nicht nur innerhalb eines Konzerns, sondern auch zu auswärtigen Stellen, seien es Behörden, staatliche Ämter, Vereine, Fachleute oder Wissenschaftler, kann eine enge Zusammenarbeit zur Realisierung des Umweltschutzes, des Gewässerschutzes nur förderlich sein.

11. Handeln

Umweltschutz, Gewässerschutz darf nicht eine Angelegenheit der Verpflichtung oder des Widerstandes gegen den Druck der Öffentlichkeit sein. Es muß vielmehr alles Nötige innerhalb einer möglichst kurzen Zeit veranlaßt und ausgeführt werden. Es ist aktiver Umweltschutz, aktiver Gewässerschutz zu betreiben.

Die Ausführung

Für einen sachgemäßen Gewässerschutz in der chemischen Industrie ist die Erfassung der Abwässer an Ort und Stelle des Anfalls nach Menge und Verschmutzungsgrad, wenn möglich unter Angabe der Zusammensetzung, grundlegend. Daraus resultiert ein Abwasserkataster für ein Werk, getrennt nach Fabrikationen. Er wird es auch erlauben, die für die Abwasserreinigung anfallenden Kosten auf die einzelnen hergestellten Produkte zu verteilen. Die Stoffbilanzen für die einzelnen Verfahren zur Herstellung der Produkte werden Anhaltspunkte darüber geben, ob und wie Verbesserungen möglich sind. Falls Produkte nach dem Batch-Verfahren, also diskontinuierlich, hergestellt werden, können die Stoffbilanzen zur Aufstellung von solchen Produktionsprogrammen, welche eine möglichst gleichmäßige Schmutzbelastung der ARA erlauben, herangezogen werden. Eine solche Steuerung der Produktion wird aber eine erhöhte Lagerhaltung der Endprodukte voraussetzen.

Voraussetzung für einen wirksamen Gewässerschutz, für eine wirtschaftliche und wirkungsvolle Abwasserbehandlung in der chemischen Industrie ist selbstverständlich eine Trennung der verschiedenen anfallenden Abwasserarten. Grundsätzlich soll mindestens ein Dreier-Kanalisationsnetz vorgesehen werden, so daß

1. sauberes Meteor- und Kühlwasser, letzteres eventuell nach nochmaligem Gebrauch, direkt in einen Vorfluter geleitet werden kann,
2. Fäkal- und Sanitärabwasser direkt in die öffentliche Kanalisation geleitet werden kann und
3. chemisches Abwasser nach eventueller Vorbehandlung über eine Neutralisationsanlage der Abwasserreinigungsanlage zugeleitet werden kann.

Im Lonza-Werk in Visp werden die anfallenden Abwässer in den einzelnen Betrieben vielfach individuell vorgereinigt, bevor sie über Rohrstraßen der Neutralisation zugeführt werden. Flüchtige Nebenprodukte werden, insbesondere zur Geruchsminderung, gestrippt oder abdestilliert. Feste Nebensubstanzen werden in einigen Fällen durch Sedimentation entfernt und dann der Verbrennung zugeführt. Auch Dekantierungen und Extraktionen helfen mit, die Abwasserlast herabzusetzen, wobei anfallende flüssige Produkte im Kesselhaus mit Hilfe von Spezialbrennern zur Wärmeerzeugung verwendet werden. Zur weiteren Verminderung der Abwasserlast strebt man an, Waschwasser und Mutterlaugen rekulieren zu lassen. Cyanid wird am Anfallsort vernichtet.

Die gesamthaft sauren Abwässer werden in einer zentralen Neutralisationsanlage mit Kalkmilch behandelt, wobei gleichzeitig durch Flockung ein guter Reinigungseffekt erzielt wird. Aus dem Neutralisationsbecken gelangen die Abwässer in ein Sedimentationsbecken, in welchem unlösliche Salze, Hydroxide, organische Feststoffe, Harze, dispergierte öllartige Substanzen abgetrennt werden. Das nachgeschaltete Pufferbecken bezweckt eine bessere Durchmischung des Abwassers und garantiert deshalb eine konstantere Abflußlast. Beide Becken, Sedimentations- und Pufferbecken, fassen zusammen den Abwasseranfall von etwa 16 Stunden. Es ist nun vorgesehen, von hier aus das Abwasser auf die sich im Projektstadium befindliche ARA zu leiten. Dazu wird voraussichtlich eine 2 km lange Leitung notwendig sein. Heute gelangt das neutralisierte und behandelte Abwasser in einen der durch das Werksareal führenden Kanäle, in welche auch alles Meteor- und Kühlwasser geleitet wird. Im Hauptkanal, dem Großgrundkanal, ist ein Ölfang eingebaut, der nicht nur allfälliges Öl, sondern auch eventuell noch vorhandene Oberflächenschwimm-

stoffe zurückhält. 9 km unterhalb des Werkes Visp mündet der Großgrundkanal in den Rotten (so wird die Rhone im Oberwallis genannt). Zur Vermeidung von Havarien sind vorsorglich pH- und Leitfähigkeitsmeßgeräte sowie Ölsonden eingebaut, welche einen Notalarm im Abwasserlaboratorium oder im Tag und Nacht besetzten Portierhaus auslösen können. Zusätzlich zu den automatischen Meßinstrumenten werden die im Abwasserstrom eingeschalteten, sich in einem Aquarium befindenden Fische mittels Fernsehen an den gleichen Orten ständig unter Kontrolle gehalten. Bei irgendeiner Abwasserhavarie ist es nun möglich, vom Portierhaus eine Kanalschleuse, welche sich etwa 1 km unterhalb des Werkes befindet, zu betätigen. Hier beträgt, bezogen auf die anfallende Abwassermenge, das Stauvermögen etwa 20 Minuten. Ein ausgebildetes Detachement steht jederzeit zur Verfügung, um auf Grund von einexerzierten Einsätzen bei der Schleuse oder spätestens längs des Kanals die nötigen Maßnahmen zu treffen. Da das Abwasser bis zu dessen Einlauf in den Rotten rund 3½ Stunden Zeit braucht, steht dem Detachement fast die entsprechende Einsatzzeit zur Verfügung.

Das Erreichte

Aus dem Dargelegten geht hervor, daß im Lonza-Werk in Visp ein wesentlicher Teil der internen Abwassersanierungen bereits abgeschlossen ist. Zur Abklärung der Möglichkeiten der Reinigung, insbesondere der biologischen Reinigung des Abwassers, sind seit mehreren Jahren eingehende Versuche durchgeführt worden. Noch heute stehen drei Pilot-Anlagen in Betrieb. Eine Pilot-Anlage arbeitet nach dem zweistufigen und zwei Pilot-Anlagen nach dem einstufigen Verfahren. Die Erfahrungen und Resultate führten im März 1971 zu einem Pflichtenheft für eine ARA und dienten als Grundlage zur Auslegung derselben. Dabei ist vorgesehen, die ARA zusammen mit der Gemeinde Visp zu erstellen. Entsprechende Gespräche sind im Gange, und es sei an dieser Stelle der Genugtuung über das jederzeit äußerst angenehme und offene Verhältnis, das in diesem Zusammenhang mit Gemeinde, Kanton und Bund gepflegt werden kann, Ausdruck gegeben.

Gemäß Pflichtenheft ist die ARA auf die Planzahlen 1985 auszulegen, wobei die hydraulische Belastung von der Gemeinde Visp ungefähr gleich groß ist wie diejenige von der Lonza, die biologische Belastung von Lonza hingegen wesentlich größer ist. Als Gemeindeabwasser-Bauwerke waren Pumpwerk, Sandfang, Regenentlastung, Regenwasserklärbecken oder Vorklärungsbecken, Rechen und Öl- und Fettabscheider vorzusehen. Als gemeinsame Bauteile mußten Mischbecken, Belüftungsbecken, Nachklärbecken, Becken für Schlammmentgasung, Schlammbehandlung und Schlammverbrennung ausgelegt werden. – Dazu ist noch zu bemerken, daß für ein großes chemisches Werk, wie es die Lonza in Visp ist, nur eine Schlammverbrennung in Frage kommen kann.

Wichtig für die Auslegung der ARA erwiesen sich die Versuchsdaten der Pilot-Anlagen sowie allgemein bekannte Tatsachen aus Literatur und Praxis über die Reinigung von chemischen Industrieabwässern. So ist in der biologischen Reinigungsstufe unterhalb etwa 10 Stunden Verweilzeit eine Abnahme des Reinigungseffektes zu erwarten. Empfindliche Störungen im biologischen Abbau werden insbesondere bei raschen Temperaturschwankungen des Abwasserzuflusses beobachtet. Auch ist bekannt, daß die Salzgehalte des zu reinigenden Abwassers nicht über etwa 8 g/l liegen sollten. Gemäß einer Publikation der Ciba-Geigy AG¹ führt beim einstufigen Verfahren eine BSB₅-Belastung von über 1,5 kg/m³ · Tag offenbar zu einem

schlechteren C-Abbau. Beim zweistufigen Verfahren konnte im Rahmen der Versuche eine solche Abhängigkeit nicht festgestellt werden; Raumbelastungen bis zu 4,5 kg BSB₅/m³ · Tag (berechnet für beide Stufen) ergaben keinen schlechteren C-Abbau. Es zeigte sich auch, daß die Empfindlichkeit des zweistufigen Verfahrens gegen Giftstoffe und Stöße kleiner als beim einstufigen war und eine Erholung der Biologie nach einer Schädigung schneller erfolgte. Ein weiterer Vorteil des zweistufigen Verfahrens scheint die bessere Filtrierbarkeit des anfallenden Schlammes zu sein. Solche Gründe dürften in neuerer Zeit in der Literatur zur Ansicht geführt haben, daß bei BSB₅-gehalten von über 400 mg/l im Abwasser eine mehrstufige Anlage zweckmäßig sein könnte. – In einer ausgedehnten Versuchsreihe konnte weiter festgestellt werden, daß insbesondere hydraulische Schwankungen, herrührend vom unterschiedlichen Anfall des Kommunalwassers, trotz gleicher Raumbelastung, 2 bis 3% schlechtere Abbauraten ergeben. Es scheint deshalb angebracht, in der zu bauenden ARA die Wassermenge durch Zusatzwasser ständig konstant zu halten. Selbstverständlich wäre es heute auch möglich, mit Hilfe von erhältlichen analytischen Geräten, z. B. einem TOC- oder TOD-Analysator, nicht nur die hydraulische, sondern auch die biologische Belastung einer Kläranlage konstant zu halten. Die praktische Anwendung solcher Steuerungen, insbesondere bei Industriekläranlagen oder kombinierten Kläranlagen, dürfte nur noch eine Frage der Zeit sein. Vorerst dürften solche Registriergeräte zur Überwachung der Zu- und Abläufe der öffentlichen und industriellen Kläranlagen eingesetzt werden. Mehr und mehr dürfte auch anstelle der zeitraubenden BSB₅-Bestimmung die Bestimmung des organischen Kohlenstoffs (TOC) oder des totalen Sauerstoffbedarfs (TOD) treten.

Die Aufzählung der vorgenannten Erkenntnisse ist sicher unvollständig. Sie soll aber vor Augen führen, daß zur Klärung von industriellem, chemischem Abwasser andere Gesichtspunkte zur Dimensionierung einer ARA maßgebend sein können als für kommunale Abwasser. Dies war ein Hauptgrund, daß in der Folge zwei verschiedene maßgebende und versierte Firmen zur Ausarbeitung eines Vorprojektes für eine ARA Visp betraut wurden. Die von diesen Firmen vorgeschlagenen Abwasserreinigungsanlagen erwiesen sich nun als baulich von der gleichen Größenordnung und preislich nicht stark voneinander verschieden. Verfahrenstechnisch sind jedoch prinzipielle Unterschiede zu verzeichnen. Die erste Firma unterbreitete ein Vorprojekt nach dem einstufigen konventionellen Verfahren, mit der Möglichkeit, allerdings unter gewissen Voraussetzungen, des zweistufigen Betriebs. Im Gemeindeeinlaufwerk sind Pumpen vorgesehen. Im Vorklärbecken erfolgt der Sauerstoffeintrag mit Hilfe von Oberflächenbelüftern. Zur Schlammmentwässerung werden Filterpressen und zur Schlammverbrennung ein Etageofen verwendet. Die zweite Firma unterbreitete ein Vorprojekt nach einem zweistufigen Verfahren. Zur Förderung des kommunalen Abwassers ist ein Schneckenpumpwerk vorgesehen. Zur Belüftung werden Ejektoren verwendet, wobei die erste Belüftungsstufe zur Verhinderung von eventuellen Geruchsbelästigungen überdeckt ist. Die Schlammmentwässerung erfolgt über Bandfilter, die Verbrennung des Schlammes auch in einem Etageofen. – Gegenwärtig werden beide Projekte von den beiden Spezialfirmen überarbeitet. Dabei steht die Frage, ob die zukünftige Kläranlage einstufig oder zweistufig ge-

¹ F. Knap und V. Juzi, *Chem. Rdsch.* 24 (1971) 1141, Nr. 44 vom 3. November 1971.

baut werden soll, noch offen. Eine Gegenüberstellung der Betriebs- und Investitionskosten unter Berücksichtigung von Abbauleistung sowie andern Faktoren werden einen Entscheid erst ermöglichen.

Man könnte sich nun fragen, was für Entwicklungen auf dem Gebiete der Abwasserklärung zu erwarten sind. Hier ist es jedoch sehr schwierig, eine Aussage zu machen. Bei der biologischen Abwasserreinigung handelt es sich um einen natürlichen Vorgang, ein relativ billiges Verfahren. Sie dürfte nicht so bald verdrängt werden. Hingegen dürften am Ort des Abwasseranfalles die verschiedensten Verfahren zur Anwendung kommen, wie das bereits gestreift wurde. Der Übersicht halber seien die bekanntesten in Erinnerung gerufen: Absorption (z. B. mittels Aktivkohle), Ionenaustauscher, Mikrosiebe, anodische Oxydation, «Naßverbrennung», chemische Oxydation, katalytische Oxydation, Verbrennung, Destillation, Ausfrieren, Dekantation, Flockung, Flotation und Filtration. Selbstverständlich darf in diesem Zusammenhang die dritte Reinigungsstufe, die Phosphat-Eliminierung, nicht vergessen werden.

Im Zusammenhang mit der biologischen Reinigung sei hier noch kurz auf ein wichtiges Problem eingegangen. Bekanntlich wird behauptet, daß Kohlenstoff und nicht Phosphor die wesentliche Ursache der Eutrophierung der Gewässer sei. In den USA haben nämlich Wissenschaftler im Auftrag der Regierung und der Industrie Versuche durchgeführt, aus denen hervorging, daß die Ursache der Übersättigung von Gewässern mit Nährstoffen, die durch ein starkes Algenwachstum sichtbar wird, auf Kohlenstoff beruhe. Wenn man nun berücksichtigt, daß in kommunalen wie in industriellen Abwasserreinigungsanlagen der Kohlenstoff zu 60 bis 70 % abgebaut wird – im Gegensatz zum BSB₅-Abbau, der Werte von über 90 % erreicht –, so scheint es, daß hier noch einige dringende Fragen für unsere wissenschaftlichen Institute und Anstalten offenstehen. Sie könnten sich die Aufgabe stellen, Mittel und Wege zur Erhöhung des Kohlenstoffabbaus in einer biologischen Kläranlage zu suchen.

Besonderer Gesichtspunkt

Ein letzter Punkt ist sicher noch erwähnenswert. Hin und wieder kann man erfahren, daß die Industrie, um die Umweltbelastung etwas zu reduzieren, ihre Verfahren umzustellen hätte. Eine solche Forderung ist leicht zu stellen, aber schwer zu lösen, sind doch die meistens angewandten Verfahren aus Konkurrenzgründen die rationellsten und profitabelsten, bei denen ein möglichst hoher Teil der Ausgangsprodukte in marktfähige Erzeugnisse umgewandelt wird, d. h. möglichst wenig Abfälle jeder Art, also auch Abwasser usw., entstehen. Wenn es trotzdem in gewissen Fällen möglich sein wird, durch Verfahrensumstellungen Verbesserungen zu erzielen, so setzt dies den Einsatz von Spezialisten voraus. Deren Arbeit kann aber unter Umständen Jahre dauern, besonders dann, wenn wissenschaftliche Grundlagen fehlen. Wenn deshalb der Umweltschutzgedanke, der Gewässerschutzgedanke unserer wissenschaftlichen Forschung an den Hochschulen und Universitäten neue Impulse verleiht, so ist das sicher zu begrüßen.

Zum Schluß sei nochmals festgestellt, daß die chemische Industrie auch in Zukunft aktiven Umweltschutz, aktiven Gewässerschutz betreiben wird.

Herrn Dr. W. Marti, Leiter des Werkschutzes, sowie Herrn Dr. H. P. ZenRuffinen, Leiter des Abwasserlaboratoriums, beide in Visp, sei an dieser Stelle für die Überlassung von Unterlagen herzlich gedankt.

Die Abwassersanierung einer Sulfitzellstoff-Fabrik am Beispiel der Cellulose Attisholz AG*

Von A. Scherler**

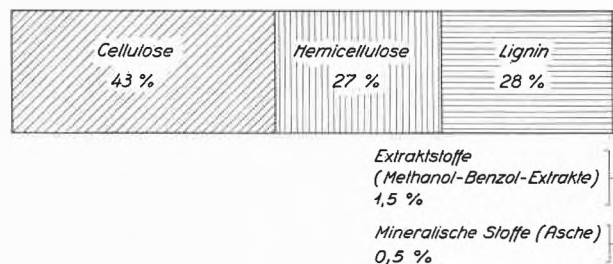
1. Einleitung und Geschichtliches

Beim Aufschluß von Holz zu Zellstoff mittels einer sauren Lösung von Calciumbisulfid (oder Na-, NH₄-, Mg-Bisulfid) kann man allgemein mit einer Ausbeute an Zellstoff von etwa 50 % der eingesetzten Holzrockensubstanz rechnen (Abb. 1). Die andere Hälfte verbleibt in der Sulfitablauge als Lösung. Bei den meisten Sulfitzellstoff-Fabriken im Ausland geht die Sulfitablauge nach der Abtrennung vom Zellstoff den Weg in den Vorfluter oder über eine Ablaugeeindampfanlage in die Verbrennung. Die bei der Eindampfung der Sulfitablauge entstehenden Kondensate sind biochemisch sehr hoch belastet und werden in der Regel ins Abwasser abgegeben.

Die Trennung der Sulfitablauge vom Zellstoff im Kocher oder außerhalb desselben ist nicht vollständig, gleich nach welcher Methode die Erfassung auch erfolgt. Der geringe, nach einer guten Ablaueerfassung noch im Zellstoff verbleibende Anteil von Sulfitablauge wird im Verlaufe des weiteren Aufbereitungsprozesses infolge des stetigen Wechsels von Verdünnung und Eindickung aus dem Zellstoff ausgewaschen und tritt in den Restabwässern wieder in Erscheinung. Wird der Zellstoff gebleicht, und das ist zufolge der stets steigenden Ansprüche an die Papierqualitäten immer mehr der Fall, so fällt auch bei diesem Prozeß noch ein Abwasser an, das die für den Umweltschutz Verantwortlichen des betreffenden Betriebes vor besonders schwierige Aufgaben stellt.

Attisholz hat schon sehr früh erkannt, daß eine nur 50prozentige Rohstoffausnutzung auch aus wirtschaftlicher

Fichte



Buche

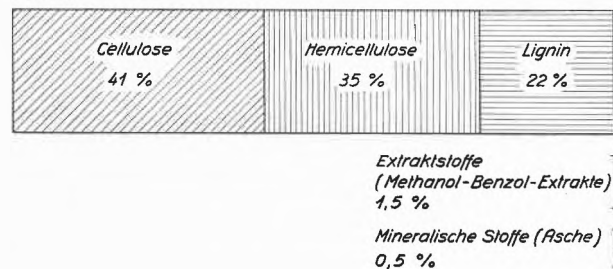


Abb. 1. Zusammensetzung des Holzes (unextrahiert, atro-Basis)

* Vortrag, gehalten an der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 5. Februar 1972 im Bad Attisholz (Solothurn).

** Dipl. Chem. Alfred Scherler, Prokurist, Oberabteilungsleiter BWL (Boden-, Wasser- und Luftthygiene), Cellulose Attisholz AG, 4708 Luterbach.

Sicht keine gute Lösung sein kann. So wurde bereits in den Jahren 1912/14 eine Spritfabrik und 1942/44 eine Hefefabrik gebaut. Diese beiden Anlagen sind in der Lage, die in der Sulfitablaue enthaltenen Zucker und organischen Säuren zu Alkohol bzw. Nährhefe umzuverarbeiten (Abb. 2). 1927 schon nahm Attisholz eine Ablaueeindampfanlage in Betrieb. Die eingedickte Sulfitablaue, unter dem Handelsnamen *Attisol* bekannt, wurde damals in der Gießerei-, Gerberei- und Textilindustrie eingesetzt. Heute wird *Attisol* vor allem in der chemischen Industrie (Zusatz zu Schädlingsbekämpfungsmitteln, Farbstoffen) und in der Futtermittelindustrie als Pelettierungsmittel verwendet.

Fichtenablaue				
Galactose	11 %	}	76 % Hexosen	$C_6H_{12}O_6$
Glucose	10 %			
Mannose	55 %			
Arabinose	4 %	}	24 % Pentosen	$C_5H_{10}O_5$
Xylose	20 %			
85...90 % vom RS-Wert $\hat{=}$ Monosaccharide				

Buchenablaue				
Galactose	4 %	}	14 % Hexosen	$C_6H_{12}O_6$
Glucose	4 %			
Mannose	6 %			
Arabinose	2 %	}	86 % Pentosen	$C_5H_{10}O_5$
Xylose	84 %			
90...95 % vom RS-Wert $\hat{=}$ Monosaccharide				

RS = Reduzierende Substanzen

Bei Fichtenablaue : durchschnittlich 3,3 % RS
(Streubreite 3,0 ... 4,0 %)

Bei Buchenablaue : durchschnittlich 5,3 % RS
(Streubreite 4,3 ... 6,2 %)

Abb. 2. Zuckerzusammensetzung in Fichten- und Buchensulfitablaue

In Ermangelung vermehrter Absatzmöglichkeiten muß leider der größte Teil der eingedickten Sulfitablaue heute immer noch verbrannt werden. Die bei der Zellstoffkochung aus den durch Kühlung der Überdruckgase entstehenden Kondensate enthalten u. a. Cymol, Furfurol, Methanol und Schwefeldioxid. Zur Entfernung dieser Komponenten wurde bereits 1945 eine Rektifikationsanlage gebaut, der 1961 noch zwei Entgasungskolonnen folgten. In neuerer Zeit wurde die Ablaueerfassung durch ein in der Cellulose Attisholz entwickeltes System stark verbessert. Die neue Ablaueeindampfanlage, der ihr nachgeschaltete Ablaueverbrennungskessel und die neue Spritfabrik sind seit 1961 in Betrieb. Die Investitionskosten für alle diese Anlagen betrugen 30 Millionen Franken.

Auch bei den mit Fasern belasteten Abwässern blieb Attisholz nicht untätig. Das erste Sedimentationsbecken wurde im Jahre 1924 gebaut und bei dessen Nicht-mehr-Genügen infolge der steigenden Produktion 1952/54 mit einer *Attis-Filteranlage* ergänzt. Eine neue Ast- und Fangstoffanlage wurde ebenfalls 1953/54 erstellt und in Betrieb genommen. Diese, der Rückhaltung von Faserstoffen dienenden Anlagen kosteten 4 Millionen Franken.

So wurden in Attisholz schon sehr früh große Mengen zum Teil schädlicher Abwasserinhaltsstoffe dem Vorfluter ferngehalten, wenn auch zugegebenermaßen diese Anlagen weniger im Hinblick auf die Gewässersanierung als zur Verbesserung der Betriebsabrechnung erstellt wurden.

Die oben erwähnten Anlagen wurden in verschiedenen Publikationen (Rutishauser, Dubach, Hüsler) * beschrieben und werden hier nicht mehr speziell behandelt.

Und nun wollen wir uns mit dem Abwasser befassen.

Die Zellstoff-Fabriken gehörten von jeher zu den größten Wasserkonsumenten, insbesondere jene, die ablaueseitig integrierte Betriebe (Spiritus- und Hefefabriken) und Bleichereien haben. Die Wasserverbräuche bewegen sich bei Zellstoff-Fabriken in weit höheren Bereichen als diejenigen in der Papierindustrie, weil das Wasser bei der Zellstoff-erzeugung andere und vielseitigere Funktionen zu erfüllen hat als bei der Papierherstellung. Die in der Fachliteratur angegebenen Wasserverbrauchszahlen, obschon sie infolge der Verschiedenheit der einzelnen Fabriken nicht gut vergleichbar sind, schwanken für Werke in der Art von Attisholz zwischen 400 und 1000 m³ Wasser pro Tonne Endprodukt. Wir liegen im Moment bei 500 m³ Frischwasser je Tonne verkaufsfertigen Zellstoff, einschließlich aller Nebenbetriebe.

Der Frischwasserverbrauch einer Sulfitzellstoff-Fabrik entspricht ziemlich genau dem Abwasseranfall.

2. Interne Maßnahmen und Restabwasserreinigung

Die internen Abwassersanierungsmaßnahmen haben heute mindestens die gleich große, wenn nicht sogar die größere Bedeutung erlangt wie die Restabwasserreinigung selbst. Den innerbetrieblichen oder internen Maßnahmen können etwa folgende Funktionen zugeordnet werden:

- Reduktion
 - der Abwassermenge
 - der Schmutzstoffmenge (Kreisläufe!)
- Auftrennung
 - der Abwässer in verschiedene, den späteren Behandlungsarten zuzuordnende Kategorien

Hauptzweck der internen Maßnahmen muß sein, den Abwasser- und Schmutzstoffanfall so gering wie möglich zu halten. Dadurch werden die Investitionskosten und vor allem die immer wiederkehrenden Betriebskosten für die Restabwasserreinigung geringer. Aber nicht nur in wirtschaftlicher, sondern auch in gewässerschützerischer Hinsicht sind die internen Maßnahmen von großer Bedeutung. Wenn auch die Verdünnung eines Abwassers bei der Einleitung in den Vorfluter von gewisser Wichtigkeit ist, so kommt doch der absoluten Schmutzfracht die viel größere Bedeutung zu, und diese Schmutzfracht kann in den meisten Fällen durch die internen Maßnahmen bereits stark reduziert werden.

Die Reduktion der Abwasser- und Schmutzstoffmenge erfolgt in Attisholz vorwiegend durch Schließung von Kreisläufen, d. h. Wiederverwendung von bereits gebrauchten Wässern, für den gleichen oder für andere Zwecke.

* – Dr. M. Rutishauser, M. Dubach, W. A. Hüsler, Die Abwässer der Cellulosefabrik Attisholz, *Schweiz. Fischereizt.* 66 (1958) 210.
 – Dr. M. Rutishauser, M. Dubach, W. A. Hüsler, Die Abwässer der Cellulosefabrik Attisholz, *Textiltech.* 15 (1960) 666.
 – Dr. M. Rutishauser, Wasseraufbereitung und Abwasserklärung aus der Sicht eines Industriebetriebes, *Schweizer Journal* 32 (1966).
 – Dr. M. Rutishauser, Möglichkeiten und Grenzen bei der Reinigung von Cellulosefabrikabwässern, *Wochenblatt für Papierfabrikation* 99 (1971) 689.

2.1. Auftrennung der verschiedenen Abwässer

Man kann, abgesehen von den häulichen Abwässern, die in jeder Fabrik anfallen, die Abwässer von Sulfitzellstoff-Fabriken in drei Gruppen einteilen:

- | | | |
|-----------|--|--|
| A: | Saubere bzw. unbelastete Abwässer: | Kühlwasser |
| B: | Vorwiegend mechanisch belastete (faserhaltige) Abwässer: | Abwässer von Stoffaufbereitung und Zellstoffentwässerung, Fraktionieranlagen |
| C: | Vorwiegend chemisch belastete Abwässer: | Ablaugehaltige Abwässer, Bleichereiabwässer, Eindampfkondensate |

Wir haben in Attisholz diese Aufteilung vorgenommen und daraus unsere Gesamtkonzeption entwickelt (s. Abb. 3).

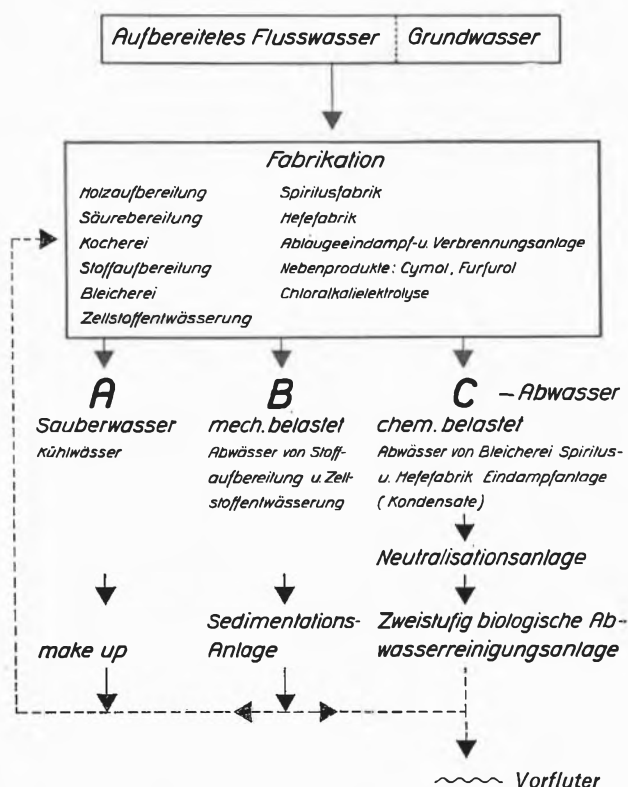


Abb. 3. Abwasserbehandlung, Gesamtkonzeption

2.1.1. Abwassermengen

(bezogen auf eine Jahresproduktion von 120 000 t Zellstoff)

Abwasser A	1000 m ³ /Std.
Abwasser B	2500 m ³ /Std.
Abwasser C	3000 m ³ /Std.

Spezifischer Abwasseranfall 475 m³/t Zellstoff
(einschließlich Nebenbetrieben)

Selbstverständlich ist es unser Bestreben und liegt nicht nur im Interesse des Gewässerschutzes, sondern in unserem ureigensten Interesse, den Wasserverbrauch bzw. den Abwasseranfall noch weiter zu senken. Es gibt bei der Sulfitzellstoff-Fabrikation aber Grenzen wie überall. Die Grenzen liegen bei der Qualität unserer Endprodukte.

2.2. Behandlung der verschiedenen Abwassertypen

2.2.1. Abwasser A

Die Abwässer vom Typ A, bestehend aus Kühlwässern, sind weder mechanisch noch chemisch verunreinigt. Sie können aufgefangen und als Frischwasser wieder verwendet oder dürfen direkt in den Vorfluter abgegeben werden.

In Attisholz ist vorgesehen, das A-Wasser bei den größeren Verbrauchern (Kühlwasser von Turbinen, Kühlwasser der Säurebereitung, Kühlwasser des Hefegärapparates u. a.) zu fassen und als «make up» wieder zu verwenden (Abb. 3).

Diese Maßnahmen sind auch dazu angetan, den spezifischen Wasserverbrauch etwas zu senken.

2.2.2. Abwasser B

Die B-Abwässer stammen vorwiegend aus Verdünnungs- und Transportwässern der Zellstoff-Aufbereitungs-, Entwässerungs- und -Faserfraktionierungsanlagen.

In ihnen sind vor allem Fasern, Faserbruchstücke, Faserschleim und sogenannte Nullfasern mit Harzbestandteilen enthalten. Aber auch ein Teil der nicht erfaßbaren Sulfitablauge findet sich in den B-Abwässern wieder. Daraus erklärt sich auch die Zusammensetzung dieser Abwässer aus abwassertechnischer Sicht mit folgenden Mittelwerten:

BSB ₅ *	50 bis 70 mg O/l
Schwebestoffe (gesamte ungelöste Stoffe)	130 bis 250 mg/l

Wir standen vor der Frage, wie diese Abwässer mit einem vernünftigen Aufwand auf den gewünschten Reinigungsgrad gebracht werden könnten. Eine reine Sedimentation, ohne Flockungshilfsmittel, brachte nicht den erhofften Erfolg, ganz einfach deshalb nicht, weil zu viele kolloidale Stoffe im B-Abwasser enthalten sind.

Mit den herkömmlichen Flockungsmitteln, Aluminiumsulfat, Eisenchlorid und Polyelektrolyten waren wohl einige befriedigende Resultate zu erreichen, das Sediment bzw. der Schlamm wurde jedoch so voluminös und leicht, daß Schwierigkeiten bei der nachfolgenden Entwässerung und Aufarbeitung des Sediments zu befürchten waren.

So haben wir uns im letzten Sommer entschieden, mit einer Pilot-Anlage der Firma Kohlenbergwerke Tatabanya (Ungarn), die auf der Basis von aktiviertem Bentonit (wasserhaltiges Tonerdieselikat) als Adsorptionsmittel und einem Polyelektrolyten als Flockungsmittel arbeitet, während einiger Wochen Versuche zu fahren. – Die Resultate waren derart befriedigend, daß wir uns entschlossen, auf der Grundlage dieses Systems, für unsere Verhältnisse modifiziert, die neue Sedimentationsanlage zu bauen.

Ausschlaggebend für die Wahl des Systems waren aber nicht nur die guten Resultate, sondern auch die Tatsache, daß die Anlage mit höherer Oberflächenbelastung betrieben werden kann, als dies bei gewöhnlichen Verfahren der Fall ist. Dies wirkt sich auf den Platzbedarf einer solchen Anlage positiv aus.

Bei den Versuchen hat sich außerdem herausgestellt, daß durch die Behandlung mit aktiviertem Bentonit neben einer weitgehenden Schwebestoff-Elimination auch der BSB₅, bedingt durch die adsorptiven Eigenschaften des Bentonits, eine bedeutende Senkung erfahren hat.

Der Betrieb des Verfahrens ist relativ teuer. Im Bewußtsein, daß auf dem Sektor Flockung die Technik Fortschritte macht, werden wir alles daran setzen, die Kosten so weit als möglich zu senken.

* BSB₅ = biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen.

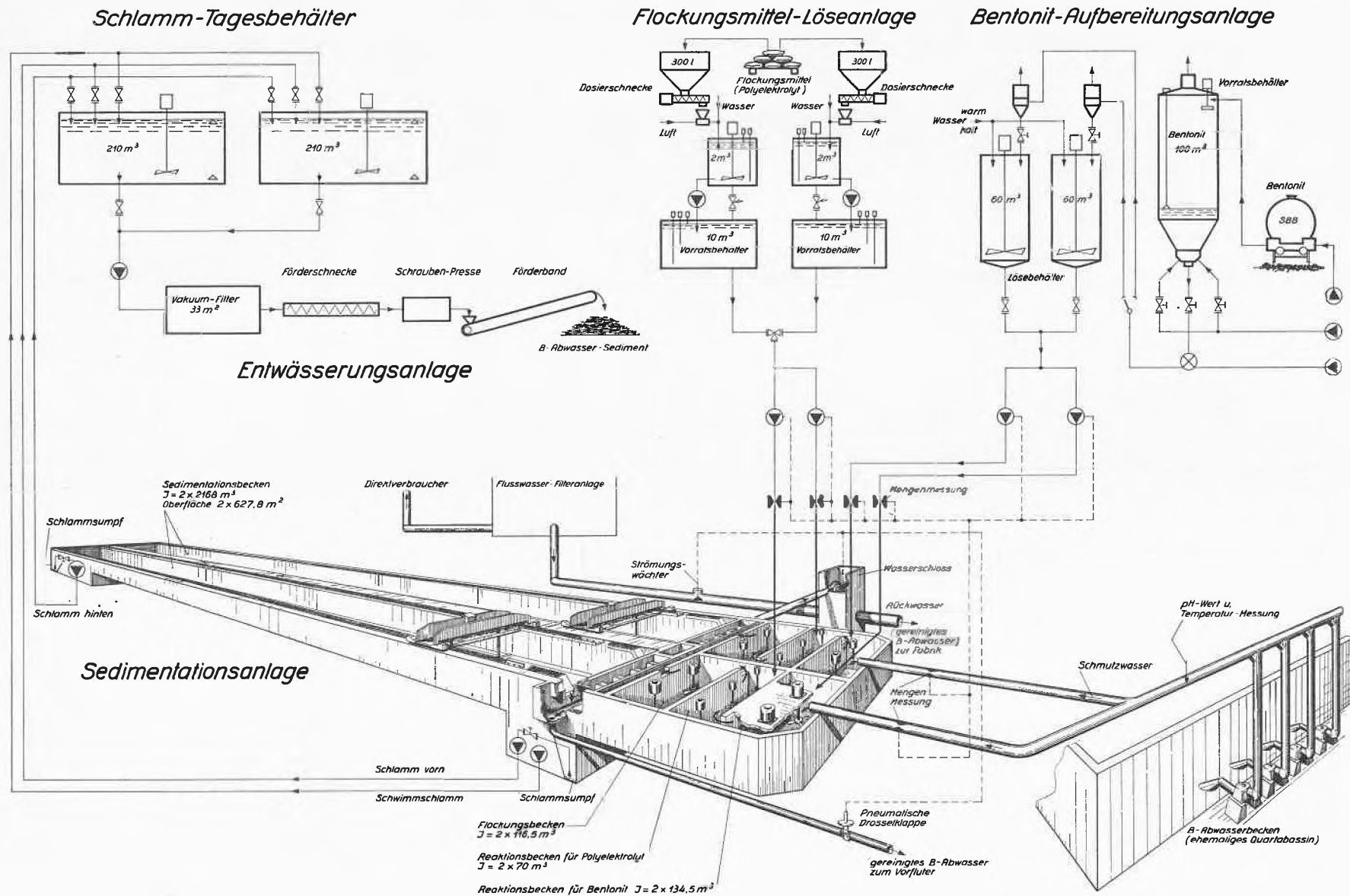


Abb. 4. Sedimentationsanlage für faserhaltige Abwässer, Prinzipschema ARA Attisholz

Die B-Abwässer werden in unserer bestehenden Sedimentationsanlage gesammelt, welche als Pumpenvorlage dient. Von hier werden sie in die neue Sedimentationsanlage (Abb. 4) gepumpt. Zuerst passieren die Abwässer eine Mischkammer für Abwasser und Bentonit mit einer Reaktionszeit bei Vollbelastung der Anlage von etwa 6 Minuten, anschließend die Flockungskammer, in der der Polyelektrolyt zudosiert wird. Nach Durchlaufen einer Beruhigungs- und Flockungszone werden die gebildeten Schlammflocken im anschließenden Becken abgesetzt. Der Schlamm wird abwechselungsweise mit einem Wagenschildrührer in den vorderen und hinteren Schlammsumpf gestoßen und von dort über einen Vorratsbehälter dem Vakuumdrehfilter und der Schraubenpresse zugeführt. – Das gereinigte Abwasser kann entweder in den Vorfluter abgeleitet oder in gewissen Fabrikationsabteilungen als Rückwasser verwendet werden.

Die ganze Anlage wird, wie Abb. 4 zeigt, aus Gründen der Betriebssicherheit in zwei voneinander unabhängigen Straßen gebaut.

2.2.2.1. Frischwasser-/B-Abwasser-Konzeption

Wie aus Abb. 5 hervorgeht, ist geplant, das gereinigte B-Abwasser ganz oder teilweise in den Fabrikationsbetrieb zurückzunehmen. Dies wäre eine weitere Maßnahme, den spezifischen Wasserverbrauch noch mehr zu senken. Daß von der Rücknahme gereinigten Wassers gewisse Abteilungen ausgeschlossen werden müssen, versteht sich von selbst. Andere Abteilungen, insbesondere die Stoffaufbereitung, können voraussichtlich mit diesem Wasser versorgt werden. Welche Schwierigkeiten auftreten werden und ob sie überhaupt auftreten, das ist leider weder in Labor-

noch in halbtechnischen Versuchen im voraus festzustellen. Es bleibt uns nichts anderes übrig, als den Versuch im großen zu wagen.

2.2.3. Abwasser C

Die C-Abwässer, in der Hauptsache bestehend aus Abwässern der Zellstoffbleicherei, aus Eindampfkondensaten und aus Waschwässern der Nebenbetriebe, insbesondere der Hefefabrik, bilden das Grundübel in der Abwasserwirtschaft jeder Zellstoff-Fabrik.

Sie enthalten neben biologisch abbaubaren Substanzen, repräsentiert durch den BSB₅, auch nicht oder schwer abbaubare Stoffe (Ligninsulfonsäuren), gekennzeichnet durch den KMnO₄-Wert, den COD * oder durch den Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff.

Um es gleich vorwegzunehmen: es ist auf dem Gebiete der Elimination der schwer abbaubaren Substanzen aus den Zellstoffabwässern schon viel Arbeit geleistet worden. Ohne den Wert dieser Arbeiten auch nur schmälern zu wollen, sei doch festgehalten, daß alle diese Bemühungen bis heute mehr oder weniger nur wissenschaftlichen Wert besitzen. Druckoxydation, umgekehrte Osmose, Adsorption, katalytische Oxydation, um nur einige Beispiele zu nennen, sind alles Verfahren, die im Labormaßstab zum Teil recht gut funktionieren, die aber – umgelegt auf die technischen Größen – heute noch kein Mensch zu bezahlen vermag.

* COD = Chemical Oxygen Demand (deutsch CSB) = chemischer Sauerstoffbedarf.

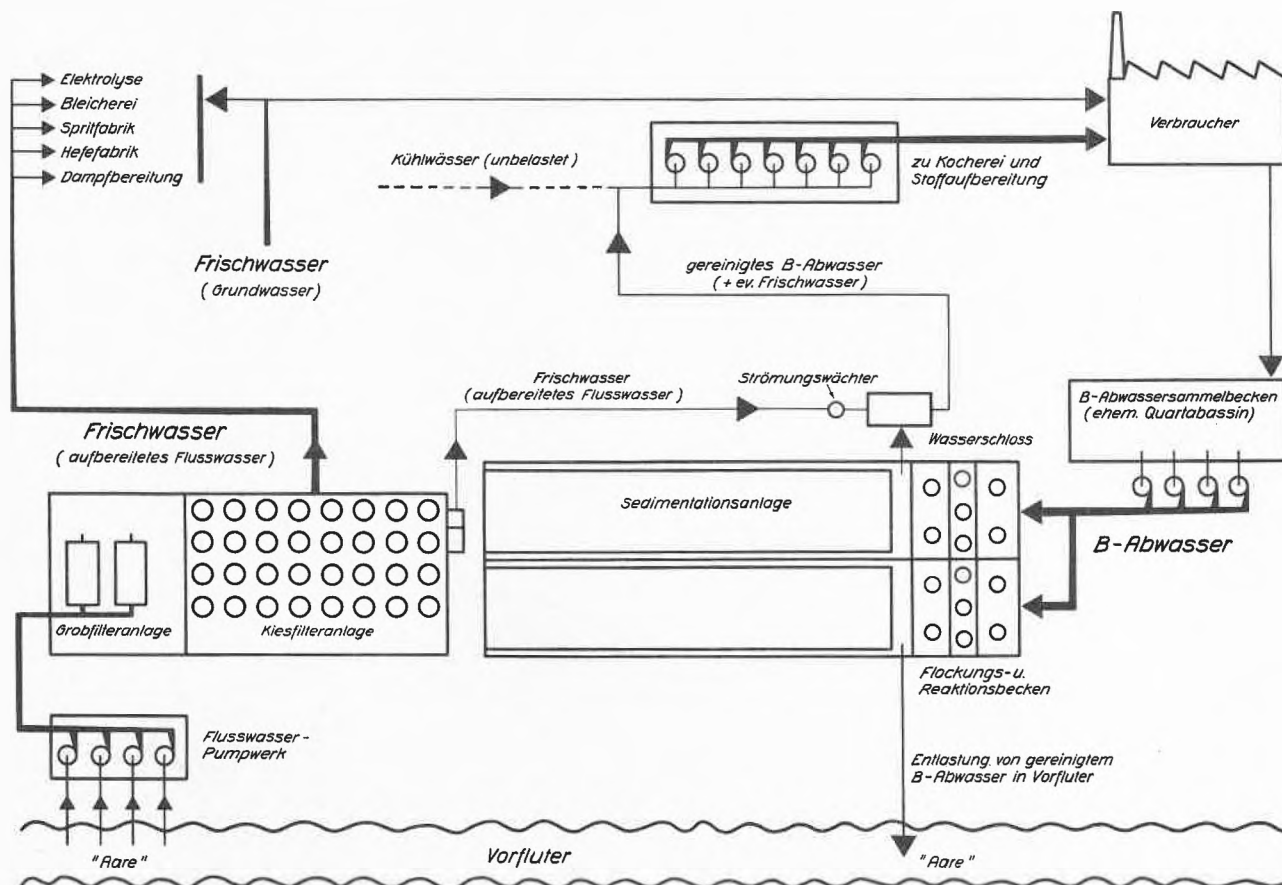


Abb. 5. Frischwasser-/B-Abwasser-Konzeption

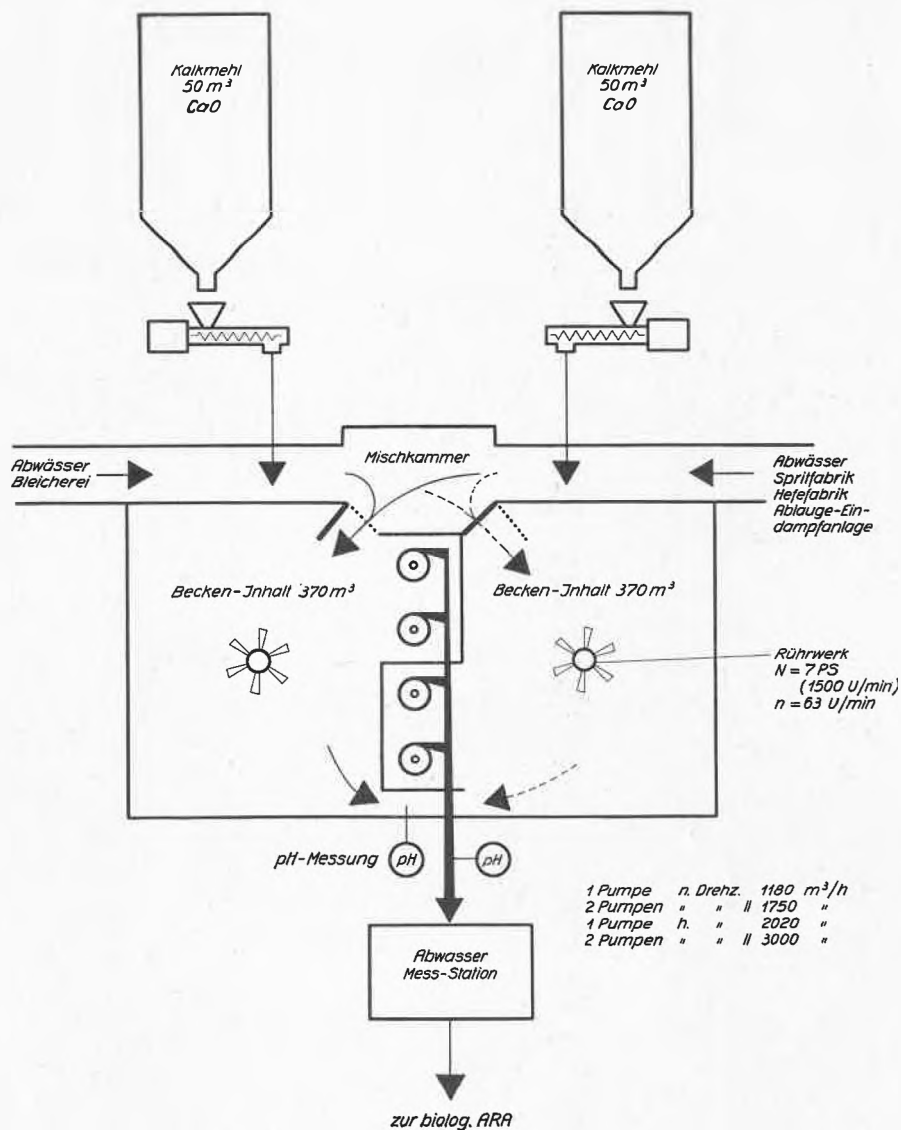


Abb. 6. Schema der Abwasser-Neutralisationsanlage

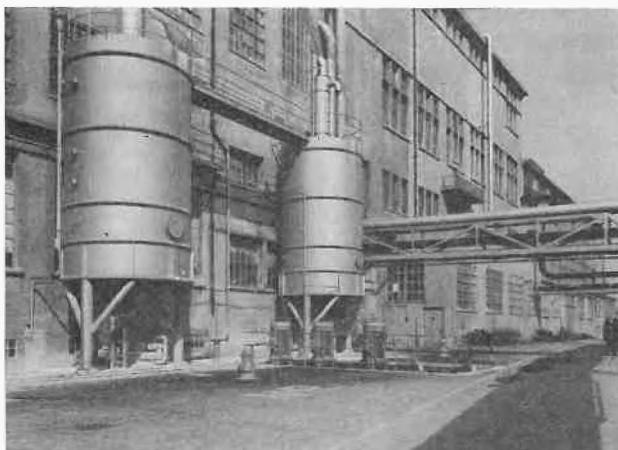


Abb. 7. Anlage zur Neutralisierung der sauren Fabrikabwässer

Die Elimination der schwer abbaubaren Substanzen ist m. E. heute immer noch am günstigsten und am wirtschaftlichsten durch interne Maßnahmen zu realisieren. Die Gründe, weshalb diesen Maßnahmen Grenzen gesetzt sind, haben wir bereits festgestellt.

Die leichter abbaubaren oder sagen wir besser die biologisch abbaubaren Substanzen werden zum großen Teil in der

- Spritfabrik und
- Hefefabrik

eliminiert.

Diese beiden Fabrikationsabteilungen können zusammen mit der Aufarbeitungsanlage für Kocherkondensate als hervorragende Abwasserreinigungsanlagen angesprochen werden.

Die restlichen sauren Abwässer werden in einer Neutralisationsanlage (Abbildungen 6 und 7) mit CaO neutralisiert. Ein Teil des Neutralisationsmittels stammt als sogenannte Sulfitasche aus dem Verbrennungskessel und wird den

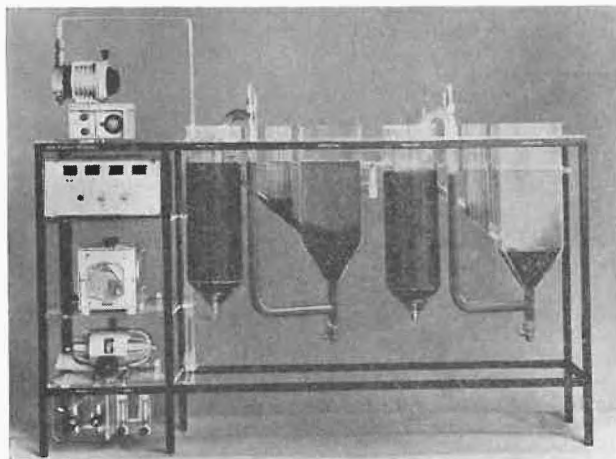


Abb. 8. Test-Anlage «System Attisholz» zur Festlegung von Dimensionierungsparametern

Ablaugeeindampfkondensaten direkt beigegeben. Je m^3 Abwasser wird dann noch 150 bis 200 g CaO benötigt.

2.2.3.1. Versuche

Die gesammelten, neutralisierten C-Abwässer sowie die einzelnen Komponenten, Bleichereiabwässer und Eindampfkondensate wurden während zwei Jahren in zweistufigen Laborversuchsanlagen nach dem «System Attisholz» (Abb. 8) auf ihre Abbaubarkeit sowie auf Inhibitionerscheinungen getestet. Der Abbau der als BSB_5 erscheinenden Substanzen war ausgezeichnet, und es traten auch keine Hemmungserscheinungen weder im Abwassergemisch noch in den einzelnen artspezifischen Abwässern auf. Diese Feststellung ist nicht selbstverständlich, wird doch oft in der Literatur auf die Schwierigkeiten bei der Elimination der abbaubaren Substanzen im Bleichereiabwasser hingewiesen. Es war uns möglich, mit Hilfe der Versuchsanlagen die wichtigsten Dimensionierungsparameter zu bestimmen. Dies sind:

- die biochemische Raumbelastung
 $\text{kg BSB}_5 / \text{m}^3 \text{ Belüftungsvolumen} \cdot \text{Tag}$
 $\text{kg BSB}_5 / \text{m}^3 \text{ Belüftungsvolumen} / \text{Tag}$
- die Schlammbelastung
 $\text{kg BSB}_5 / \text{kg Schlamm Trockensubstanz} \cdot \text{Tag}$

Außerdem konnten wir verschiedene andere Betriebsdaten festlegen, wie z. B. die Menge der dem Abwasser zuzuführenden Nährstoffe. – Es würde zu weit führen, hier im Rahmen meines Vortrages auf weitere Einzelheiten einzutreten.

2.2.3.2. Abwassermengen

Weitere Daten für die Dimensionierung der Restabwasserreinigungsanlagen erhalten wir aus unserer vor einem Jahr errichteten Abwassermeßstation (Abb. 9).

Von den in drei separaten Kanälen abfließenden Abwasserqualitäten werden die Mengen erfaßt und registriert sowie pH-Wert und Temperatur gemessen und ebenfalls registriert.

Drei automatische Probenahmeeinrichtungen sorgen für die kontinuierliche Probenahme über 24 Stunden in acht Sammelproben zu je 3 Stunden. Von diesen Proben werden die üblichen Abwasserkenndaten im Laboratorium werktags und sonntags bestimmt. Die Messungen und Bestimmungen werden von den Abwasserbehörden überwacht.

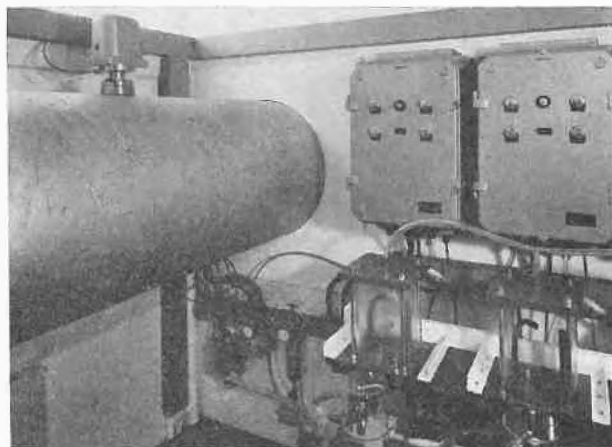


Abb. 9. Probenahme-Apparate, pH-Meßgeräte neben der Hauptabwasserleitung

2.2.3.3. Die Großanlage

Die Versuche sind abgeschlossen. Das Pflichtenheft als Grundlage zur Projektausarbeitung ist im Moment im Entstehen begriffen. Wir mußten auf den 1. Januar 1971 den eidgenössischen und kantonalen Behörden ein Sanierungsprogramm abliefern, für welches wir bereits einige überschlägige Rechnungen anstellen mußten. Wie es heute scheint, stimmen sie nicht schlecht. Es würde zu weit führen, würde man jetzt der Projektierung der Anlage vorgreifen und bereits darauf eintreten. Das überlassen wir einer nächsten Orientierung.

3. Schlammbehandlung und -beseitigung

Eine Abwassersanierung ist nicht fertig, wenn das bei der Abwasserreinigung anfallende Nebenprodukt, der Klärschlamm, nicht schadlos beseitigt ist.

Die Möglichkeiten der Schlammbehandlung und -beseitigung bei der Zellstoff- und Papierfabrikation ist aus Abb. 10 ersichtlich.

In Attisholz haben wir es mit zwei verschiedenen Schlammern zu tun.

Beim B-Abwasser-Sediment suchen wir nach einer geeigneten Verwertungsmöglichkeit. Die Chancen dazu stehen im Moment nicht schlecht.

Beim biologischen Schlamm werden wir einige Sorgen mehr haben. Es wird uns aller Voraussicht nach nur die Möglichkeit der Entwässerung und Verbrennung bleiben.

4. Kosten für die Abwassersanierung

Die nachfolgend aufgeführten Kosten für die Sanierung der Abwässer der Cellulose Attisholz beinhalten die Ausgaben für die neueren – zum Teil ausgeführten und noch auszuführenden – internen Maßnahmen und die Restabwasserreinigung, nicht aber die Kosten für die bereits in Betrieb stehenden Anlagen, wie Sprit- und Hefefabrik und Eindampfanlage.

Wenn die bis heute getroffenen Maßnahmen teils selbsttragend waren und teils einen kleinen Gewinn abwarfen, so kann man ähnliches von den Vorkehrungen zur Beseitigung der Restabwässer nicht mehr sagen. Im Gegenteil: Die ganzen Kosten müssen jetzt auf das Produkt abgewälzt werden!

Attisholz hat im laufenden und im kommenden Jahr mit folgenden Investitionskosten zu rechnen:

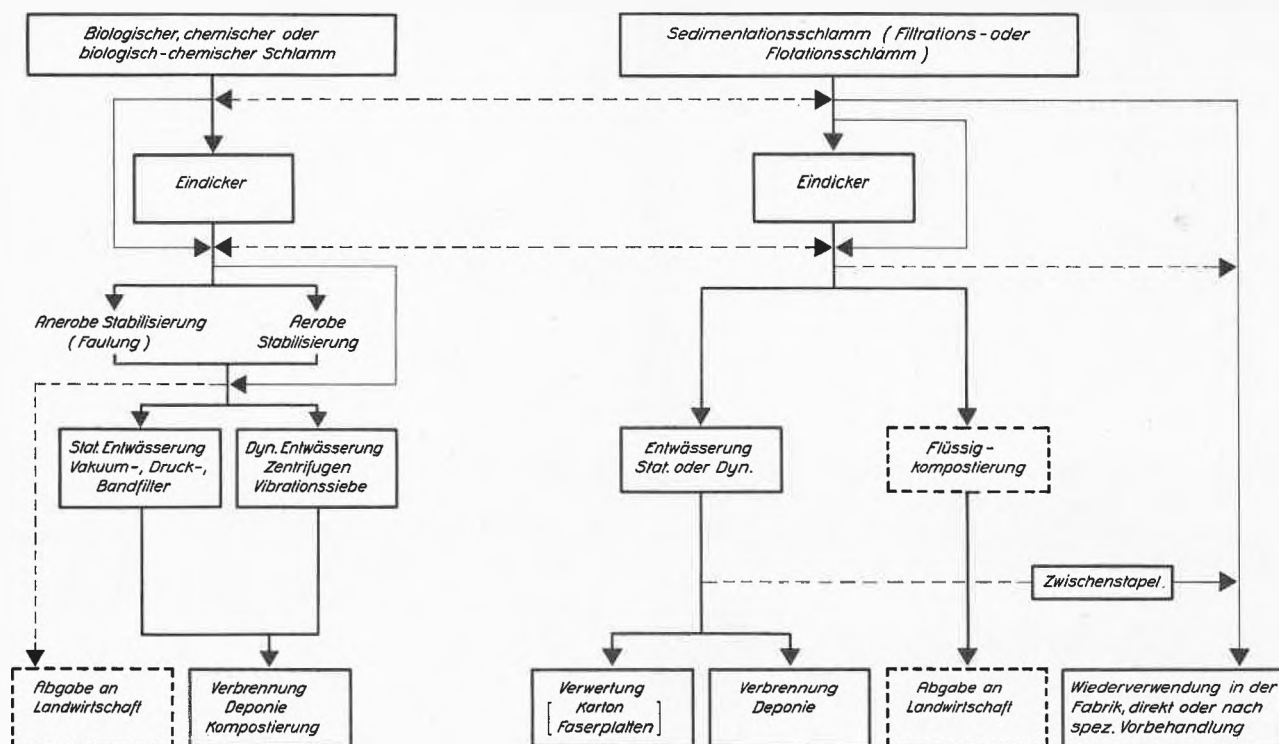


Abb. 10. Schematische Darstellung der Schlammbehandlungsmöglichkeiten

4.1. Investitionskosten

Interne Trennungsmaßnahmen und Ab- laugeerfassung	Fr. 10 400 000
Eindampfanlage II	Fr. 5 000 000
Sedimentationsanlage einschließlich Schlammverwertung	Fr. 6 000 000
Biologische Abwasserreinigungsanlage einschließlich Schlammverwertung	Fr. 12 600 000
Totale Investitionskosten	Fr. 34 000 000

Diese Summe teilt sich auf in 14 000 000 Franken für mechanische Einrichtungen und 20 000 000 Franken für die baulichen Teile.

Die Investitionskosten werden sich auf 51 Millionen Franken erhöhen, wenn der verlangte Reserve-Abaugeverbrennungskessel auch noch gebaut werden muß.

4.2. Betriebskosten

	Fr./Jahr	Fr./m³ Abwasser
Mechanisch zu reinigendes Ab- wasser einschließlich Schlamm- entwässerung und -beseitigung	1 050 000	0,046
Biologisch zu reinigendes Ab- wasser einschließlich Neutrali- sation, Schlammmentwässerung und -beseitigung	2 350 000	0,089
Total, reine Betriebskosten	3 400 000	0,071

4.3. Betriebskosten einschließlich Kapitaldienst

	Fr./Jahr	Fr./m³ Abwasser
Reine Betriebskosten	3 400 000	0,071
Kapitaldienst		
– mechanischer Teil:		
14 000 000 Fr.		
Zins: 6 %		
Amortisation: 10 Jahre		
Annuität: 13,6 %	1 905 000	0,039
– baulicher Teil: 20 000 000 Fr.		
Zins: 6 %		
Amortisation: 30 Jahre		
Annuität: 7,6 %	1 520 000	0,032
Totale Betriebskosten einschließlich Kapitaldienst	6 825 000	0,142

4.4. Belastung des Endproduktes

Die enormen Betriebskosten belasten das Endprodukt, den Zellstoff, sehr stark, nämlich mit 56,8 Fr./t (bei 120 000 t/Jahr).

5. Zusammenfassung und Schlußbemerkungen

Es wurde dargelegt, wie durch gezielte interne Maßnahmen und durch eine zweckmäßige Restabwasserreinigung die Sanierung der Abwässer einer Sulfizellstoff-Fabrik, mit integrierten Nebenbetrieben, durchgeführt werden kann. Nach der Sanierung, welche gemäß den behördlichen Auflagen bis Ende 1973 durchgeführt sein muß, werden in Attisholz noch etwa 10 kg BSB₅ je Tonne erzeugten Zellstoff in das Abwasser gehen. Das bedeutet, verglichen mit

dem ursprünglich anfallenden und bei uns gemessenen oder in der Literatur angegebenen BSB_s, eine Gesamt-BSB_s-Elimination von 97,5 bis 98,5%. Aber auch die schwer abbaubaren Substanzen, deren negativen Einfluß auf die Biozönose des Vorfluters erst einmal bewiesen werden müßte, werden durch die internen Maßnahmen, besonders durch die beiden Eindampfanlagen, sehr stark reduziert. Wir kommen nach Durchführung aller Sanierungsmaßnahmen auf eine Rohstoffausnützung von weit über 90%.

Probleme von nicht zu unterschätzender Bedeutung wirft die Schlammabeseitigung auf.

Die Kosten für eine derart konsequente Sanierung sind sehr hoch und greifen ganz ernsthaft an den Lebensnerv unserer Fabrik. Es mag uns nur ein ganz kleiner Trost sein, daß eine derartige Sanierung auf unserem Planeten einmalig ist. Damit ist weder uns, noch der schweizerischen Waldwirtschaft noch der Volkswirtschaft, wohl aber unserer Konkurrenz und dem Gewässerschutz gedient.

Hoffen wir, nach Abschluß der vorgesehenen Sanierung, wenigstens so lange in Ruhe gelassen zu werden, bis man, und zwar ganz allgemein im In- und Ausland, mit uns gleichgezogen hat. Und bis es so weit ist, das kann ich Ihnen versichern, dauert es noch sehr lange.

Ein Besuch im Lehrwald der ETH in Zürich *

Zum Thema «Unterricht in Umweltschutz»

Wie viele wissen, daß einer der schönsten Wälder der Schweiz sich vor den Toren der größten, modernsten, «betonisiertesten» Stadt dieses – an Wäldern so reichen – Landes befindet? Es ist der Lehrwald der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich. Ihn in Begleitung seines Leiters zu besuchen bedeutet nicht nur, in den Genuß eines abgekürzten Kurses in Waldpflege zu kommen, sondern Bekanntschaft zu schließen mit einem konkreten Beispiel vorbildlichen «Umweltschutzes». – Professor Hans Leibundgut, Berner von Geburt, ist seit 1940 Chef des Instituts für Waldbau an der ETH und als solcher verantwortlich für den Lehrwald. Verfasser zahlloser spezialisierter Artikel und mehrerer Bücher, hat er auch ein Meisterwerk der Popularisierung – sehr anspruchsvoller Art allerdings – geschaffen: *Der Wald, eine Lebensgemeinschaft*, dessen 2. Auflage 1970 im Verlag Huber, Frauenfeld, veröffentlicht worden ist. Zu wiederholten Malen hat ihn die FAO (Internationale Organisation für Ernährung und Landwirtschaft) um seine Dienste gebeten.

Ein ganz besonderer Wald

Im Jahre 1927 aus dem Fonds der ETH «zum Zweck der Abhaltung von Übungen für die Studenten und als Demonstrationsbeispiel für die Forstwissenschaften» erworben, erstreckt sich der – seit dem frühen Mittelalter bewirtschaftete – Wald heute über 350 Hektaren. Er liegt zum Teil zu Füßen und im Norden des Uetlibergs – dessen Felsen ihren Ursprung im Tertiär haben –, zum Teil am Südhang gegen das Reppischtal hin; sein höchster Punkt befindet sich auf 840 m, sein tiefster auf 475 m. Sein Klima ist das feuchttemperierte des Mittellandes. Seine natürliche Vegetation bewegt sich in einer Übergangszone, wo – in technischen Termini – «die Tendenz der Sukzession zur Eiche der Tendenz der Sukzession zur Buche Platz macht». Seine Fauna ist von Interesse besonders für die Ornithologen insofern, als in ihm fast alle für diese Vegetation charakteristischen Vogelarten vertreten sind. Im übrigen spielt der Wald für die Stadt Zürich die Rolle eines Naturreservats, in dem der Schutz des Wildes kantonaler, der Schutz der Pflanzen städtischen Verordnungen unterliegt.

Zusätzlich zu den bewaldeten Teilen, den Baumschulen und einigen nicht bewaldeten Parzellen – einschließlich eines reizvollen kleinen Rieds – liegt der Verwaltung die Sorge für 28 Gebäude ob, die als Wohnungen für die Waldarbeiter, als Werkstätten, Lagerräume, Unterrichtsräume und Laboratorien dienen, sowie für zwei kleine Gewächshäuser. Wie man in der neuen Ausgabe des sich in Vorbereitung befindenden «Führers» wird lesen können: «Was die Platzierung der Kapitalien der Hochschule anbelangt, müssen der Lehrwald und die ihm angegliederten Baumschulen nicht nur sich selbst erhalten, sondern so bewirtschaftet werden, daß ihre Erträge dem Unterricht und der Forschung, der Verbesserung der Landesplanung und der Installationen im Rahmen einer normalen Rentabilität des Kapitals zu dienen vermögen.»

Ein Durcheinander, das Ordnung ist

Der Spaziergänger ist beeindruckt von der Vielfalt der Bäume, aus denen der Wald besteht. Arten ohne Zahl, von allen Größen und Formen scheinen hier vertreten und in einer ebenso spontanen wie harmonischen Unordnung vergesellschaftet zu sein. In Tat und Wahrheit wird diese «Unordnung» sorgfältig gepflegt und ist das Ergebnis der systematischen Anwendung bestimmter Methoden des Waldbaus, insbesondere des sogenannten Femelschlages, d. h. «der Schaffung und allmählichen Erweiterung gruppenförmiger Verjüngungszentren». Man bemerkt eine Fülle von Buchen, Tannen, Fichten, Eichen, Ahornbäumen, Eschen, Erlen, Birken, Kirschbäumen, Weiden, Ulmen und vieler anderer mehr, von den Sträuchern und Gräsern des Unterholzes gar nicht zu sprechen. «Dem Standort, der Baumart entsprechende Maßnahmen bezwecken die Verbesserung des Bodens und die Stärkung der Gesamtheit aller produktiven Kräfte. Diese Maßnahmen sind das Ergebnis der von der Pflanzensoziologie, den Bodenwissenschaften und des Waldhaus gelieferten Angaben, und nicht einer vom Theoretiker ein für allemal festgelegten Behandlung oder Rotation.»

Der Wald, eine Lebensgemeinschaft: «Viele Bäume und Sträucher machen noch keinen Wald aus. Erst wenn sie auf großer Fläche in einem engen gesellschaftlichen Verhältnis stehen und durch geschlossenes Auftreten ihrer ganzen Umwelt das charakteristische Gepräge geben, wenn sie ein ganz besonderes Sozialgebilde darstellen mit ungezählten Arten aus dem Pflanzen- und Tierreich, empfinden wir diese Lebensgemeinschaft als Wald... Wir finden im Wald alle erdenklichen ökologischen Bindungen, vom einfachsten Zusammenleben bis zur engsten gegenseitigen

* Aus: *Unesco-Presse* aus dem Aufsatz von Melanie Staerk.

Abhängigkeit.» Einen Wald pflegen heißt also nicht einfach Bäume pflegen, und seien sie noch so zahlreich, sondern ein organisches pflanzliches und animalisches Ganzes.

Ein Wald weist über sich selbst hinaus

Ohne Zweifel ist es der Anwendung dieser Prinzipien zu verdanken, daß da, wo man Spuren rationalistischer oder akademischer Regimentierung erwartet, der Lehrwald der ETH durch seine natürliche Frische und Schönheit überrascht. Nicht künstliche Wälder erfinden und hervorbringen wollen, nicht die Natur beherrschen wollen, sondern «dem Standort entsprechende Maßnahmen treffen»: Glücklicherweise ist es gerade dieser Gehorsam der Natur gegenüber, der auf lange Sicht eine «normale Rentabilität des Kapitals» am sichersten garantiert. Davon vermag uns das Buch *Der Wald, eine Lebensgemeinschaft* vollkommen zu überzeugen. Aber der Verfasser schaut auch weiter.

«Kaum ein Zweifel kann ... darüber bestehen, daß zukünftig die schon heute bekannten Wohlfahrtswirkungen des Waldes noch zunehmen werden. Die Aufgaben des Landschaftsschutzes, des Naturschutzes, des Schutzes von Luft und Wasser, des Schutzes vor schädlichen Immissionen von Fabriken, des Schutzes vor Staub und Lärm, usw. stehen heute schon vielenorts im Vordergrund des Waldnutzens. Das Ausmaß der technischen Entwicklung, die starke Bevölkerungszunahme, auch tiefgreifende Änderungen in unserem ganzen Lebensraum verlangen zweifellos zukünftig eine noch viel umfassendere und in den Rahmen eines landesplanerischen Gesamtleitbildes eingeordnete forstliche Zielsetzung ... Soziales und kulturelles Verantwortungsbewußtsein werden somit zunehmend zwangsläufig zur mittreibenden geistigen Kraft des Waldbaues.» Der Student des Waldbau-Instituts der ETH wird nicht nur die Kenntnis der «Gegebenheiten der Pflanzensoziologie, der

Bodenwissenschaften» usw. erwerben, sondern auch mit den großen Problemen des modernen «Umweltschutzes» Bekanntschaft schließen.

«Nebenbei» – ein paar Uhus

Die offiziellen Beschreibungen des Lehrwaldes der ETH sprechen nicht von der – zwar keineswegs geheimen – Gegenwart von etwa einem Dutzend auf vier Gehege verteilten Uhus. Sie sind das Hobby des Professors und Chefs. Von jeher, gesteht er, haben ihn Eulen, und Uhus besonders, stark fasziniert. Nach einer Vorlesung in Prag erhielt er im Jahre 1957 von tschechoslowakischen Studenten ein Paar dieser wunderbaren nächtlichen Raubvögel geschenkt. Was schien angezeigter, als sie im Walde unterzubringen? Dank regelmäßiger Geburten im Gehege und Geschenken und Ankäufen außerhalb haben im Laufe der Jahre mehr als dreißig Uhus im Walde gewohnt. Durch seine Versuche in der Aufzucht und Aussetzung dieser sehr selten gewordenen Vogelart und in der Vorbereitung der Jungen für ein normales Leben in Freiheit hat sich der Professor einer Bewegung angeschlossen, an der zahlreiche Ornithologen der Schweiz und anderer Länder teilhaben.

Wozu diese ganze, scheinbar nebensächliche Anstrengung um die Vogelwelt? «Das ist eine ethische Frage, eine Frage der grundsätzlichen Einstellung des Menschen zu seiner natürlichen Umwelt.» Wir wagen es nicht mehr, ein durch unser Verschulden hervorgerufen Verschwinden irgendeiner Tierart zu dulden.

Auf indirekte Weise gibt die Gegenwart einiger Uhus im Lehrwald der ETH dem Bemühen des Leiters Ausdruck, die zukünftigen Forstingenieure nicht nur in der Produktion einer «normalen Rentabilität des Kapitals» zu unterrichten, sondern diese – immer notwendige – Rentabilität in den Dienst weiterschauender Ziele zu stellen.

Die Gesellschaft Deutscher Chemiker zwischen Tradition und Zukunft

Die Gesellschaft Deutscher Chemiker stellte anläßlich eines kleinen Presseempfangs in Frankfurt ihren neuen Hauptgeschäftsführer Dr. rer. nat. Wolfgang Fritzsche vor. Dr. Fritzsche seinerseits umriß in einem Referat Standort und Aufgaben wissenschaftlicher Gesellschaften. Wir geben hier seine Ausführungen mit einigen Kürzungen und von uns versehenen Untertiteln wieder.

Die wissenschaftlichen Gesellschaften, zu denen die Gesellschaft Deutscher Chemiker gehört, sehen sich heute vor der Frage der Synthese zwischen Tradition und der Herausforderung, für die Zukunft gerüstet zu sein. Sie entstand aus der heute 100jährigen Deutschen Chemischen Gesellschaft und dem über 80jährige Verein Deutscher Chemiker, deren Traditionsnachfolgerin in der Bundesrepublik sie ist. Die Gesellschaften boten die Möglichkeit zum Gedankenaustausch und betrieben schon bald intensiv die Herausgabe chemischer Literatur mit dem Ziel einer allgemeinen und umfassenden Förderung der Chemie und der Chemiker. Dies sind auch heute noch Prinzipien der Tätigkeit chemischer Gesellschaften. Sie dienen als Plattform für die wissenschaftliche Zusammenarbeit, zwischen Chemikern von der Hochschule und aus der Industrie. Die Gesellschaft Deutscher Chemiker wird auch künftig an der *Entwicklung von Informations- und Dokumentationsdiensten von internationalem Standard*, auch unter Zuhilfenahme elektronischer Datenverarbeitung, arbeiten. Der Kommunikation dienen auch die im Sinne des für einen Naturwissenschaftler nötigen lebenslangen Lernens eingerichteten *Fortbildungskurse*, die für die deutschen Chemiker von der

Gesellschaft Deutscher Chemiker in immer größerem Umfang angeboten werden.

Die Mitgliedschaft

Der GDCh gehören rund 16 500 von etwa 20 000 Chemikern in der BRD und Westberlin an. Von diesen sind 50 bis 60 % in der chemischen Industrie, rund 8000 an den Universitäten für Forschung und Lehre tätig, während rund 400 in staatlichen und kommunalen Untersuchungsämtern und etwa 120 freiberuflich arbeiten. Darin nicht enthalten sind die vielen Chemielehrer, die die wichtige Aufgabe haben, in die Grundlagen der Chemie im Sinne einer naturwissenschaftlichen Allgemeinbildung einzuführen.

Die Aufgaben

Es ist das Bestreben, die GDCh in der nächsten Zeit so zu formen, daß sie *aus der von früheren Jahren überkommenen etwas patriarchalischen Isolation ihren Mitgliedern gegenüber heraustritt und zu einer echten Mitgliedergesellschaft wird*. Das wird die Schlagkraft der Gesellschaft zum

Nutzen aller Mitglieder und zum Nutzen der Chemie allgemein nach außen hin stärken und ihr helfen, die Repräsentation der Chemiker in noch wirksamerer Weise wahrzunehmen. Dazu ist eine vermehrte Information und eine dadurch ausgelöste Mitarbeit der Mitglieder nötig, die neben die bisher im wesentlichen die Gesellschaftsarbeit allein repräsentierende und auch künftig wichtige Gremienpolitik zu treten hat.

Die *Repräsentation der Chemiker* muß vor allem auch gegenüber dem Staat gewährleistet sein, besonders seitdem er neben Wirtschaftspolitik auch Wissenschaftspolitik betreibt. Wenn die Wissenschaftspolitik des Staates richtig und sachlich fundiert ist, dann müssen sich ihre Zielsetzungen im Bereich der Chemie mit den Absichten der chemischen Gesellschaft zur Deckung bringen lassen. Das ist aber nicht immer der Fall. Die Chemiker müssen deshalb Wert darauf legen, daß der Staat auf ihren sachlichen Rat zurückgreift, damit sachlich richtige und nicht emotional beeinflusste Entscheidungen getroffen werden. Die G D Ch stellt ihren Rat bereitwillig zur Verfügung und wünscht sich, daß sich mehr Chemiker auch hauptamtlich für politische Arbeit zur Verfügung stellen, und daß die Politiker die Wichtigkeit der Mitarbeit von Naturwissenschaftlern bei relevanten Entscheidungen erkennen und für ihr Urteil dann auch die sachlichen und humanen Erfordernisse politischem und ideologischem Denken voranstellen.

Fachliches Wissen und technisches Können müssen optimal in volkswirtschaftliche und gesellschaftspolitische Überlegungen integriert werden. Die G D Ch hat also ihren Standort zwischen Wissenschaft, Industrie und Staat. Sie kann demzufolge als neutrale Institution ausgleichend wirken und für eine sachgerechte Repräsentation eintreten.

So wird sich die G D Ch dafür einsetzen, daß sie bei für die Chemie relevanter Gesetzgebung um ihre sachliche Meinung gefragt wird. Sie wird sich auch künftig mit Fragen der Chemieausbildung an den Schulen und mit Vorschlägen für die Reform des Chemiestudiums an den Universitäten, die ein ständiger Prozeß ist, befassen, die so beschaffen sein müssen, daß sie sowohl den Bedürfnissen der Studierenden als auch den am Bedarf orientierten Tätigkeitsfeldern und dem sich daraus ergebenden Berufsbild des Chemikers genügen.

Internationales Wirken

Was hier beispielhaft für das Wirken der G D Ch in unserem Land geschildert wurde, gilt sinngemäß auch in internationalem Rahmen. Die traditionelle Zusammenarbeit der Weltgemeinschaft der Chemie in der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie hat in vielen Jahrzehnten reiche Früchte getragen durch Vereinheitlichung der Nomenklatur, durch gemeinsame Arbeit in Ausschüssen und bei internationalen Kongressen. Mit maßgeblicher Initiative der G D Ch wurde im Jahre 1970 in Prag die *Föderation Europäischer Chemischer Gesellschaften* gegründet, die sich in europäischem Rahmen mit den traditionellen Aufgaben der nationalen chemischen Gesellschaften befaßt. Sie will die europäische Chemie nach außen hin repräsentieren, und es war von vornherein selbstverständlich, daß damit die Chemie in Ost- und Westeuropa gemeint ist. Für die Wissenschaft gibt es in dieser Hinsicht keine Grenzen. Dies ist ein wichtiger Schritt zur Lösung übernationaler Fragen nicht nur im Bereich der reinen Wissenschaft, sondern auch beispielsweise auf dem Gebiet des Umweltschutzes.

Der Chemiker in der Gesellschaft

Die Frage der *gesellschaftlichen Relevanz der Tätigkeit des Chemikers* wird in letzter Zeit mehr und mehr disku-

tiert. Schon immer hatten die Ergebnisse von Forschung und Entwicklung in der Chemie wesentlichen Einfluß auf die menschliche Gesellschaft. Das trifft vor allem für die Zeit zu, seit der sich eine chemische Industrie entwickelt hat, die die Errungenschaften chemischer Forschung weiten Kreisen zugänglich macht. Die Erzeugnisse dieser und der mit ihr verwandten Industrien haben in vieler Hinsicht in das menschliche Leben eingegriffen und es auch verändert. Wenn man von den Erzeugnissen absieht, die zerstörende Wirkung haben und in Kriegen zur Anwendung kommen, über deren Einsatz aber nicht der Chemiker, sondern der Politiker entscheidet, so haben die Entwicklungen in der Chemie doch immer zur Förderung menschlichen Wohlstandes, zur Hebung des Lebensstandards, zur Erleichterung des Lebens und zur Linderung von Leiden beigetragen. Mit Hilfe der Chemie konnten beispielsweise die großen Seuchen, von denen die Menschheit vor nicht allzu langer Zeit noch regelmäßig heimgesucht wurde, ausgerottet werden. Genauso hilft die Chemie mit, eine ständig an Zahl wachsende Menschheit zu ernähren, indem sie die Erträge der Landwirtschaft durch künstliche Düngung und Schädlingsbekämpfung vergrößert und neue Nahrungsquellen erschließt. Ohne diese Hilfen würden heute noch mehr Menschen hungern müssen, als dies ohnehin schon der Fall ist. Sie schafft durch die Entwicklung neuer Stoffe und Substanzen auch die Voraussetzung für das Überleben einer so großen Zahl von Menschen überhaupt. Ohne Entwicklungen aus der Chemie wären auch das Fernsehen und die moderne Elektronik und damit die schnelle Informationsübermittlung an viele Menschen nicht möglich. Man stellt also fest, daß die Chemie einen durchaus positiven Beitrag für die menschliche Gesellschaft leistet, der noch mit vielen weiteren Beispielen belegt werden könnte.

Die G D Ch wird sich künftig dafür einsetzen, daß es das ethische Prinzip der Arbeit eines jeden Chemikers ist, etwas für die Menschheit Nützliches zu schaffen. Wer nicht so handelt, handelt gegenüber der menschlichen Gesellschaft verantwortungslos. Der Chemiker muß sich bei jeder Neuentwicklung fragen, ob es nicht Nebenerscheinungen und Nebenwirkungen gibt, die einen negativen Einfluß ausüben und es darum angezeigt sein lassen, auf die eigentliche Entwicklung entweder ganz zu verzichten oder sich noch zu bemühen, die Nebenerscheinungen auf ein erträgliches und vertretbares Maß zu reduzieren. In jedem Fall muß er gewissenhaft prüfen, welche Relation in dieser Hinsicht besteht und ob eine Nebenwirkung im Hinblick auf den für die Gesellschaft viel größeren Nutzen der eigentlichen Entwicklung verantwortet werden kann. Dies ist im Bereich der chemischen Industrie im großen und ganzen schon seit vielen Jahren der Fall, was man durch die Bemühungen um den

Umweltschutz,

für den große Summen von der chemischen Industrie schon seit vielen Jahren aufgewendet wurden, bevor das Schlagwort vom Umweltschutz in aller Munde war, belegen kann. Dennoch ist man sich klar darüber, daß zum Schutze der Umwelt noch viel getan werden muß. Umweltfreundliche Technologien müssen entwickelt, vorhandene Technologien hinsichtlich ihrer Umwelteinflüsse untersucht und verbessert werden. Hier harren für den Chemiker wichtige und humane Aufgaben der Lösung. Die G D Ch wird ihren Beitrag dazu durch Förderung der neutralen wissenschaftlichen Diskussion auf breiter Ebene und in bestehenden Gremien, wie den Fachgruppen «Wasserchemie» und «Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie», sowie neuen Gremien, wie dem Arbeitskreis «Umweltanalytik», leisten.

Die G D Ch wird sich aber auch dafür einsetzen, daß nicht immer die Chemie als einer der Hauptumweltschädi-

ger hingestellt wird. Experten meinen, daß die Ursachen der Luftverschmutzungen zu

35 % bei der Gesamtindustrie,
20 % bei den Automobilen,
45 % bei den privaten Haushalten

liegen. – Der Umweltschutz und das Umweltbewußtsein hat also bei jedem einzelnen Bürger einzusetzen, der sich dafür einer entsprechenden Erziehungsarbeit und auch finanziellen Opfern zum Wohle der Gesellschaft unterziehen muß.

Beitrag zur Ernährung

Die G D Ch muß als neutrale wissenschaftliche Gesellschaft aus ihrer Reserve heraustreten und in ihrem Bereich mithelfen, die Dinge sachlich in das richtige Licht zu rücken. Sie ist sich dessen bewußt, und das gehört auch zu ihrer gesellschaftlichen Bezogenheit, daß die Chemie entscheidende Beiträge zum Überleben der Menschheit liefert. Umweltgefahr Nummer 1 ist die wachsende Überbevölkerung. Daraus erst resultieren viele Gefahren und Störungen im Gleichgewicht, die es früher nicht gegeben hat. Prognosen auf das Jahr 2000, für das man mit 6 Milliarden Menschen rechnet und für das man noch eine Sicherstellung der Ernährung erwartet, werden nur unter Berücksichtigung von Hilfen aus dem Gebiet der Chemie gemacht. Durch die hohe Bevölkerungszahl und das damit bedingte enge Zusammenleben ist auch die Gefahr der Übertragung von Krankheiten wieder größer geworden. Hier hilft die Chemie.

Ganz ähnlich ist es mit der Bekleidung der großen Menschenzahl, die, wären wir nur auf natürliche Fasern angewiesen, nicht gesichert werden könnte. Auch hier leistet die Chemie positive Beiträge, damit ein menschenwürdiges Leben überhaupt möglich ist. – Eine steigende Menschenzahl hat steigende Mengen an Abfall aller Art zur Folge. Die Chemiker kennen oder entwickeln Mittel und Wege, diese zu beseitigen und damit wieder zum Gleichgewicht hinzuführen.

Die Gesellschaft Deutscher Chemiker hält es für notwendig, daß sich der Chemiker in Zukunft dieser Bezüge immer stärker bewußt wird und daß er darum aus dem Stadium des in der Isolation vor sich hin forschenden Wissenschaftlers heraustritt.

Auch die Grundlagenforschung bildet ja nur einen Baustein für die gesamte wissenschaftliche Entwicklung, die ihrerseits wiederum eine starke gesellschaftliche Relevanz hat. Wenn es auch vielleicht manchem Chemiker der älteren Generation als unangebracht erscheint, in die Öffentlichkeit zu treten und die Gesellschaft zu informieren und zu orientieren, so ist das heute einfach eine Pflicht. Der Chemiker kann damit nur zu seinem eigenen Ansehen beitragen und sich die ihm zustehende Stellung innerhalb der Gesellschaft festigen. Er muß sich seiner geistigen Leistung und seiner Verdienste für die Gesellschaft bewußt sein, er muß also wieder ein stärkeres Selbstbewußtsein und Selbstverständnis erlangen.

Eine gezielte Öffentlichkeitsarbeit ist also auch für die wissenschaftlichen Gesellschaften das Gebot der Stunde.

Wirtschaft

Schweizerische chemische Industrie

Export/Import

Die Schweizerische chemische Industrie hatte im Dezember 1971, verglichen mit Dezember des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen (Beträge in 1000 Franken):

Warenbezeichnung	Kapitel	Export			Import			Total	Dez.	Total	Dez.
		Dez.	Total	Dez.	Total	Dez.	Total				
		1971	Jan. bis	1970	Jan. bis	1971	Jan. bis				
			Dez.		Dez.		Dez.				
			1971		1970		1971				
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der Seltenen Erden und Isotopen	28	7 296	71 457	5 317	64 580	23 669	280 076	24 291		271 281	
Organische chemische Erzeugnisse	29	174 597	1 760 818	143 292	1 663 660	101 134	1 142 223	93 082		1 079 572	
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	77 285	954 041	76 625	907 162	25 109	226 627	14 219		199 991	
Chemische Düngemittel	31	54	886	40	465	4 917	60 183	4 441		56 548	
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kite; Tinten	32	104 760	1 140 330	88 493	987 785	22 074	251 835	22 520		235 036	
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	17 788	224 309	18 088	213 361	8 945	115 593	9 823		114 780	
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	9 157	117 388	8 317	106 474	7 163	87 254	7 339		79 292	
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	1 046	11 652	1 039	10 661	2 800	33 819	2 235		31 096	
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36	622	6 351	367	6 886	480	9 115	830		8 519	
Chemische Erzeugnisse für photographische Zwecke	37	83	1 047	106	1 175	877	11 682	703		10 589	
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	33 572	421 085	23 997	444 419	13 936	182 583	13 443		179 735	
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39	26 843	297 417	21 548	271 156	52 263	594 696	42 637		560 591	
Diverse Chemikalien und Rohstoffe	Div.	5 873	65 764	5 394	64 909	21 107	245 587	23 270		235 174	
Total		458 976	5 072 545	392 623	4 742 693	284 474	3 241 273	258 833		3 062 204	
Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr in %:											
		+ 16,9 %	+ 7,0 %	– 3,4 %	+ 10,0 %	+ 9,9 %	+ 5,8 %	+ 12,1 %	+ 19,0 %		

Zur Beachtung. Die Ergebnisse der Monatsstatistik, die noch Abänderungen erfahren können, sind als provisorisch zu betrachten. Die endgültigen Resultate erfolgen in der Jahresstatistik.

Besondere Hinweise

Chile. Am 13. Dezember 1971 hat Chile ein neues Wechselkursystem eingeführt, das praktisch einer massiven Abwertung des Escudos gleichkommt. Der Grundkurs für die Ein- und Ausfuhr ist auf 15,80 Escudos pro Dollar festgesetzt. Der Börsenkurs, der bekanntlich für Zahlungen im Privatsektor, des Reiseverkehrs usw. zur Anwendung gelangt und der bereits im August des vorigen Jahres von 14,33 auf 28 Escudos pro USA-Dollar abgeändert worden war, wird beibehalten.

Spanien. Spanien hat bekanntlich im Rahmen der Kennedy-Runde eine verhältnismäßig bescheidene Anzahl Zollkonzessionen gewährt. Die letzten diesbezüglichen Zollsenkungen wurden nach letzten Berichten mit Weisung vom 20. Dezember 1971 auf den 1. Januar 1972 vorgenommen.

Südafrika. Mit Wirkung ab 25. November 1971 verfügte der Minister für wirtschaftliche Angelegenheiten die Reduktion aller im Rahmen der für 1971 erteilten gültigen Einfuhrbewilligungen noch offenen Quoten um 50 %. Einzige Waren, die vor oder am 25. November 1971 verschifft wurden, sind von dieser Beschränkung ausgeschlossen. Diese Maßnahme wurde wegen den Auswirkungen der bestehenden Unsicherheit in der internationalen Währungssituation auf die südafrikanische Zahlungsbilanz getroffen.

Uruguay. Am 8. Dezember hat die uruguayische Regierung verschiedene wirtschaftliche Maßnahmen bekanntgegeben. Es handelt sich dabei vor allem um eine erneute, und zwar drastische Drosselung der Einfuhr sowie um die Neuregelung des Devisenhandels, welche praktisch eine Abwertung des uruguayischen Pesos bedeutet.

Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Es entstehen laufend neue Berufe, dennoch ist der industrielle Automatiker noch nicht geboren, was allerdings in Anbetracht der Fülle verschiedener Aufgaben, die die Industrie stellt, auch nicht verwundert. Die Schweizer Kundenschaft der Bachofen-AG umfaßt rund 4000 Abnehmer, welche von ihr jährlich über 35 000 Lieferungen erhalten. Das Sortiment umfaßt etwa 8000 Artikel (unter Berücksichtigung aller möglichen Varianten wären es mehrere Millionen), von denen eine beträchtliche Anzahl, nämlich im Wert von etwa 4 Millionen Franken, am Lager in Uster geführt werden. Hauptabnehmer sind die Maschinenindustrie mit Schwerpunkt allgemeiner Maschinenbau, Werkzeugmaschinen, Textilmaschinen und Maschinen für die grafische Industrie, die chemische Industrie, die Papierindustrie, der Apparatebau sowie der Klima- und Feuerungsbaubereich. – Der Lieferumfang reicht vom einfachen Miniaturschalter bis zum Prozeßcomputer für komplizierte Verfahren oder, wertmäßig ausgedrückt, von Fr. 1.20 bis zu über einer Million Franken.

Die Firma will zur «Bank für technisches Know-How» werden. Sie ist in fünf Hauptlinien gegliedert:

- elektrische und elektro-mechanische Steuerelemente
- Ölhdraulik
- Pneumatik
- Meß- und Regeltechnik
- elektrische und elektronische Schaltgeräte

Jede Abteilung sorgt für ein abgestimmtes Sortiment. Um den Bedürfnissen des Marktes entsprechen zu können, muß mit einer Reihe von Schweizer Lieferwerken und mit Herstellern aus den USA, Kanada, England, Deutschland, Frankreich, Italien, Skandinavien, Holland, Japan und der DDR eng zusammengearbeitet werden. Eigene Produkte runden das Lieferprogramm ab.

Bachofen AG, CH-8610 Uster

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Industrielle Automatik

Die schweizerische Industrie darf im Vergleich mit anderen europäischen Industrieländern für sich in Anspruch nehmen, einen hohen Automatisierungsstand ihrer Fabrikationsanlagen auszuweisen. Dies bedurfte großer Investitionen. Ein wesentlicher Teil der Industriegewinne der vergangenen Jahre der Hochkonjunktur wurde durch diese Investitionen absorbiert.

Das Fachgebiet der Bachofen-AG wird mit «industrielle Automation» umschrieben; die Firma ist also maßgeblich am Erreichen des heutigen hohen Automatisierungsstandes beteiligt.

Während noch vor zwei Jahrzehnten die «industrielle Automation» vornehmlich dazu diente, menschliche Arbeitskraft – also Muskelkraft – zu sparen, wird das Hauptinteresse heute auf die Optimierung und Verfeinerung von Abläufen und Verfahren gerichtet, um bessere Produkte mit moderneren Werkstoffen genauer und wirtschaftlicher herzustellen, das vorhandene Leistungspotential besser auszunutzen und der fortschreitenden Technologie differenzierter anzupassen.

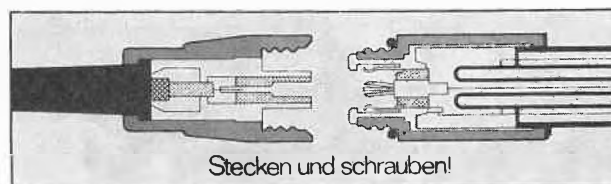
Die industrielle Automation wird nur noch in wenigen Bereichen Arbeitsplätze eliminieren. Sie wird aber vermehrt Arbeitsplätze umschichten, d. h. erhöhte Anforderungen stellen, die aber entsprechend honoriert werden können.

pH-Einstabmeßkette mit dem neuen Steckkopf

Bei dieser Neukonstruktion erfolgt die Ankupplung einer Stecker-Kabel-Kombination über eine auf dem Elektrodenkopf fest montierte Steckbuchse. Es ergeben sich folgende wesentliche praktische und wirtschaftliche Vorteile:

1. Die Einstabmeßkette ist mit einem Handgriff austauschbar.
2. «Kabellalat» beim Bereitstellen und bei Lagerung entfällt.
3. Die Kabellänge und das pH-Meßgerät sind variabel.
4. Kabel und Stecker gehören nur noch zur Erstausrüstung. Bei Ausfall einer Elektrode können Kabel und Stecker für die neue Type wieder verwendet werden.
5. Die Verbindung ist feuchtigkeitsdicht durch die Verschraubung mit einer O-Ring-Dichtung, korrosionsbeständig durch vergoldete Kontakte und hochohmig durch PTFE-Isolation.

Die ständige Weiterentwicklung und Verbesserung der Funktion der Membrangläser hat zu einem neuen Membranglastyp geführt. Dieses Membranglas mit so kleinem Alkalifehler, daß er vernachlässigt werden kann, ist für alle Messungen im Bereich oberhalb von $pH = 1$ bei Temperaturen bis zu $130^{\circ}C$ universell zu verwenden. Gleichzeitig sind die Einstellzeiten extrem kurz.



Der spezifische elektrische Widerstand ist niedrig und gestattet bei einem Kugeldurchmesser von 10 mm und einem Innenwiderstand von etwa 400 M Ω (25 °C) eine Wandstärke der Membrane von etwa 0,5 mm. Dadurch ist die Glasmembrane äußerst widerstandsfähig gegenüber mechanischen Belastungen. Den hohen Anforderungen wird auch das Thalamid®-Ableitsystem gerecht, das eine Spezialentwicklung darstellt. Es hat sich durch universelle Verwendbarkeit und besonders große Genauigkeit und Reproduzierbarkeit ohne Hysterese im gesamten Einsatztemperaturbereich, der für die Messung von Ionenaktivitäten interessant ist, hervorragend bewährt.

Das verwendete Platindiaphragma ermöglicht auch unter extremen Bedingungen und Anwendungsfällen mit hoher Salzkonzentration oder spezifischer Leitfähigkeit $\geq 1 \mu\text{S/cm}$ reproduzierbar zu messen. Das Grenzflächenpotential ist sehr konstant und wird von Redoxsystemen nicht beeinflusst.

Louis Schleiffer AG, CH-8714 Feldbach

Neuartige polymere Hydroxycarbonsäuren als Komplexbildner

In den Forschungslaboratorien der Degussa wurde eine neue Klasse von polymeren Hydroxycarbonsäuren entwickelt. Die Produkte, die als Polyelektrolyte bezeichnet werden können, sind gut wasserlöslich, nach den bisherigen Erfahrungen biologisch gut verträglich und aufgrund ihrer Struktur als Komplexbildner für Metallionen geeignet. Sie wirken beispielsweise als gute «sequestering agents» für Erdalkalien wie Calcium und Magnesium; die Komplexe mit Eisen zeichnen sich durch außergewöhnliche Stabilität aus. Wegen ihrer Eigenschaften können die Produkte auf vielen Gebieten Anwendung finden, auf denen bereits heute Komplexbildner – z. B. vom Typ der Aminopolycarbonsäuren – eingesetzt werden, wie zur Wasserenthärtung, zur Metallreinigung und zur Bindung von störenden Schwermetallspuren, beispielsweise in der Papier- und Textilindustrie. Interessant erscheint auch, daß sie sich als gut geeignet zum Aufbau von Reinigungsmitteln erwiesen haben. – Die Stabilität der neuen polymeren Hydroxycarbonsäuren gegen oxydierende Medien, die gute Wasserlöslichkeit ihrer Metallkomplexe auch in der Kälte und insbesondere in alkalischem Milieu sowie ihre geringe Korrosionswirkung bieten Vorteile bei vielen Anwendungen. Aufbau und Eigenschaften der Produkte können außerdem auf die jeweiligen Anwendungen optimal abgestimmt werden.

Degussa, D-6 Frankfurt

Präzise Feuchtigkeitsmessung mit neuartigem Taupunktmeßgerät

Die zuverlässige und genaue Messung der Luftfeuchtigkeit ist auch heute noch keine leichte Aufgabe.

Gewähr für eine einwandfreie Messung bietet die Verwendung einer primären Meßmethode, d. h. einer Methode, die von der Definition des Feuchtigkeitsbegriffs ausgeht. Meßgeräte mit Taupunktspiegel erfüllen diese Bedingung. In diesen Geräten wird die Temperatur gemessen, bei der sich an einem gekühlten Spiegel ein Wasserdampfniederschlag bildet. Die moderne elektronische Meß- und Regelschaltung erlaubt, derartige Präzisionsmeßgeräte preiswert herzustellen.

Das Sulzer-Taupunktmeßgerät mißt die Luft- und die Taupunkttemperatur auf 0,1 °C genau, wobei die Meßzeit nur rund 2 s beträgt. Eine Nacheichung, Linearisierungen oder Temperaturkompensationen sind nicht erforderlich.



Taupunktmeßgerät zur raschen und präzisen Feuchtemessung. Dimensionen: Anzeigeteil 230×212×95 mm, Fühlerteil 66×160×76 mm

Der Meßbereich liegt zwischen –40 und +40 °C, die Anzeige erfolgt auf einem Instrument mit automatischer Bereichumschaltung. 0,1 °C lassen sich noch einwandfrei ablesen. Zur Temperaturmessung dienen Platin-Widerstandsfühler hoher Stabilität. Im Meßfühler eingebaute Ventilatoren sorgen für eine gleichmäßige Luftzirkulation über dem Taupunktspiegel. Die Meßwerte von Taupunkt- und Lufttemperatur stehen auch als Gleichspannungen für Registrier- oder Regelzwecke zur Verfügung.

Gebrüder Sulzer AG, CH-8401 Winterthur

Chemischer Apparatebau

Die Firma Luwa AG mit Hauptsitz in Zürich hat eine enge Zusammenarbeit mit der Firma SMS Samesreuther Müller Schuß GmbH in Butzbach (BRD) beschlossen und zu diesem Zwecke eine qualifizierte Mehrheit dieser Firma erworben.

Neben den Haupttätigkeiten in den Bereichen der allgemeinen und industriellen Klimatechnik baut Luwa seit rund zwanzig Jahren spezielle Apparate für die chemische Verfahrenstechnik. Der Luwa-Konzern verfügt über eigene Vertriebs- und Produktionsgesellschaften in der Schweiz, in Deutschland, Frankreich, Spanien, den USA, Japan, Brasilien und reine Vertriebsgesellschaften in England, Holland, Österreich, Hongkong und Südafrika. Er beschäftigt 3500 Mitarbeiter und erreichte 1971 einen Umsatz von 250 Millionen Schweizer Franken. SMS ist einer der bedeutendsten Chemie-Apparatebauer Deutschlands mit einem breiten Programm allgemeiner und spezieller Apparate für die chemische Verfahrenstechnik. Durch die Zusammenarbeit verschiedener Bereiche dieser beiden Firmengruppen soll ein Rationalisierungseffekt erreicht und eine solide Basis für eine zukunftsgerichtete Entwicklungsarbeit geschaffen werden.

LUWA AG, CH-8047 Zürich

Diversifikation

SANDOZ hat als weiteren Schritt im Rahmen ihrer Diversifikation auf dem Gesundheitsgebiet eine Mehrheitsbeteiligung von 51 % an der John Valentine Holding AG, Zürich, von der kanadischen Gesellschaft Bartaco Industries Limited, einer Tochtergesellschaft der amerikanischen Firma ALCO-Standard, übernommen. Zusammen mit der Eigentümerin der übrigen 49 % des Kapitals der John Valentine Holding AG, Magazine zum Globus, ist ein starker Ausbau der Fitness Clubs in der Schweiz und anderen europäischen Ländern geplant. – John Valentine Clubs sind bereits in Spreitenbach und Basel in Betrieb; weitere Clubs werden in nächster Zeit in Bern, Winterthur, Genf und Zürich (Hotel Zürich) eröffnet.

SANDOZ mit ihrer großen Erfahrung auf dem Gebiet des Gesundheitswesens wird eine zweckentsprechende Weiterentwicklung der Fitness Clubs gewährleisten.

SANDOZ AG, CH-4000 Basel

Chronik Informationen Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes 1972

Der Preis im Betrag von SFr. 5000.– wird anlässlich des I. Internationalen Symposiums über Säulen-Flüssigchromatographie, Interlaken, 2., 3. und 4. Mai 1973, für eine hervorragende Arbeit auf dem Gebiete der

Chromatographie

verliehen. Es werden persönliche Bewerbungen wie auch Vorschläge von Drittpersonen berücksichtigt, die bis spätestens 30. September 1972 zusammen mit den entsprechenden veröffentlichten oder unveröffentlichten Arbeiten in zweifacher Ausführung an den Vorsitzenden der begutachtenden Kommission, Prof. Dr. W. Simon, Eidgenössische Technische Hochschule, Laboratorium für Organische Chemie, Universitätstraße 6/8, 8006 Zürich, eingereicht werden. Die Kandidaten sollen am Tage der Einreichung der Bewerbung das 40. Altersjahr noch nicht vollendet haben. Die Arbeit muß in der Schweiz ausgeführt worden sein oder von einem Schweizer Bürger im Ausland stammen. Hochschulprofessoren und Privatdozenten kommen als Bewerber nicht in Frage. Auskünfte erteilt der Vorsitzende der begutachtenden Kommission.

Über die Tätigkeit des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Der Vorsitzende der Wissenschaftlichen Kommission des S Ch V, Prof. Dr. W. Simon, konnte an der Generalversammlung vom 5. Februar 1972 im Bad Attisholz über die kommende Tätigkeit des Schweizerischen Chemiker-Verbandes folgendes berichten:

Herbsttagung 1972

Samstag, den 21. Oktober 1972 (eventuell 28. Oktober)
Besuch des Biozentrums Basel
(Leitung: Prof. Dr. Ch. Tamm)

Neben einer allgemeinen Orientierung über die Vorgeschichte und die gegenwärtige Organisation des Biozentrums mit einer Begehung sind Hauptvorträge durch kompetenteste Fachleute über Gebiete der Biochemie, der Biophysik und der biophysikalischen Chemie vorgesehen. In Kurzreferaten soll auch auf die Mikrobiologie, die Pharmakologie und die Zellbiologie eingegangen werden.

Wintertagung und Generalversammlung 1973

Samstag, den 3. Februar 1973
Ort und Thema des wissenschaftlichen Teils werden später festgelegt.

I. Internationales Symposium über Säulen-Flüssigkeitschromatographie

2., 3. und 4. Mai 1973 in Interlaken

Die wissenschaftliche Leitung haben die Herren Prof. Dr. J. F. K. Huber, Universität van Amsterdam, Amsterdam, und Prof. Dr. W. Simon, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich, übernommen. Eine Reihe international führender Experten haben ihre Mirkung zugesagt.

(Siehe auch grünes Zirkular «Anmeldekarte», die diesem Heft beiliegt.)

5. Internationales Farbensymposium

24. bis 28. September 1973 in Basel

Die wissenschaftliche Leitung dieses Symposiums liegt in den Händen von Prof. Dr. H. Balli, Vorsteher des Instituts für Farbenchemie der Universität Basel. Den veranstaltenden Schweizerischen Chemiker-Verband vertritt dessen Vizepräsident, Dr. Max Rutishauser, mit weiteren Mitarbeitern des Vorstandes.

Chronik

Ehrung

Die «Gesellschaft für Verantwortung in der Wissenschaft» hat an ihrer Jahresversammlung in Mannheim dem westdeutschen Physiker Professor *Ernst Brüche* die Max-Born-Medaille verliehen. Der Begründer der Elektronenstrahl-Oszillographie und Erbauer des ersten Elektronenmikroskops, Ernst Brüche, habe sich in «vorausschauender Weise mit hohem Einsatz für die Fragen der Motivierungsänderung der Physiker in Richtung auf eine gesellschaftliche Verantwortung in der Wissenschaft eingesetzt», heißt es in der Laudatio. Professor Brüche erhielt als erster diese Auszeichnung.

Ernennungen

Universität Basel. PD Dr. *Robert Heß*, Leiter des Bereiches Pathologie/Toxikologie in der pharmazeutischen Forschung der Ciba-Geigy AG, Basel, wurde zum außerordentlichen Professor an der Medizinischen Fakultät ernannt.

Universität Bern. An der Medizinischen Fakultät wurde PD Dr. med. *Felix M. Dietrich*, wissenschaftlicher Experte der Ciba-Geigy AG, Basel, auf Beginn des Sommersemesters 1972 zum nebenamtlichen Extraordinarius für das Fach Immunbiologie und medizinische Mikrobiologie befördert.

Universität Fribourg. *Hans-Paul Winiger* wurde zum Lehrbeauftragten für experimentelle Physik ernannt.

Universität Zürich. Prof. Dr. *Hans-Rudolf Schwarz* wurde als Assistenzprofessor für Numerische Mathematik gewählt.

Ecole Polytechnique Fédérale, Lausanne. Dr. *Hansruedi Bühler* wurde zum außerordentlichen Professor für industrielle Elektronik ernannt.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Dr. *Christoph Schmid*, zur Zeit Gastwissenschaftler in Kalifornien, wurde zum ordentlichen Professor für theoretische Physik gewählt.

Dr. *Hans Zeier*, von Luzern, wird Privatdozent für Vorlesungen über das Lehrgebiet «Verhaltensbiologie und vergleichende Neuroanatomie». Der neue Privatdozent ist 1939 geboren und als Oberassistent am Institut für Hygiene und Arbeitsphysiologie tätig.

Eidgenössische Betäubungsmittelkommission. Nach dem Rücktritt von Dr. Jany Renz, Basel, als Mitglied der Eidgenössischen Betäubungsmittelkommission hat der Bundesrat für den Rest der laufenden Amtsperiode an seine Stelle Dr. *Ernst Bretscher*, Direktor der Sandoz AG, Basel, als Vertreter der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie in die Kommission gewählt.

Technikum beider Basel. Der Technikumsrat des Technikums beider Basel hat Dr. *Erich Flury*, Sandoz AG, Basel, auf den 1. August 1972 zum hauptamtlichen Dozenten für organische Chemie gewählt.

Ciba-Geigy AG. Der Verwaltungsrat der Ciba-Geigy AG hat beschlossen, die Verwirklichung der im Organisationsreglement vom 20. Oktober 1970 vorgesehenen Organisation einzuleiten und auf das Datum der ordentlichen Generalversammlung vom 19. Mai 1972 hin den leitenden Ausschuss des Verwaltungsrates aufzulösen und durch den Ausschuss des Verwaltungsrates und die Konzernleitung, wie sie im Reglement vorgesehen ist, zu ersetzen. Der bisherige Vorsitzende des leitenden Ausschusses und Delegierte des Verwaltungsrates, Dr. *L. von Planta* wird mit dem Tag der Generalversammlung Präsident des Verwaltungsrates anstelle des alsdann aus dem Verwaltungsrat zurücktretenden Dr. *R. Käppeli*. Dr. von Planta bleibt Delegierter des Verwaltungsrates und damit verantwortlich für die Führung der aktiven Geschäftsleitung. Dr. *R. Käppeli* wird auf das Datum der Generalversammlung zum Ehrenpräsidenten ernannt. Vizepräsidenten des Verwaltungsrates werden Dr. *E. Bernasconi* und Prof. Dr. *M. Staehelin*. Dem Ausschuss des Verwaltungsrates werden angehören: Dr. *L. von Planta*, Dr. *E. Bernasconi*, Prof. Dr. *M. Staehelin*, Dr. *H. Bueß*, Dr. *C. W. Ochsner*, welcher letzterer der Generalversammlung zur Wahl in den Verwaltungsrat vorgeschlagen wird. Die Konzernleitung wird sich zusammensetzen aus Dr. *S. Koechlin*, Dr. *H. H. Meiner*, Dr. *K. Rohner*, Dr. *H. P. Schär*, Dr. *R. Schreiner*, Dr. *H. Schramek*, Dr. *W. G. Stoll* und Dr. *E. Vischer*.



Todesfälle

† **Professor P. Preiswerk.** In Genf starb der Physiker Professor Peter Preiswerk im Alter von 65 Jahren. Als gebürtiger Basler studierte Preiswerk in seiner Heimatstadt und in Berlin und wirkte anschließend als Mitarbeiter von Frédéric und Irène Joliot-Curie. Ende 1936 kehrte er in die Heimat zurück, wo er an der ETH Zürich eines der ersten Zyklotrone erstellte, die in Europa verwirklicht wurden. Er veröffentlichte zahlreiche Arbeiten über die nukleare Spektroskopie. 1946 erteilte er an der ETH Kurse über experimentelle Physik, und 1950 wurde er mit dem Titel eines Professors ausgezeichnet. Professor Preiswerk beteiligte sich aktiv an den Arbeiten der Europäischen Organisation für Kernforschung (CERN), wo er von 1961 bis 1970 als Leiter der Abteilung für Nuklearphysik amtierte.

Dr. Karl Vogler †

Wie bereits im Februarheft kurz gemeldet, starb in Basel im Alter von 53 Jahren Dr. Karl Vogler, Vizedirektor der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG. Geboren in Lungern OW, absolvierte Karl Vogler das Studium der Chemie in Basel, wo er 1946 bei Professor Erlenmeyer promovierte. Bevor er im Jahre 1948 als Forschungsschemiker in die Firma Roche eintrat, arbeitete er ein Jahr mit dem genialen Physikochemiker Professor Werner Kuhn.

Karl Vogler war ein begeisterter Wissenschaftler, ausgezeichnet durch logisch-konsequente Denkweise und tiefes Verständnis für die Zusammenhänge der Chemie mit anderen Wissenszweigen. Seine wissenschaftlichen Arbeiten, niedergelegt in mehr als 60 Publikationen sowie zahlreichen Patentschriften, bestechen durch die Vielfalt seiner Interessen. Im Anschluß an seine Doktorarbeit über den Einfluß von Diketonen auf Tuberkelbazillen beschäftigte er sich intensiv mit Problemen der optischen Aktivität, welche ihn sein ganzes Leben lang fesselten. Nach Arbeiten über synthetische Polymere, u. a. vom Heparin-Typus, begann er sich ab 1956 eingehend mit Polypeptiden zu befassen, ein

zentrales Arbeitsgebiet, das Hormone und Antibiotika einschloß. Zu Marksteinen seines Teams wurden die Synthesen der Polymyxine, Bradykinine und Enniatine. Dr. Vogler verfolgte seine Ziele sehr pflichtbewußt und mit der ihm eigenen Hingabe. Zuletzt leitete er mit Geschick und menschlichem Einfühlungsvermögen eine Sektion der chemischen Forschungsabteilung und betreute weite Gebiete der Chemotherapie sowie die Antidiabetika-Forschung.

Die Naturwissenschaften bildeten nur einen Teil von Karl Voglers vielschichtigen Interessen. Bereits in seiner Jugendzeit untersuchte er mit Eifer die Unterwaldner Lokalgeschichte. Seine historischen Interessen weiteten sich später auf die klassische Archäologie aus, und er entwickelte sich zu einem Kenner griechischer und etruskischer Kunst.

Berichte Informationen

Kennzeichen der Umweltkonferenz der Vereinten Nationen 1972



«Eine einzige Erde» wird das Motto der nächsten Juni in Stockholm stattfindenden internationalen Konferenz der Vereinten Nationen über Umweltprobleme sein. Ihr Kennzeichen (Signet) wird den Menschen als Meister und zugleich Geschöpf seiner Umwelt darstellen. Dieses Symbol wurde von Robert Perrot, vom Sekretariat der Vereinten Nationen, geschaffen. Es wird auf allen offiziellen, aus Anlaß dieser Konferenz veröffentlichten Dokumenten erscheinen sowie auf den vier von den Vereinten Nationen für das Jahr 1972 vorgesehenen Sonderbriefmarken.

Problèmes liés aux composés chimiques à action persistante

Conséquences de la présence de pesticides et d'autres composés chimiques dans l'environnement

«Aucun taux n'est assez bas pour exclure toute préoccupation»: cette phrase se trouve dans le rapport que l'OCDE vient de publier sur les composés chimiques à action persistante. Ces produits sont un sujet de préoccupations car ils peuvent représenter un danger pour l'environnement et susciter une nouvelle forme d'obstacles aux échanges. – Ce rapport, établi par un groupe d'étude sur les problèmes provoqués par l'emploi des pesticides, conclut que tous les pesticides ne soulèvent pas des problèmes d'environnement mais que des substances autres que les pesticides peuvent tout aussi bien créer des dangers similaires. Le rapport donne une définition de ces composés (ceux-ci comprennent certains organochlorés tels que le DDT et les PCB, et des composés du mercure, du plomb et du cadmium) ainsi qu'une première sélection des priorités à retenir pour une enquête internationale et des recommandations au sujet des travaux futurs.

En outre, la plupart des pays membres ont exposé les principes qui régissent chez eux l'utilisation des composés chimiques – les pesticides – qui sont généralement assujettis à une réglementation, la législation dans ce domaine et les restrictions imposées à l'emploi de ces produits. Les activités des autres organismes internationaux qui étudient le problème des pesticides sous ses différents aspects sont également passées en revue.

Le rapport évoque de même les difficultés que l'on éprouve à suivre l'évolution quantitative des composés chimiques présents dans l'environnement. Il décrit aussi une expérience faite en coopération par plusieurs laboratoires des pays membres, entre 1966 et 1971, et qui a permis d'échantillonner et d'analyser les résidus observés dans la faune sauvage.

Conformément aux recommandations de ce rapport, le Comité de l'Environnement de l'OCDE a créé l'an dernier un nouveau groupe sectoriel, rassemblant des délégués nationaux chargés d'étudier les problèmes de la présence non délibérée de composés chimiques dans l'environnement. Ce groupe examine les méthodes susceptibles de réduire les émissions de composés dangereux, les coûts et les conséquences de diverses solutions possibles et l'éventualité d'une action concertée des pays membres.

OCDE, Organisation de coopération et de développement économique, Paris

Umweltschutz in der Textilveredlungsindustrie

3. Podiumsgespräch mit dem Thema «Ökologie» der Schweizerischen Vereinigung von Färbereifachleuten (SVF)

Direktor W. Keller, Präsident der SVF, eröffnete am 5. Februar 1972 vor 280 Teilnehmern im Zürcher Kongresshaus das Podiumsgespräch mit dem Thema «Ökologie». «Es liegt der Schweizerischen Vereinigung von Färbereifachleuten daran», erklärte er u. a., «gezielt auf die Ökologie-Probleme in der Textilindustrie einzutreten, mit dem Zweck, die gemeinsamen Verantwortungsbereiche herauszuschälen, Präventivmaßnahmen auszuarbeiten und – zusammen mit allen verantwortlichen Instanzen – sich intensiv mit den Fragen des Umweltschutzes auseinanderzusetzen. Sollten wir diese Auseinandersetzung verlieren, so wird der Reichtum zum Siechtum.»

Das 3. SVF-Podiumsgespräch war das erste einer Reihe von SVF-Tagungen, die im Mai mit der Frühjahrstagung über Präventivmaßnahmen und im Herbst mit einer zwei-

tägigen zusammenfassenden Veranstaltung ihre Fortsetzung finden wird. Das Gespräch am Podium, das von Prof. Dr. Fink (EMPA, St. Gallen) geleitet und mit ihm von Direktor W. Keller und Dr. J. E. Ruckstuhl (Textilveredlungsindustrie), R. Ott (Amt für Gewässerschutz), Dr. E. Iselin (chemische Industrie) und Dr. J. Jutz (Waschmittelindustrie) bestritten wurde, galt der Problemerkennung und der Abgrenzung gegenüber Bereichen außerhalb der Textilindustrie.

Die Textilveredlung verbraucht ständig große Mengen an Chemikalien, wovon ein Teil in Form von Abgasen, im Abwasser und als fester Abfall zurückbleibt, ergänzt durch Produktionsrückstände wie Faserteile, Schichten, Polymere und Präparationen. Wie kann dieser Anfall verhindert, wie können diese Stoffe beseitigt, wie die Zustände verbessert werden? Die Textilveredler müssen bestrebt sein, dem Übel schon an der Quelle zu Leibe zu rücken: «Quellen-, also Präventivdenken, indem Veredlungsverfahren, Maschinenpark und Artikelsortiment auf ihre Umweltfreundlichkeit untersucht und optimisiert werden», fordert der Podiumsteilnehmer aus der Textilveredlungsindustrie und kämpft damit gegen die Resignation gewisser Branchenfreunde, denen eine Lösung unmöglich scheint. «Aber», so fügt er an, «nicht ohne die chemische Industrie, nicht ohne eine einwandfreie Deklaration der Farbstoffe und Chemikalien. Denn der Veredler will wissen, ob ein Produkt toxisch ist, ob es abbaubar ist oder nicht. Nur so ist er in der Lage, in seinem Betrieb Maßnahmen zu ergreifen. Die chemische Industrie sieht sich allerdings nicht nur mit dem Problem ihrer Abnehmer konfrontiert, auch für Optimierung ihrer eigenen Fabrikationsverfahren wendet sie heute schon Millionen auf. Außerdem werden neue Produkte bereits sorgfältig auf ihre Toxizität, auf Fischtoxizität, bakterizide Wirkung und auf Abbaubarkeit geprüft. Nach eigenen Methoden, denn nach wie vor fehlen anerkannte schweizerische Prüfvorschriften, und ausländische vermögen nicht zu befriedigen. Jedoch: Der Ersatz alter durch völlig neue, den Anforderungen genügende Produkte braucht Zeit und löst auch bei den Veredlern nicht immer eitel Freude aus. Deshalb: Es ist höchste Zeit für konstruktive, auf Emotionen verzichtende Zusammenarbeit aller beteiligten Parteien einschließlich der Behörden. Denn gerade hier kann sich der kritische Zuhörer eines unguten Gefühls nicht erwehren: Veraltete Gesetze auf der einen, Forderungen auf der anderen Seite! Und die Frage nach dem Verhalten der Abbauprodukte ist noch nicht zu beantworten. Sie zu untersuchen, verlangt Aufwand und – wieder – Teamgeist. Zusammenarbeit ist denn auch das Stichwort, unter dem das 3. SVF-Podiumsgespräch abschließt. Ähnlich wie die bereits mit Hochdruck arbeitende BWL (Boden/Wasser/Luft-Hygiene)-Gruppe der Basler chemischen Industrie sollte sich in der Textilveredlungsindustrie ein Arbeitskreis bilden, der sich nicht nur der eigentlichen Umweltprobleme anzunehmen, sondern auch für die Ausbildung auf diesem Sektor und die gegenseitige Information zu sorgen hätte. Und das wichtigste: Eine solche Gruppe wäre der ideale Gesprächspartner der Behörden und der Chemie. Es bleibt zu hoffen, daß der Appell auch bei den Verbänden Unterstützung findet und so rasch wie möglich in die Tat umgesetzt wird. Dann gebührt – ohne Wissensbisse – der Glückwunsch zum ausgezeichneten Podiumsgespräch auch jenen, die seine Kernidee aufzugreifen die Initiative hatten und damit die Zeichen der Zeit erkannten. Ba.

Institut für Toxikologie an der ETH Zürich

Der Schweizerische Schulrat hat beschlossen, ein Institut für Toxikologie zu errichten und es bis auf weiteres der ETH Zürich einzuordnen. Dem Institut wird eine wissenschaftliche Kommission aus Fachleuten der Wissenschaft, der Verwaltung und der Privatwirtschaft beigegeben wer-

den. Es wird sich mit Giften befassen, die in Industrie und Gewerbe, Land- und Forstwirtschaft, Haushalt und Garten, in Lebensmitteln (Zusätze, Rückstände, Kontaminationen) und der Umwelt allgemein (Boden, Luft, Wasser) vorkommen. Hauptaufgabe des Instituts wird die Forschung über die Gesundheitsgefährdung durch chemische Substanzen in der engeren und weiteren Umwelt sein, soweit sie nicht schon durch bestehende Hochschulinstitute und private Forschungsstellen betrieben wird. Neben der freien wissenschaftlichen Forschung wird das Institut auch Forschungsaufträge ausführen, vor allem solche, die im öffentlichen Interesse stehen. Eine weitere Aufgabe wird der Aufbau eines Dokumentationsdienstes sein. Daneben wird das Institut die Aufgabe haben, ein Ausbildungsprogramm für Toxikologen auszuarbeiten, wozu auch Fortbildungskurse gehören. Neben der Beteiligung am Unterricht in den Abteilungen für Naturwissenschaften, Chemie, Pharmazie, Landwirtschaft und Forstwirtschaft der ETH Zürich ist auch eine Zusammenarbeit mit den entsprechenden Fakultäten der Universitäten vorgesehen, ebenso Austauschprogramme mit Toxikologischen Instituten des Auslandes.

Veranstaltungen

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Frühjahrsversammlung: Freitag, den 21., und Samstag, den 22. April 1972, in Zürich. Nebeneinander werden zwei Symposien durchgeführt, nämlich über *Medizinische Chemie* und die *Schweizerische Anorganiker-Tagung 1972 (SAT 72)*.

Medizinische Chemie: Prof. Dr. E. J. Ariens, Nijmegen (NL); Dr. H. Corrodi, Södertälje (S); Dr. K. Frei, Basel; Dr. A. Kaiser, Basel; Dr. W. Rittel, Basel; PD Dr. J. K. Seydel, Borsstel (D).

SAT 72: Prof. Dr. J. Bjerrum, Kopenhagen (DK); PD Dr. Th. A. Kaden, Basel; Prof. Dr. W. M. Meier, Zürich; Dr. A. Merbach, Lausanne; Prof. Dr. Ch. K. Möller (DK); Prof. Dr. C. E. Schäffer, Kopenhagen (DK); Prof. Dr. P. Schindler, Bern.

Bücher

Low Temperature Spectroscopy. Von Beat Meyer. XI + 653 Seiten. American Elsevier, New York 1971. Gebunden \$ 38.00. – Dieses Buch befaßt sich mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften von Molekülen in ihrer Umgebung. Es geht damit in seiner Zielsetzung wesentlich weiter, als aus dem Titel geschlossen werden könnte. Um den Umfang trotzdem in vernünftigen Grenzen halten zu können, sind nur bei Temperaturen von weniger als 100 K aufgenommene Elektronenspektren berücksichtigt worden. Andere Untersuchungsmethoden sind nur am Rande erwähnt oder ganz ausgelassen. Damit wird erreicht, daß die gestellten Themen wirklich umfassend behandelt werden können. – Das Buch gibt nicht nur eine vorzügliche Einführung in Theorie und Interpretation, sondern der Verfasser stellt dem Leser auch seine großen praktischen Erfahrungen im Aufbau und Betrieb von Tieftemperaturspektrometern sowie den zur erfolgreichen Durchführung von Messungen unumgänglichen *know how* zur Verfügung. Schließlich enthält das Buch die tieftemperaturspektroskopischen Daten einer großen Zahl von Referenzverbindungen sowie

ein umfangreiches Literaturverzeichnis. Es wendet sich an Studenten der höheren Semester sowie an auf diesem Gebiet tätige Wissenschaftler, denen es wärmstens empfohlen werden kann.

J. T. Clerc

General Chemistry Workbook. How to Solve Chemistry Problems. 4. Auflage. Von C. Pierce und R. N. Smith. VIII + 369 Seiten. Verlag Freeman, San Francisco 1971. Broschiert £ 1.30. – Das vorliegende Buch stellt nicht etwa ein Praktikumsbuch der Allgemeinen Chemie dar, sondern ist eine Anleitung zum Lösen chemischer Rechenaufgaben, verbunden mit einer Aufgabensammlung. Nach einer relativ ausführlichen Einführung in die rechnerischen Grundlagen (Exponenten, Logarithmen; Verwendung von Einheiten; graphische Darstellungen) folgen Aufgaben über Gestalt und Größe von Molekülen, stöchiometrische Aufgaben, Aufgaben über die Gasgesetze, über Elektrochemie, kolligative Eigenschaften, Säure/Base-Gleichgewichte, Löslichkeitsprodukt, Komplexgleichgewichte, Thermochemie und Kernchemie. In jedem Abschnitt wird zunächst ganz kurz in die Theorie eingeführt, dann wird eine Anzahl illustrativer Beispiele sehr ausführlich durchgerechnet, und anschließend folgt jeweils eine Zusammenstellung entsprechender Aufgaben. Dabei sind für die «Problems A» am Ende des Buches die Lösungen angegeben, während für die «Problems B» keine Lösungen gebracht werden. Die Rechenbeispiele sind klar erklärt und die Auswahl der Aufgaben ist recht geschickt. Aufgaben, zu deren Lösung die Infinitesimalrechnung erforderlich ist (Atombau, Bindungslehre, Thermodynamik, Kinetik), fehlen. Das Buch wird im Chemieunterricht auf der Oberstufe der Mittelschulen nützliche Dienste leisten können, sei es, daß der Lehrer daraus Anregungen schöpft, oder sei es, daß Schüler sich mit seiner Hilfe in einzelne Gebiete einarbeiten. Auch für Studierende mit Chemie als Nebenfach bietet es zur Auffrischung der Grundlagen nützliche Hilfe. Für Chemiestudenten dürften in erster Linie die verschiedenen Kapitel, die sich mit Problemen der quantitativen Analyse befassen, in vielen Fällen wertvoll sein.

H. R. Christen

An Introduction to Corrosion and Protection of Metals. Von G. Wranglén. 287 Seiten. Verlag Institut för Metallskydd, Fack 10041, Stockholm. – Die Ausbildung von Ingenieurstudenten auf dem Gebiet der Korrosion und des Korrosionsschutzes wird immer etwas problematisch bleiben, weil die zur Verfügung stehende Stundenzahl beschränkt ist und weil andererseits neben absolut notwendigen theoretischen Grundlagen ein bedeutendes praxisbezogenes Wissen zu vermitteln ist. Unter den gegebenen Umständen ist wohl das erste Ausbildungsziel darin zu sehen, den Studenten für das Phänomen der Korrosion zu interessieren und ihm zu zeigen, mit welchen Korrosionsarten er in seiner praktischen Tätigkeit konfrontiert werden wird und was er schließlich zur Verhinderung der Korrosion beitragen kann. Es soll ihm dabei so viel theoretisches Wissen vermittelt werden, daß er sich mit Korrosionsspezialisten, die er beiziehen soll, sinnvoll verständigen kann. Dieses Ausbildungsziel wird mit dem vorliegenden Buch sicher erreicht, und es ist für Studenten durchaus empfehlenswert. – Weil sich das Buch vorwiegend an Ingenieurstudenten wendet, ist eine Kritik des theoretischen Teils nicht angebracht, weil gewisse Vereinfachungen auf Kosten der Exaktheit kaum zu umgehen sind. Zu kritisieren ist jedoch die unkritische Verwendung von Potential-pH-Diagrammen im Anhang. Ein solches Diagramm ist für unedle Metalle wie Magnesium und Aluminium kaum nützlich. Geradezu irreführend ist das Diagramm für das Cadmium, wo als festes Korrosionsprodukt ausschließlich $\text{Cd}(\text{OH})_2$ berücksichtigt wird. Es wird dabei übersehen, daß der CO_2 -Gehalt der Atmosphäre zur

Bildung von CdCO_3 ausreicht. Ähnliches gilt für das Zink: passivierend wirkt jedenfalls Zinkoxid und nicht ein Zinkhydroxid. Auch hier genügen geringe CO_2 -Mengen, um Zinkhydroxidcarbonat oder Zinkcarbonat zu stabilisieren. Da erfahrungsgemäß unzutreffende und kaum verstandene Diagramme den Dialog zwischen Ingenieur und Korrosionschemiker beträchtlich erschweren, wäre eine drastische Reduktion solcher Darstellungen erwünscht. Dafür ließe sich das Literaturverzeichnis um deutschsprachige Literatur erweitern, da dem Buch eine Verbreitung auch im deutschen Sprachgebiet durchaus zu wünschen ist. R. Grauer

Masking and Demasking of Chemical Reactions. Theoretical Aspects and Practical Applications. Von D. D. Perrin. Chemical Analysis, a series of monographs on analytical chemistry and its applications, Vol. 33, herausgegeben von P. J. Elving und I. M. Kolthoff. XII + 211 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 125 s. – Dieses Buch wendet sich in der Hauptsache an die Analytiker und behandelt das Maskieren von Stoffen, um dadurch deren normale Reaktionsabläufe unterbinden zu können. Sofern man mit Metallionen oder Liganden in Lösung zu tun hat, bieten sich Komplexbildungsreaktionen als eleganteste Methoden an, denn sie ermöglichen eine gezielte und definierte Abnahme der Konzentration des «freien» zu maskierenden Stoffes. Umgekehrt läßt sich das getarnte Spezies durch Zugabe geeigneter Reagenzien demaskieren und derart der quantitativen Bestimmung, z. B. der Titration, wieder zugänglich machen. In den ersten vier Kapiteln des vorliegenden Buches von D. D. Perrin werden die Grundlagen dieser Methoden diskutiert, wobei auch die mathematischen Aspekte berücksichtigt worden sind. Anschließend wird Aufschluß über die Anwendungen in der Volumetrie (Kap. 5), in der Gravimetrie (Kap. 6), in der Spektrophotometrie (Kap. 7), bei Ionentauscherprozessen (Kap. 8), bei der Lösungsmittelverteilung (Kap. 9) und in der Instrumentalanalyse (Kap. 10) gegeben. Maskierungsmittel werden oft zur Beseitigung unerwünschter Effekte von Metallionen in industriellen Produkten (Unbeständigkeit der Farbe und der Zusammensetzung) und im Wasser verwendet. Weiter sind biologische und medizinische Anwendungen zur Regulierung des Metallionenspiegels erwähnt. G. Anderegg

Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Plastics, Resins, Rubbers, Fibers. Vol. 14: Thermogravimetric Analysis to Wire Coverings. Herausgegeben von H. F. Mark, N. G. Gaylord und N. M. Bikales. XIV + 805 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 23.50. – Der vorliegende, von 50 Autoren bearbeitete 14. Band der Enzyklopädie behandelt wiederum eine Reihe von wichtigen Stichworten des Polymergebietes, vor allem die große Reihe der Vinylverbindungen: die Vinylalkohol-, die N-Vinylamid-, N-Vinylamin-, Vinylhalogenid- und Vinylcyanidpolymeren. Bei den vinylaromatischen Verbindungen werden nur die Derivate der polyzyklischen Kohlenwasserstoffe, des Anthracens, Acenaphthylens, Phenanthrens, Fluorens, Pyrens, Diphenyls und Naphthalins erwähnt. Styrol, die substituierten Styrole und die heterozyklischen Vinylverbindungen, wie das Vinylpyridin, das Vinylcarbazol usw. werden in besonderen Kapiteln besprochen. Die Sauerstoff enthaltenden Vinylverbindungen sind durch die Vinyläther, die Vinylketone und die Polyvinylacetate vertreten, während die Polyvinylester erst im nächsten Band besprochen werden sollen. Durch die alphabetische Anordnung des Stoffes gehen solche Zusammenhänge leider öfters verloren. Von den Untersuchungsmethoden für Kunststoffe sind die Thermogravimetrie, die Torsionsanalyse, die Ultrazentrifugierung, die Viskosimetrie und die Viskoelastizität sehr anschaulich dargestellt. Bei den An-

wendungsgebieten werden die Reifenherstellung, Werkzeugfabrikation, das Ultraschallschweißverfahren, die Rohrfabrikation, die Vulkanisation und die Drahtisolierung mit der Kabelfabrikation behandelt. Natürlich nehmen die Vinylhalogenverbindungen einen sehr großen Raum ein. Neben Vinylchlorid und Vinylidenchlorid verdienen die Fluorkunststoffe besondere Erwähnung. Das Kapitel Wachse gibt einen guten Überblick sowohl über die natürlichen wie synthetischen Produkte. Bewitterungsprüfungen und die Schweißverfahren für Kunststoffe beschließen diesen Band, der sich wie die vorhergehenden durch klaren Druck und gute Ausstattung auszeichnet. Die Literatur ist bis 1969 berücksichtigt. Die Enzyklopädie stellt nach Erscheinen des letzten Bandes das modernste und übersichtlichste Sammelwerk über das wichtige Gebiet der Polymeren dar und dürfte in keiner Fachbibliothek fehlen.

H. Hopff

Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 15: Wood to Ziegler-Natta Catalysts. Supplement. Herausgegeben von H. F. Mark und N. G. Gaylord. XVI + 703 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 23.50 (Subskriptionspreis £ 17.50). – Mit dem vorliegenden 15. Band der Enzyklopädie findet dieses große Werk den Abschluß. Die einzelnen Stichworte wurden von 42 kompetenten Autoren in vorbildlicher Form bearbeitet. Nach der Besprechung des Holzes, der Wolle, der Xylylenpolymeren, der Röntgenstrahlenbeugung werden das Zein und die Ziegler-Natta-Katalysatoren behandelt. Der darauf folgende Ergänzungsteil umfaßt Kapitel über neuere Fortschritte auf bisher schon besprochenen Gebieten und einige Nachzügler, die schon in den vorhergehenden Band gehörten, wie die alternierende Copolymerisation, die Methacrylnitrilpolymerisate, die Polyurethan-Technologie, die Styrol-Dien-Blockcopolymerisate und die Vinylesterpolymerisate. An neuen Produkten werden, allerdings nur mit spärlichen Angaben über die Zusammensetzung und Fabrikation die Anidexfasern (elastische Acrylate), die vernetzten phenolischen Fasern (Kynol), die Oxybenzoesäurepolymeren (Ekonol), die Polyisonitrile und die wasserlöslichen Polyester für Elektrotauchlacke erwähnt. Von den Anwendungsgebieten sind die Möbelherstellung, die Hohlfasermembranen (für Meerwasserentsalzung, künstliche Nieren usw.) und die künstlichen Rasenflächen interessant. Die Vernichtung von Kunststoffabfällen befaßt sich mit dem aktuellen Gebiet des Umweltschutzes. Weitere Anwendungsgebiete sind die Elektrotauchlackierung, die Faseroptik, die Reibungsverminderung in Rohren durch Zusätze von Polymeren und die Reaktivfärbung. Sehr lesenswert sind die Kapitel über Rasterelektronenmikroskopie und Polyradikale. Erfreulich ist die rasche Aufeinanderfolge der einzelnen Bände der Enzyklopädie, so daß das Gesamtwerk in acht Jahren fertiggestellt wurde. Daher wird es nicht so rasch veralten. Dem Verlag gebührt Lob für die vorzügliche Ausstattung, den klaren Druck und die guten Reproduktionen. Die Literatur ist in den meisten Kapiteln bis 1969 berücksichtigt. Gesamthaft gesehen liegt in dieser Enzyklopädie ein hervorragendes Werk über das Gesamtgebiet der Polymerchemie und -technologie vor, das in keiner Fachbibliothek fehlen sollte.

H. Hopff

Organic Reaction Mechanisms. An annual survey covering the literature dated December 1969 through November 1970. Herausgegeben von B. Capon und C. W. Rees. VIII + 689 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 13.50. – Diese, jetzt in der 6. Ausgabe erschienene Buchreihe vermittelt einen Überblick der im Laufe eines Jahres publizierten Arbeiten über Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie. Der vorliegende Band referiert 4400 zwischen Dezember 1969 und

November 1970 veröffentlichte Arbeiten. Es ist als eine besondere Leistung sowohl von den Autoren als auch des Verlages zu werten, daß die Herausgabe eines solchen Werkes innerhalb eines halben Jahres möglich war, und der Leser somit über die Fortschritte dieser Wissenschaft so rasch, wie es auch durch die *Chemical Abstracts* nicht möglich ist, sich informieren kann. Das Stoffgebiet wurde in der gleichen, in den früheren Bänden benutzten Kapitel-folge unterteilt: Carboniumionen, nukleophile aliphatische Substitution, Carbanionen und elektrophile aliphatische Substitution, Eliminierungsreaktionen, Additionsreaktionen, nukleophile aromatische Substitution, elektrophile aromatische Substitution, molekulare Umlagerungsreaktionen, Radikal-Reaktionen, Carbene und Nitrene, Reaktionen von Aldehyden und Ketonen, Reaktionen von Säuren und ihrer Derivate, Photochemie, Oxydationen und Reduktionen. Der Text wird durch zahlreiche, drucktechnisch einwandfreie Formelbilder ergänzt und erläutert. Die weite Spanne des gebotenen Stoffes macht das Lesen des ganzen Buches zu einer großen Aufgabe. Ein gut geführtes Register und die erwähnte Unterteilung tragen dazu bei, daß das als Übersicht konzipierte Buch auch als Nachschlagewerk dienen kann.

O. Schindler

The Analytical Chemistry of Sulfur and Its Compounds.

Edited by J. H. Karchmer. Part III: *Nuclear-Magnetic-Resonance Data of Sulfur Compounds*. By N. F. Chamberlain and J. J. R. Reed. Vol. 29 in Chemical Analysis. Edited by P. J. Elving and I. M. Kolthoff. IX + 308 pages. Wiley-Interscience, New York/London 1971. Bound £8.40. – La partie III de la série «The analytical chemistry of sulfur and its compounds» est un catalogue de paramètres des spectres de résonance magnétique du proton de quelques 1393 composés organiques dont le seul point commun est qu'ils contiennent au moins un atome de soufre. – Ces données expérimentales sont présentées sous la forme de 17 tables dont la quatrième, la liste des composés et les paramètres spectraux correspondants, occupe les $\frac{3}{4}$ du livre. Les trois premières tables facilitent la recherche de composés particuliers ou de composés analogues tandis que les tables 5 à 13 sont essentiellement explicatives (symboles, sources, etc.). La partie la plus utile de cette monographie, les tables 14 à 17 occupant seulement 17 pages en tout, est un catalogue systématique énumérant les effets des différents groupements qui contiennent un atome de soufre sur les protons voisins. Environ la moitié de ces spectres proviennent de listes déjà publiées (catalogues Varian, JEOL Sadtler, etc.), les autres sont tirés de la littérature habituelle ou du catalogue privé de la Esso Research & Engineering Co., l'employeur des deux auteurs de cette monographie. – L'utilité de ce catalogue me paraît bien douteuse. La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire diffère de celle de l'infra-rouge où des recueils de spectres constituent d'importants instruments de travail, en ce que les spectres sont largement déterminés et inversement interprétables, en fonction d'un certain nombre de règles et de lois numériques. La spectroscopie R. M. N. identifie des groupements de protons et indique leur entourage, donne des renseignements même quant à la disposition spatiale relative des différentes parties des molécules. Un spectroscopiste expérimenté peut prévoir le spectre d'une substance donnée et, inversement, donner la structure correspondant à un spectre donné, surtout, comme c'est presque toujours le cas, si le chimiste qui lui fournit la substance peut déjà lui indiquer quelques structures probables. Dans ces circonstances, la seule partie réellement utile de ce livre est composée des tables 14 à 17 et le prix résultant de £0.5 par page utile paraît un peu excessif.

E. A. C. Lucken

Preparative Gas Chromatography. Editors: Albert Zlatkis und Victor Pretorius. 416 Seiten, in englischer Sprache. Wiley-Interscience, 1971. £8.50. – Das vorliegende Buch gliedert sich im Prinzip in vier Teile: nach einer theoretischen Einleitung (Kap. 1, V. Pretorius und K. de Clerk) werden apparative Aspekte des präparativen Gas-Chromatographen besprochen (Kap. 2, K. P. Hupe: Probengeber; Kap. 3, R. E. Pecsar: Kolonne; Kap. 4, K. P. Hupe: Auslaßsystem; Kap. 5, U. Busch: Automatisierung; Kap. 6, R. Kaiser: Temperatur- und Trägergas-Programmierung); im dritten Teil werden Anwendungsbeispiele angeführt (Kap. 7, M. Verzele: organische Chemie; Kap. 8, C. Merritt: Aromen; Kap. 9, V. J. Van den Heuvel und G. V. Kuron: Biochemie und Biomedizin) und schließlich im letzten Kapitel (Kap. 10, P. E. Barker), das kontinuierliche Trennungen behandelt, werden industriell-präparative Wege aufgezeigt. – Es ist selbstverständlich schwierig, eine Monographie, die von verschiedenen Autoren verfaßt ist, einheitlich zu halten. So zeigt sich eine deutliche Diskrepanz zwischen den Kapiteln, die Theorie, apparative Aspekte und die Anwendungen behandeln. Im theoretischen Teil, der übrigens ziemlich schwer verdaulich ist, wird die präparative Gas-Chromatographie vom Gesichtspunkt der Wirksamkeit behandelt; der Durchsatz wird als Maßzahl der Güte des präparativen Systems benutzt. Dagegen berichten die folgenden Abschnitte vor allem über existierende Lösungen apparativer Einzelheiten, wie sie in der Praxis benutzt werden – und die präparative Chromatographie der Praxis ist keine echte präparative Gas-Chromatographie. Sehr selten bezweckt man gute Ausbeuten bei der Rückgewinnung getrennter Substanzen, und man ist an optimalen Trennungen nicht interessiert. Dieser Aspekt der präparativen Gas-Chromatographie *in praxi* wird im dritten Teil noch deutlicher: die biochemischen Anwendungen (Kap. 9) haben nichts mit präparativer Gas-Chromatographie zu tun: hier wird lediglich die analytische Arbeitsweise mit Substanzrückgewinnung beschrieben. Nur das Kapitel über die Analyse komplexer Gemische (Kap. 8, Ätherische Öle) stellt eine Ausnahme dar; die ernsthafte Vorbereitung des zu analysierenden Gemisches und seine sukzessive Auftrennung an mehreren stationären Phasen bedingt, daß in den einzelnen Trennvorgängen gute Ausbeuten an zurückgewonnener Substanz erzielt werden müssen. – Am Ende eines jeden Kapitels folgen Literaturangaben. Der Index, der das Buch abschließt, ist etwas spärlich; ein Autorenverzeichnis fehlt. – Unsere Kritik bezog sich vor allem auf den bedauerlichen Umstand, daß die präparative Gas-Chromatographie in der Praxis heute noch nicht optimal eingesetzt wird. Dies wird bei der Durchsicht des vorliegenden Buches deutlich, das den Stand der Literatur und der Praxis in vorzüglicher Weise bis und mit dem Jahr 1969 zusammenfaßt.

D. Fritz

Spektroskopische Methoden der organischen Chemie. Von D. H. Williams und I. Fleming. Übersetzt und neu bearbeitet von B. Zeeh. 2., wesentlich erweiterte deutsche Auflage. IX + 346 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1971. Flexibles Taschenbuch DM 12,80. – Die vorliegende 2. Auflage behandelt mit unveränderter Zielsetzung in elementarer und anschaulicher Weise die vier spektroskopischen Standardmethoden der organischen Chemie. Nach einem Überblick über die für den Organiker wichtigen physikalischen Methoden (5 S.) werden im Abschnitt über Elektronenspektren (35 S.) die Absorptionslagen der für die Interpretation wichtigen Chromophore besprochen, wobei die Autoren auf eine Behandlung der theoretischen Grundlagen verzichten. – Das Kapitel über Infrarotspektren (39 S.) enthält sehr übersichtliche Zuordnungstabellen sowie eine vorzügliche Diskussion der Schwingungsfrequenzen der verschiedenen funktionellen Gruppen. – Der NMR-Abschnitt (61 S.) ist

gegenüber der 1. Auflage erheblich erweitert worden. Er enthält eine gründliche Behandlung der stereoelektronischen Einflüsse auf die Größe der chemischen Verschiebung δ sowie der Kopplungskonstanten J , wobei man eine Zusammenfassung der bekannten empirischen Abschätzungsmöglichkeiten von Protonenabsorptionen vermisst. Abschließend werden auch neuere Entwicklungen in der NMR-Spektroskopie – so z. B. die Bedeutung des Kern-Overhauser-Effekts, des CIDNP-Effekts oder der Shift-Reagenzien – kurz diskutiert. – Das Kapitel über Massenspektrometrie (46 S.) enthält (in geringfügiger Überarbeitung) nach einem Überblick über einige allgemeine Gesetzmäßigkeiten der Bruchstückbildung eine Diskussion der Fragmentierungen der wichtigen Verbindungsklassen, die aber nach wie vor durch systematischere Reihenfolge und tabellarische Gliederung an Übersicht gewinnen könnte. – Im letzten Abschnitt (158 S.) wird die kombinierte Anwendung der vier Methoden zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen an vier Beispielen erläutert. Zudem erhält der Leser Gelegenheit, die erworbenen Kenntnisse an zahlreichen Übungsbeispielen zu erproben, die in drei nach steigendem Schwierigkeitsgrad angeordneten Abschnitten gegliedert sind. – Gesamthaft gesehen ist es den Autoren gelungen, die für die praktische Spektreninterpretation wesentlichen Informationen in knapper und doch übersichtlicher Form zusammenzufassen. Das Buch kann als Einführung in die kombinierte Anwendung spektroskopischer Methoden zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen empfohlen werden.

M. Neuenschwander

Einführung in die Korngrößenmeßtechnik. Von W. Batel. 3., verbesserte Auflage. XI + 214 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1971. Gebunden DM 48,-. – Disperse Feststoffe werden in der Verbrauchsgüterindustrie in großem Umfang hergestellt und verarbeitet. Eine besondere Bedeutung ist ihnen sodann in der Entstaubungstechnik zuzuordnen. Die Kennzeichnung derartiger Feststoffsysteme mittels Korngröße, Korngrößenverteilung, Oberfläche und Konzentration in fluiden Medien ist deshalb für verschiedenste Anwendungsgebiete von größtem Interesse. – Das vorliegende Buch gibt eine Einführung in die Korngrößen-, Oberflächen- und Staubmeßtechnik. Es werden die technischen und statistischen Probleme bei der Entnahme von Proben aus Aerodispersionen, Suspensionen und Haufwerken; die Probenteilung; die Methoden zur Kennzeichnung und graphischen Darstellung von Korngrößenverteilungen; das Messen der Korngröße und deren Häufigkeit; die Oberflächenmeßmethodik und die Staubkonzentrationsmessung behandelt. Ein spezielles Kapitel mit Anwendungsbeispielen aus der Zerkleinerungs-, Trenn- und Entstaubungstechnik ergänzen die Übersicht. – Gegenüber der 2. Auflage ist eine Umstellung und Ergänzung der einzelnen Kapitel erfolgt, wodurch das Werk an Übersicht und Wert gewonnen hat. Erheblich erweitert wurden die Literaturhinweise auf einschlägige Fachaufsätze. – Hingegen entspricht die Gewichtung der verschiedenen Kapitel nicht mehr durchwegs der anwendungstechnischen Bedeutung einzelner Methoden. Einige moderne Meßprinzipien werden nur sehr kurz behandelt, obschon sie sich in der Praxis bewährt haben. Es mag dies ein etwas verzerrtes Bild über den Stand der Technik auf diesem Gebiet geben.

B. Böhlen

Meßergebnisse und ihre Auswertung. Eine Anleitung zum praktischen naturwissenschaftlichen Arbeiten. Von G. L. Squires. De-Gruyter-Lehrbuch. 240 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin/New York 1971. Broschiert DM 29,-. – Das vorliegende Buch ist als Anleitung zum Erlernen der Grundlagen des Experimentierens konzipiert und eignet sich

speziell für Anfängerpraktika in naturwissenschaftlichen und technischen Fächern. Der Autor behandelt zahlreiche Aspekte, die dem Erkennen, Abschätzen und Vermeiden von Fehlern dienlich sind, und zwar sowohl bei der Durchführung von Experimenten wie auch bei der Verarbeitung von Meßdaten. – Der Stoff wird in drei Teilen präsentiert. In einem ersten Teil wird die statistische Behandlung von Meßdaten diskutiert. Die statistische Theorie wird dabei nicht als Mathematikübung, sondern als praktisches Hilfsmittel des experimentellen Arbeitens, der rationellen Verarbeitung und Darstellung von Meßergebnissen dargeboten. – In einem zweiten Teil werden einige willkürlich ausgewählte Methoden der Experimentalphysik behandelt. Sie dienen als Grundlage für die Beurteilung und Bewertung von Meßmethoden und ihren Fehlern, aber auch der Schulung des Kritikvermögens des Experimentators. – Ein dritter Teil ist schließlich der Protokollführung, der Auswertung und Darstellung von Meßresultaten sowie einigen Gesichtspunkten des Abfassens von wissenschaftlichen Berichten gewidmet. – Das Buch enthält zahlreiche Übungsaufgaben und Berechnungsbeispiele. – In zahlreichen Praktika besteht das Hauptziel darin, theoretische Grundvorstellungen zu veranschaulichen. Dabei werden allzuoft die praktische und handwerkliche Seite des Experimentierens vernachlässigt. In dieser Hinsicht vermag das vorliegende Buch zweifellos eine Lücke zu schließen.

B. Böhlen

Weitere eingegangene und angekündigte Bücher

Atlas of Thermoanalytical Curves, Vol. 1. Edited by G. Liptay. 116 pages in a ring binder format. Heyden, London/New York 1971. £ 11.50.

Arzneimittel. Entwicklung, Wirkung, Darstellung. Von G. Ehrhart und H. Ruschig. 2., neu bearbeitete und erweiterte Auflage. 5 Bände mit zusammen etwa LXXXV + 2232 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1972. Gesamtwerk DM 330,-.

Comptes Rendu XXVI IUPAC Conference, Washington, DC, 15–24 July 1971. VIII + 380 pages. IUPAC Secretariat, Bank Court Chambers, 2–3 Pound Way, Cowley Centre, Oxford OX4 3YF (UK). £ 3.00.

Methodes in X-Ray Crystallography. Von J. W. Jeffrey. XXIX + 571 Seiten. Academic Press, New York/London 1971. Gebunden £ 11.50.

Dimethylsulfoxid. Von D. Martin und H. G. Hauthal. XV + 494 Seiten. Akademie-Verlag, Berlin 1971. Gebunden MDN 96,-.

Unimolecular Reactions. Von P. J. Robinson und K. A. Holbrook. XVII + 371 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, 1972. Gebunden £ 7.00.

Chemical Structure and Reactivity. Von B. R. Eggins. XII + 190 Seiten. Verlag MacMillan, London/Basingstoke 1972. Broschiert £ 2.25.

Symmetry in Molecules. Von J. M. Hollas. Chapman & Hall Textbook Series. Consulting Editors: R. P. Bell, N. N. Greenwood und R. O. C. Norman. X + 218 Seiten. Verlag Chapman & Hall, London 1972. Broschiert £ 2.00.

Semi-empirical Self-consistent-field Molecular-orbital Theory of Molecules. Von J. N. Murrell und A. J. Harget. X + 180 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, 1972. Gebunden £ 4.50.

Chemical Methods of Silicate Analysis. A Handbook. Von H. Bennett und R. A. Reed. XIV + 272 Seiten. Academic Press, New York/London 1971. Gebunden £ 4.00.

Advances in Cryogenic Engineering, Vol. 16. Proceedings of the 1970 Cryogenic Engineering Conference, June 17–19 at the University of Colorado. Edited by K. D. Timmerhaus. XI + 509 Seiten. Plenum Press, New York/London 1971. Gebunden \$ 33.04.

- Chemical Statics and Kinetics of Solutions.* Von E. A. Moelwyn-Hughes. Physical Chemistry. Herausgegeben von E. M. Loebl. XIV + 530 Seiten. Academic Press, London/New York 1971. Gebunden £ 9.75.
- Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Vol. 4. Herausgegeben von E. F. Mooney. XIII + 548 Seiten. Academic Press, London/New York 1971. Gebunden £ 10.00.
- Biochemistry and Methodology of Lipids.* Herausgegeben von A. R. Johnson und J. B. Davenport. X + 578 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 14.00.
- Annual Reports in Organic Synthesis – 1970.* Herausgegeben von J. Mc Murry und R. B. Miller. XVI + 339 Seiten. Academic Press, New York/London 1971. Broschiert \$ 7.50.
- Mass Spectrometry.* Techniques and Applications. Herausgegeben von G. W. A. Milne. X + 521 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 11.75.
- PMR Spectroscopy in Medicinal and Biological Chemistry.* Von A. F. Casy. XVI + 425 Seiten. Academic Press, London/New York 1972. Gebunden £ 7.30.
- Beta-Lactams.* Natural and Synthetic, Part. 1. Von M. S. Manhas und A. K. Bose. New Directions in Organic Chemistry. Herausgegeben von A. K. Bose. XIII + 233 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London. Gebunden £ 5.75.
- Molecular Reality.* A Perspective on the Scientific Work of Jean Perrin. Von M. J. Nye. History of Science Library. Herausgegeben von M. A. Hoskin. XI + 201 Seiten. Verlag Macdonald, London, und American Elsevier, New York 1972. Gebunden ca. \$ 15.75.
- Deuterium Labeling in Organic Chemistry.* Von A. F. Thomas. XIII + 518 Seiten. Verlag Appleton-Century-Crofts, New York 1971. Gebunden \$ 33.00.
- Electron Probe Microanalysis.* 2. Auflage. Von L. S. Birks. Chemical Analysis, Vol. 17. Herausgegeben von P. J. Elving und I. M. Kolthoff. XI + 190 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, London/New York 1972. Gebunden £ 7.00.
- Computing Methods in Quantum Organic Chemistry.* Von H. H. Greenwood. XI + 213 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 5.50.
- Manipulations d'Electrochimie.* Introduction à la Théorie et à la Pratique de la Cinétique Electrochimique. Par J. Besson et J. Guittou. 260 pages. Masson, Paris 1972. Broché 65 F.
- Computer Assistance in the Analysis of High-Resolution NMR Spectra.* Von P. Diehl, H. Kellerhals und E. Lusti. NMR, Basic Principles and Progress, Vol. 6. Herausgegeben von P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld. III + 96 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1972. Gebunden DM 48.–.
- Modern Electrochemistry*, Vol. 1 und 2. Von O'M. Bockris und A. K. N. Reddy. Plenum Press, New York 1971. Vol. 1: XXXII + 622 Seiten. Gebunden \$ 21.84. Vol. 2: XXVIII + 810 Seiten. Gebunden \$ 25.20.

Zeitschriften

Chemiker-Zeitung, Chemie / Technische Chemie / Chemie-wirtschaft. Herausgeber: Dr. phil. Alfred Hüthig. Redaktion: PD Dr. rer. nat. Klaus Maas, Dr. rer. nat. Heinz Möllinger, Prof. Dr. Ing. Hermann Vollbrecht und Dipl.-Ing. Erik Zimmer. Dr. Alfred Hüthig Verlag GmbH, 6900 Heidelberg 1, Wilckenstraße 3/5.

Nr. 1/2, 96. Jahrgang, 10. Januar 1972: Zur Solvolyse von Polyepoxiden unverzweigter Polybutadiene, W. Dittmann

und K. Hammann. – Was sind Matrizenreaktionen? H. Kämmerer. – Einige ungelöste Probleme der Phenolharzchemie, N. J. L. Megson. – Reaktionstechnische Betrachtung der kontinuierlichen Herstellung von Kohlenstoff-Fasern aus Polyacrylnitril, E. Firtzer und D. J. Müller. – Eigenschaften und Herstellung von Membranen für die Reversosmose, E. Staude. – Der Duftstoff des Taumelkäfers *Gyrinus nata-tor* L., H. Schildknecht, B. Tauscher und Dietlinde Krauß.

Die Naturwissenschaften. Organ der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte. Herausgeber: Hansjochem Autrum und Friedrich L. Boschke. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York.

Nr. 1, 59. Jahrgang, Januar 1972: The Growth of Large Diamond Crystals, H. M. Strong and R. H. Wentorf jr. – Fragen des Gravitationskollaps, M. Reinhardt. – Aus der meereskundlichen Forschung. Einige neuere physikalisch-, chemisch- und radiologisch-ozeanographische Arbeiten, G. Weichert und H. Kautsky. – Macromolecules from Cold-Adapted Antarctic Fishes, R. E. Feeney, J. Vandenheede, and D. T. Osuga. – Gnotoniotische Tiere in Medizin und Biologie, A. Spiegel.

Angewandte Chemie. Herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Redaktion: H. Grünwald, O. Smrekar, G. Kruse, 6940 Weinheim (Bergstraße), Boschstraße 12. Verlag Chemie GmbH, 6940 Weinheim (Bergstraße), Pappelallee 3.

Nr. 3, 84. Jahrgang, Erstes Februar-Heft 1972: Stereochemie der [2,2] Metacyclophane, F. Vögtle und P. Neumann. – Die elektronischen Eigenschaften von Diradikalen, L. Salem und C. Rowland.

Neuerscheinung

Chemosphere. Chemistry, Physics and Biology as Focused on Environmental Problems. Published bi-monthly. Executive Editor: Dr. T. Stephen, 8 Lewis Close, Risinghurst, Headington, Oxford (England). Publishing and Advertising Offices: Headington Hill Hall, Oxford OX3 0BW, Oxford 64 881.

No. 1, Vol. 1, January 1972: Beiträge zur Ökologischen Chemie XXXVII. Rückstandsverhalten und Umwandlung von *p,p'*-DDT-¹⁴C und seiner Analogen *p,p'*-DDE-¹⁴C und *p,p'*-DDD-¹⁴C in höheren Pflanzen, M. Zimmer und W. Klein. – Beiträge zur Ökologischen Chemie XXXVIII. Synthese polychlorierter Biphenyle und ihre Reaktionen bei UV-Be-strahlung, K. Hustert und F. Korte. – The Effect of some herbicides on the growth of *Chlorella pyrenoidosa*, S. J. L. Wright. – The reaction of O(³P) with propionaldehyde and acrolein in a fast-flow system, R. D. Cadle, San San Lin and R. F. Hausman jr. – Sheep and rat metabolism of the insoluble ¹⁴C-residues present in ¹⁴C-atrazine-treated sorghum, J. E. Bakke, R. H. Shimabukuro, K. L. Davison and G. L. Lamoureux. – The photooxidation of gaseous sulfur dioxide in air, E. R. Allen, R. D. McQuigg and R. D. Cadle. – The economics of clean air in Canada, J. M. Courtright. – Amines that induce monocoitic behavior in the house fly *Musca domestica*, T. S. Adams, G. M. Holman and D. R. Nelson. – Evaluation of the Jacobs-Hochheiser method for determining ambient nitrogen dioxide concentrations, J. H. Blacker and R. S. Brief. – Utilization of atmospheric organic volatiles as an energy source by microorganisms in the tropics, R. A. Rasmussen and R. S. Hutton. – Microoial emulsifier for «Bunker C» fuel oil, J. E. Zajic and E. Knetting.

Forschung Wissenschaft

Wege und Ziele der chemischen Forschung an der Hochschule: Erfahrungen auf dem Gebiete der Farbstoff- und Textilchemie¹

Von H. ZOLLINGER

Technisch-Chemisches Laboratorium, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Summary

The experience gained in research in dyestuff and textile chemistry is used as a basis to discuss the problems and potential goals of academic research at the present time. In addition to receiving training in specific scientific methods in a particular area of research, it is important that graduate students are well acquainted with the basic principles of general science, with research planning and with the problem of information exchange. Some specific research problems treated at the Department of Industrial and Engineering Chemistry, ETH Zurich, are summarized briefly.

In den letzten Jahren stehen die Universitäten und technischen Hochschulen von fast allen Ländern der Welt in einem Prozeß der Umstrukturierung und der Infragestellung von Wegen und Zielen einer Hochschule im allgemeinen. Dieses Thema wird heute auch in der Schweiz auf breiter Front diskutiert. Auf politischer Ebene ergibt sich die Notwendigkeit dazu konkret aus drei Gründen, nämlich

1. der Revision der verfassungsmäßigen Grundlage, d. h. des Bildungsartikels 27 unserer Bundesverfassung,
2. des Hochschulförderungsgesetzes des Bundes für die kantonalen Hochschulen,
3. der Arbeiten für ein neues Gesetz der Eidgenössischen Technischen Hochschulen in Zürich und Lausanne.

Die Vielzahl der Fragen, die im Rahmen einer umfassenden Bildungskonzeption und Planung aufgeworfen werden müssen, faßte Prof. Dr. E. HADORN, Mitglied des Schweizerischen Wissenschaftsrates, kürzlich an einem Podiumsgespräch der Gesellschaft für Hochschule und Forschung wie folgt zusammen:

«Wie weit haben die Hochschulen auch weiterhin eine gründliche wissenschaftliche Fachausbildung zu vermitteln? Soll an der Einheit von Lehre und Forschung festgehalten werden? Welche Verantwortung trägt die Forschung gegenüber der Gesellschaft? Wie steht es mit der Autonomie der Universität? Welche Struktur brauchen die Hochschulen? Und in welchem Maße sind wir gewillt, eine ‚Hochschule Schweiz‘ zu verwirklichen?»

Diese Fragen gehen weit über den Rahmen dieses Referates hinaus. Ich bin jedoch überzeugt, daß das eigentliche Thema, das hier diskutiert werden soll – die Wege und Ziele der chemischen Forschung an der Hochschule

–, in Zukunft vermehrt, als es bisher geschah, im Rahmen dieser Gesamtproblemstellungen betrachtet werden muß.

Bei den im Titel genannten Erfahrungen handelt es sich ausschließlich um eigene Erfahrungen. Sie stammen aus dem Gebiete der Untersuchung von Reaktionsmechanismen der organischen Chemie, der Farbstoff- und der Textilchemie. Meines Erachtens sind sie, von relativ unwesentlichen Einzelheiten abgesehen, nicht nur für dieses Gebiet charakteristisch, sondern können auch für andere Gebiete der Chemie angewandt werden.

Den Ausgangspunkt bilden die spezifischen Ziele, die allgemein einem Hochschulinstitut im Unterricht und in der Grundlagenforschung gestellt sind. Diese Ziele werden von den besonderen Gegebenheiten aus entwickelt, welche sich für Hochschule und Wirtschaft aus den heutigen Verhältnissen in der westlichen Welt ergeben. Anschließend werde ich auf die Wege eingehen, die wir für unsere eigenen chemische Forschung an der ETH gewählt haben. Bei den zu besprechenden Wegen werden absichtlich konkrete Forschungsergebnisse nur im Sinne von Beispielen kurz gestreift, da es sich nicht darum handeln kann, diese Ergebnisse im einzelnen zu diskutieren.

1. Wege und Ziele der Hochschulausbildung für die Zukunft

Die spezifischen Ziele eines Hochschulinstitutes auf irgendeinem wirtschaftsnahen Gebiet sind meines Erachtens sehr einfach zu definieren: Der Lehrkörper des Institutes, d. h. Dozenten und Assistenten, hat die Ausbildung der Studenten im betreffenden Fach sicherzustellen und Grundlagenforschung in angemessenem Ausmaße zu betreiben. Bei beiden Aufgaben sind in erster Linie die Einordnung in den Gesamtrahmen von Unterricht und Forschung der betreffenden Fakultät, Abteilung und Fachbereich, dann aber auch die Bedürfnisse der schweizerischen Wirtschaft und der internationale Stand des betreffenden Forschungsgebietes zu berücksichtigen. Schließlich möchte ich meiner persönlichen Meinung entschieden Ausdruck geben, daß die Hoch-

¹ Nach Vorträgen an der Generalversammlung des Schweizerischen Spinner-, Zwirner- und Webersvereins (25. Mai 1971) auf Schloß Lenzburg und im Chemikerfortbildungskurs der Ciba-Geigy AG (2. Juli 1971) in Basel.

schulen die Aufgaben haben, die Studenten zu selbstständiger Arbeit und kritischem Denken zu erziehen. Damit sollen die Studenten mit Methoden und Wegen vertraut gemacht werden, die heute für eine Führerpersönlichkeit Voraussetzung sind. Ob der einzelne Student wirklich ein Führer wird, hängt jedoch in erster Linie von Charaktereigenschaften ab, die ihm angeboren sind oder schon früher in ihm entwickelt wurden.

Generell bin ich der Ansicht, daß es in unserer heutigen, unstillen Zeit vor allem wichtig ist, optimale Wege zu wählen. Dies allein bietet Gewähr, überhaupt ein Ziel zu erreichen.

Mit dem Wandel der Verhältnisse in der westlichen Welt hat sich auch das Schwergewicht der Bedürfnisse unserer menschlichen Gemeinschaft verschoben. In der Zeit der industriellen Revolution des 19. und beginnenden 20. Jahrhunderts hielten sich die Menschen an Führungspersönlichkeiten, die ihnen Möglichkeiten zu einem höheren Lebensstandard weisen konnten. In der Zwischenkriegszeit begannen sich die Menschen, zuerst in den USA, später auch in Europa, für ein Zusammengehörigkeitsgefühl einzusetzen. Als schweizerisches Beispiel aus dem Beginn dieser Zeit sei das Abkommen von 1937 zwischen Arbeitgeber und Gewerkschaften in der Maschinenindustrie genannt. Die Fähigkeit zur Organisation wurde damit zum Maßstabe der Führungseigenschaft. Der Leiter mußte eine Gruppe aufbauen und sicher führen können.

In jüngster Zeit zeigen sich jedoch immer deutlicher auch Schwächen dieses Entwicklungsstadiums. Sie sind durch den Begriff des Managers geprägt, der soviel mit der Verwaltung der Organisation zu tun hat, daß ihm die Zeit für neue, eigene Ideen fehlt.

Neue Ideen sind jedoch heute in allen Bereichen der menschlichen Gesellschaft von entscheidender Bedeutung für die Zukunft. Die «Obsoleszenz», d. h. das rasche technische und wissenschaftliche Verhalten und Überholtsein, wurde zu einem brennenden Problem.

Die Führerpersönlichkeit der Zukunft wird nicht mehr der stärkste, schlaueste, tüchtigste oder beliebteste Mann sein, sondern derjenige, der sich selbst dazu erzogen hat, immer wieder neues Wissen und Können zu erwerben. Aus diesem Blickwinkel ist es auch erklärlich, warum heute alles, was mit dem Begriff «Forschung» zusammenhängt, in Wirtschaft und Politik einen so guten Klang hat und warum z. B. Firmen, die in Neuerungen qualitativ führend sind, eine starke Anziehungskraft auf schöpferische Menschen ausüben.

Eine Führerpersönlichkeit muß deshalb heute ideenreich sein, durch sein Beispiel erzieherisch wirken und sich für seine eigene Weiterentwicklung Zeit nehmen. Seine Anziehungskraft muß darauf basieren, daß er anderen Menschen Möglichkeiten zur Entfaltung eigener, neuer Ideen gibt. Er muß – im Sinne eines bekannten Ausspruches – jeden Mitarbeiter grundsätzlich als potentiellen Träger eines Marschallstabes im Tornister beibringen.

Aus diesem Bild ergeben sich wichtige Konsequenzen für die Methodik von Lehre und Forschung an einer Hochschule:

Die Ausbildung soll einerseits gründlich und exakt in den Grundlagenfächern des betreffenden Gebietes sein. Sie soll außerdem an einzelnen Beispielen zeigen, wie ein Problem bis in die Details untersucht und gelöst wird. Dadurch soll der Student die Methodik lernen, andere – im Unterricht nicht explizite behandelte – Probleme, die sich ihm während des Studiums oder später in der Praxis stellen, selbständig zu lösen.

In diesem Sinne können etwa an Prüfungen Aufgaben gestellt werden, die im Unterricht nie behandelt wurden. Voraussetzung ist jedoch, daß der Examinator eine grundsätzliche mögliche Lösung des Kandidaten auch dann als richtig qualifiziert, wenn sie nicht mehr mit der – dem Studenten nicht bekannten – Lösung aus der Literatur oder Praxis übereinstimmt.

Außer dieser Gründlichkeit in Kenntnissen der Fakten und Methoden der wissenschaftlichen und technischen Grundlagen ist zur Entwicklung schöpferischer Ideen das Gefühl für interdisziplinäre Zusammenhänge und für die Anregung durch Resultate aus anderen Fachgebieten von größter Bedeutung. Es ist bekannt, daß neue Lösungen von Problemen in Forschung und Technik häufig durch Anwendung von gebietsfremden Methoden erzielt werden.

Die konkrete Anwendung dieser Grundsätze auf die textilchemische Ausbildung an der ETH Zürich führte deshalb zu einer Lösung, bei der die Grundlagenfächer der Chemie, d. h. Mathematik, Physik, allgemeine, anorganische, organische und physikalische Chemie, besonders in den unteren Semestern ein starkes Gewicht haben. Dazu kommt die eigentliche Textilchemie, d. h. die Chemie aller wichtigen natürlichen und synthetischen Textilfasern, der Textilveredlungsoperationen (Vorbereitung, Färberei, Druckerei und Nachbehandlung) und der dafür benötigten Chemikalien (Bleichmittel, Farbstoffe, Hochveredlungschemikalien und andere Ausrüstmittel, Tenside usw.). Da alle Textilfasern aus Makromolekülen aufgebaut sind, sind Kenntnisse der Polymerchemie unerlässlich.

Die starke Betonung der Grundlagenfächer und die dort erzielten wissenschaftlichen Erfolge sind ein zwingender Grund, die Textil- und die makromolekulare Chemie methodisch in gleicher Weise wie jene Fächer zu behandeln: Das heißt in anderen Worten, daß wir Dozenten der technischen Chemie die gleiche wissenschaftliche Sprache sprechen müssen wie unsere Kollegen aus den Grundlagenfächern, wenn wir an der Hochschule dozieren. Nach meiner Erfahrung ist es nur auf diese Weise möglich, begabte und intelligente junge Leute für unser Gebiet zu interessieren. Umgekehrt dürfen wir deshalb nicht den Kontakt mit der Praxis, und zwar in ihrer Sprache, verlieren.

Für die Erziehung zum selbständigen Denken als wichtigste Voraussetzung für die Entwicklung von Füh-

rerqualitäten haben wir Seminare in kleinen Gruppen für Studierende des 6. und 7. Semesters eingeführt, in denen jeweils ein Student über das Problem referiert, das er im Laboratorium bearbeitet. Seine Gesprächspartner sind nicht nur der Professor und der Assistent, sondern seine Kommilitonen. Dadurch wollen wir erreichen, daß die jungen Chemiker einerseits den Wert der Anregungen zu neuen Ideen erkennen, die sie durch den horizontalen Erfahrungsaustausch erhalten. Andererseits sehen sie dort, daß auch Professoren und Assistenten nicht für jedes unerwartete Problem eine fixe Antwort bereithaben können, sondern sie in gemeinsamem Gespräch erarbeiten müssen. Unser Institut, das Technisch-Chemische Laboratorium, ist stolz darauf, als erstes Institut der ETH für diese Seminare einen besonderen Seminarraum geschaffen zu haben, da sich für solche Gespräche Einrichtung und Atmosphäre des konventionellen Hörsaals nicht eignen.

Der klassische Chemiehörsaal mit Wandtafel, großem Korpus für den Dozenten und ansteigende Sitzreihen hat seine Rolle aber trotzdem nicht ausgespielt: Die mündliche Übermittlung von Wissen mit der persönlichen Prägung durch den Dozenten kann nicht durch das Studium von Büchern ersetzt werden: Untersuchungen, die in der Vorlesung für physikalische Chemie vor einigen Jahren an der ETH durchgeführt wurden, ergaben, daß über 80% dessen, was in den Kollegeften der Studenten stand, von der Wandtafel stammte! Die Zeit genügte offensichtlich nicht, um das gesprochene Wort aufzunehmen, zu verstehen und zu Papier zu bringen. Wir haben deshalb mit vervielfältigten Vorlesungsskripten, die vom Dozenten verfaßt sind, bei echt interessierten Studenten gute Erfahrungen gemacht. Es gibt allerdings einen gewissen Prozentsatz von Studenten, die glauben, daß ihnen ein solches Skriptum den Vorlesungsbesuch ersparen könne.

Unsere Hörsäle haben aber gerade für die Textilchemie hie und da noch eine besondere Bedeutung: Angehörige der Textilindustrie wissen besser als ich, wie wichtig bei solchen Produkten der visuelle Eindruck, die subjektive Bewertung des Griffs und Glanzes – ganz zu schweigen vom Rascheln der Seide – ist. Wir an der Hochschule gehen im Prinzip objektiv den Ursachen dieser Effekte nach. Aber gelegentlich sollten wir sie doch auch unseren Studenten zeigen – und dafür eignet sich der 8 m lange Korpus in unserem großen Hörsaal ausgezeichnet. Wir nennen diese Vorlesungsstunde «Demonstration der Endprodukte der Textilchemie»: Auf dem genannten Korpus führen Mannequins eine Reihe von Modellen vor, zu denen wir technische Erläuterungen über die Herstellung und Veredlung der vorgeführten Stoffe geben. Wir hoffen, durch solche etwas ungewöhnliche «Vorlesungen» auch unsere Studenten zu neuen Ideen anregen zu können und gleichzeitig etwas zum Glanz der Image-Werbung für die technische Seite der Textilindustrie beizutragen².

2. Forschung im Rahmen einer Hochschule

Die Ausbildung bis zum Diplom eines ETH-Ingenieurs, Chemie-Ingenieurs oder -Chemikers sollte den erfolgreichen Absolventen befähigen, in der Industrie sofort eine technische Stellung zu übernehmen und nach entsprechender Erfahrung in leitende Position zu gelangen. Für zwei Bereiche wurde er jedoch normalerweise nicht ausgebildet: Der eine betrifft die Behandlung spezifischer Praxisprobleme, die eine Schule naturgemäß nicht vermitteln kann (wenn sie es versucht – es gibt dafür Beispiele im Ausland –, so kann das Resultat langfristig nicht befriedigen). Der andere Bereich ist die Forschungsausbildung, die erst während eines Nachdiplomstudiums oder einer Doktorarbeit erfolgt.

In dieser Zeit lernt der junge Absolvent an einem konkreten Problem die Methodik der Forschung kennen. Dabei kann es sich um eine Frage der sogenannten reinen Grundlagen- oder der angewandten Forschung handeln. Auf Grund des oben Gesagten ist diese Differenzierung bezüglich der Methodik hinfällig: Die Forschungssprache muß in beiden Richtungen die gleiche sein! In der Zielsetzung hingegen gibt es einen gleitenden Übergang von reinen Grundlagenproblemen, bei denen das Ziel einzig die Erkenntnis eines Naturphänomens als solches ist, bis zu Fragen, deren Lösung direkt große praktisch-technische Konsequenzen für die Wirtschaft haben kann.

Während die angewandte Forschung der industriellen Entwicklung, dem sogenannten *know-how*, nahesteht, vermittelt die Grundlagenforschung meistens das *know-why*. Die Industrie ist langfristig gesehen auf beides angewiesen – es ist buchstäblich kurzsichtig, dem *know-why* nur deshalb keine oder weniger Bedeutung beizumessen, weil die Distanz zur praktischen Realisierung größer ist!

Zunächst möchte ich jedoch mit diesem Beispiel auf ein äußerst wichtiges Phänomen eingehen, das für die heutige Forschung charakteristisch ist: Neue schöpferische Ideen basieren weitgehend auf der Fähigkeit, Informationen zu sammeln und im richtigen Moment zu verwerten. Die Informationsbeschaffung beginnt am eigenen Arbeitsplatz und muß auf die ganze Welt ausgerichtet sein. Bereits 1958 hat die Operations-Research-Gruppe des Betriebswissenschaftlichen Institutes (Engineering Administration Department) am Case Institute of Technology in Cleveland in einer groß angelegten Fallstudie³, die etwa 70% aller Chemiker der American Chemical Society umfaßte, abgeklärt, auf welche Tätigkeiten sich die Arbeitszeit wissenschaftlich tätiger Hochschul- und Industriechemiker verteilt. Dabei ergab sich nicht das wohlvertraute Bild des Chemikers mit dem

² Die Publizitätsstelle der Schweizerischen Baumwoll- und Stickereiindustrie in St. Gallen ermöglichte in verdankenswerter Weise diese willkommene Auflockerung des Unterrichts.

³ *An Operation Research Study of the Scientific Activity of Chemists*, Operations Research Group, Eng. Adm. Dept., Case Institute of Technology, Cleveland (Ohio), November 1958.

Reagensglas am Laborkorpus als dominant: dafür braucht der amerikanische Industriechemiker nur rund 26% seiner Zeit, wie Tabelle 1 zeigt. Auffallend ist der hohe Prozentsatz der wissenschaftlich-technischen Information (32,9%). Rund einen Drittel seiner Zeit benötigt ein Chemiker zur Beschaffung, Verarbeitung und Weitergabe schriftlicher und mündlicher Informationen in Form von Besprechungen, Diskussionen, Literaturstudium, Vorträgen usw.

Tabelle 1. Aufteilung der Tätigkeit amerikanischer Chemiker in der Forschung

Wissenschaftlich-technischer Informationsaustausch	32,9%
Geschäftlich-organisatorischer Informationsaustausch	8,0%
Überlegung und Planung eigener Arbeit	1,9%
Experimentelle Arbeit	25,9%
Verarbeitung experimenteller Resultate	9,2%
Private und soziale Tätigkeit	6,6%
Tätigkeit außerhalb der Gruppe (Abteilung)	15,5%

Diese Fallstudie wirft eine Reihe weiterer Fragen auf. Insbesondere wäre es interessant, zu wissen, wie die entsprechenden Verhältnisse in der Schweiz sind. Eine solche Untersuchung ist im Gange⁴.

Unabhängig vom Resultat derartiger Untersuchungen in der Schweiz ist es bestimmt nützlich, wenn wir ein besseres Verständnis der Methoden der Informationsbehandlung und -verarbeitung bei Chemikern erreichen können. Von sich aus und ohne Kenntnis der Resultate der Autoren des Berichtes der Operations Research Group in Cleveland kamen meine Mitarbeiter – Assistenten und Doktoranden – 1969 zum selben Schluß:

Im Interesse der inderdisziplinären Weiterbildung meiner Mitarbeiter führen wir seit einigen Jahren jeweils im März ein sogenanntes Hochgebirgsseminar in einer Skihütte oberhalb Lenzerheide durch. 1969 behandelten wir dort während vier Tagen unter der Leitung eines Elektroingenieurs und eines Festkörperphysikers das Thema Forschungsplanung und -management. Eines der Resultate dieses Seminars war das allgemeine Bedürfnis, unsere interne gegenseitige Information zu verbessern: In vier nach Forschungsthemen geordneten Gruppen, von denen sich jede alle zwei Wochen zu vorbestimmten und allgemein bekanntgegebenen Zeiten in unserem Seminarraum trifft, berichtet jeder Mitarbeiter über seine Resultate, Pläne und Probleme. Alle Mitarbeiter – auch diejenigen anderer Gruppen – haben das Recht, an diesen Besprechungen teilzunehmen. Zudem berichten in einem zweitägigen Semesterseminar, also zweimal jährlich, zusammenfassend alle Mitarbeiter über ihre Arbeit. Auf diese Weise hat jeder die Möglichkeit, zu wissen, wer von uns über welche Problemkreise Bescheid weiß; jeder hat Gelegenheit, sich durch Resultate, Arbeitsmethodik und Pläne für seine eigenen Probleme Anregungen zu neuen Ideen geben zu lassen.

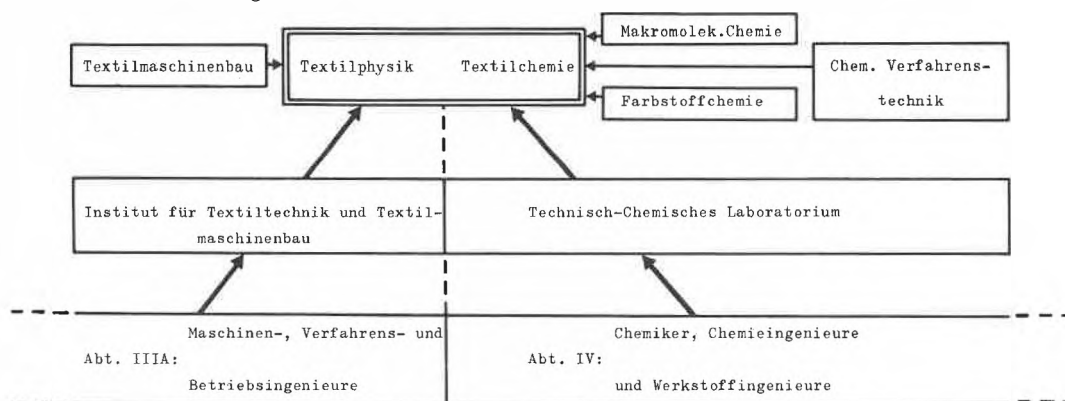
Man mag sich fragen, ob es richtig ist, mit einer Hochschulforschungsgruppe, die mehrheitlich aus Doktoranden, d. h. 24- bis 27-jährigen Chemikern, zusammengesetzt ist, ein Seminar für Forschungsplanung und -management durchzuführen. Die praktische Erfahrung mit diesem Seminar führte aus zwei Gründen eindeutig zu einer Bejahung: Einerseits bin ich aus der am Anfang dieses Artikels geschilderten Beurteilung der heutigen wirtschaftlich-soziologischen Verhältnisse der Welt überzeugt, daß das Verständnis für Führungsprobleme *früh* geweckt werden muß; andererseits zeigte jenes Seminar außer der bereits erwähnten Lösung der Frage des Informationsaustausches weitere positive Folgen: Vor allem kamen meine Mitarbeiter und ich unabhängig voneinander zum Schluß, daß über uns selbst eine Fallstudie gemacht werden sollte! Dank der Zusage von Prof. Dr. W. DAENZER, Direktor des Betriebswissenschaftlichen Institutes (BWI) der ETH führte er selbst mit einigen seiner Mitarbeiter diese Untersuchung durch. Es handelt sich dabei vermutlich um die erste derartige Untersuchung über ein chemisches Hochschulforschungsinstitut in Europa⁵.

Ausgehend von einer Multimomentuntersuchung ergab diese Fallstudie weitere Verbesserungen des «Wirkungsgrades» unserer Tätigkeit. Wir führen den Erfolg einerseits auf das Geschick und die Erfahrung der damit betrauten Mitarbeiter des BWI, andererseits aber auf die Vorbereitung durch das erwähnte Seminar zurück: Jenes Seminar hatte uns vom Nutzen einer solchen Untersuchung überzeugt: sie wurde deshalb nicht – wie das von anderen Fallstudien bekannt ist – als Einbruch in die persönliche Sphäre empfunden; vielmehr war von Anfang an eine konstruktive Mitarbeit aller «Objekte» der Untersuchung offensichtlich zu erkennen. Es zeigte sich sogar, daß einige z. B. in Brainstorming-Sessionen erarbeiteten Konzepte später geändert werden mußten, weil sie zu stark durch Begeisterung statt durch Realismus geprägt waren.

Daß damit angehende Chemiker aus praktischer Erfahrung, wenn auch nicht in systematischer Weise, mit den Betriebswissenschaften etwas vertraut werden, wird ihnen für ihre spätere Tätigkeit, wo immer es nur sei, bestimmt nützen. Es ist klar, daß die Berücksichtigung derartiger Gesichtspunkte wie auch der interdisziplinären Horizontserweiterung auf Kosten der für die Forschungsarbeiten auf unseren Spezialgebieten zur Verfügung stehenden Zeit geht. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, ist diese Arbeitsmethodik in der Chemie als ausgesprochen forschungsintensivem Gebiet noch nicht sehr häufig anzutreffen. Ich bin jedoch überzeugt davon, daß sie langfristig nötig ist für die Ausbildung unserer Absolventen wie auch zur Erzielung wirklich neuartiger Forschungsergebnisse, die über die Perspektive des Fachspezialisten hinaus Bedeutung haben.

Langfristig gesehen ist das Problem des sogenannten Fachspezialisten besonders für die Hochschulausbildung und -forschung von größter Bedeutung: Mit der tech-

Tabelle 2. Textiltechnologie an der ETH Zürich



nologischen Entwicklung der letzten Jahrzehnte ist eine Spezialisierung und Arbeitsteilung nötig. Zwar wachsen die objektiven Auswahlmöglichkeiten des Menschen auf allen Gebieten ständig an. Aber die unumgängliche Spezialisierung verringert seine Fähigkeit, zwischen den Alternativen nach eigenem Urteil wählen zu können; die subjektive Autonomiesphäre wird kleiner. Immer mehr sind wir auf Vertrauen in andere Spezialisten angewiesen. Sozialpsychologisch erwachsen daraus bei manchen Gruppen Unsicherheitsgefühle, die meines Erachtens die bewußte oder unbewußte Ursache mancher Aggressionserscheinungen unserer Zeit sind.

Derartige Überlegungen veranlaßten uns 1971, für unser Hochgebirgsseminar Herrn Dr. R. SCHLÄPFER, Direktor des Kantonalen Lehrerseminars Liestal, für einen Kurs über das Thema «Sozialpsychologische Voraussetzungen der Team-Arbeit» einzuladen.

Dieser Kurs diente nicht zuletzt dazu, neue Denkmethode, die eine ganzheitliche Erfassung der Dinge erlauben, zu erarbeiten, und zu zeigen, daß eine Erziehung des Menschen zum generellen, horizontalen und multidisziplinären Denken ebenso wichtig ist wie das vertikale, sektorweise spezialisierte Betrachten der Vorgänge um uns.

Neben diesen Seminaren, welche gebietsmäßig eindeutig nicht chemiespezifisch sind, führten wir in den anderen Jahren seit Einführung dieser Hochgebirgsseminaren Kurse über chemische Themen durch. Jene Kurse betrafen aber bewußt ein breiteres Gebiet der Chemie, als es vom Gesichtspunkt der Farbstoff- und Textilchemie im eigentlichen Sinne nötig wäre. Zudem werden sie in einer Atmosphäre durchgeführt, die wohl anregend für neue Ideen sein soll, die aber nach Möglichkeit eine Überfütterung mit neuen Ideen vermeidet: Der einzelne muß die Gelegenheit haben, die Ideen innerlich zu verarbeiten und in irgendeiner Weise auf seine konkreten beruflichen Aufgaben anzuwenden.

Daß gerade in der Chemie der Prozeß der Informationsaufnahme über die Ideenentwicklung bis zur Realisierung konkreter Resultate im Laboratorium motivationspsychologisch von größter Bedeutung ist, zeigen die klassischen Beispiele der beiden Träume von AUGUST

KÉKULÉ, welche ihn vor mehr als 100 Jahren zur Postulierung der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs einerseits, der Struktur des Benzols andererseits führten. Bestimmt hat die Intuition auch heute, im Zeitalter der Automation und der Computer, gerade beim Forschungschemiker ihre Bedeutung nicht verloren!

Mit dem Begriff der Intuition nahe verwandt ist die Kreativität. Eines der wichtigsten Resultate der modernen Management- und Arbeitspsychologie ist die Erkenntnis, daß Kreativität durch starre Organisationen enorm gehemmt wird. Dies gilt sowohl für die industrielle wie für die Hochschulforschung, aber natürlich auch für Arbeitsgruppen mit anderen Zielsetzungen als die Forschung⁶.

3. Die gegenwärtige Farbstoff- und Textilforschung am Technisch-Chemischen Laboratorium der ETH Zürich

Es ist nützlich, wenn die Durchführung der vorher besprochenen Prinzipien in der Praxis anhand der Besprechung der Verhältnisse in einer konkreten Forschungsgruppe behandelt werden.

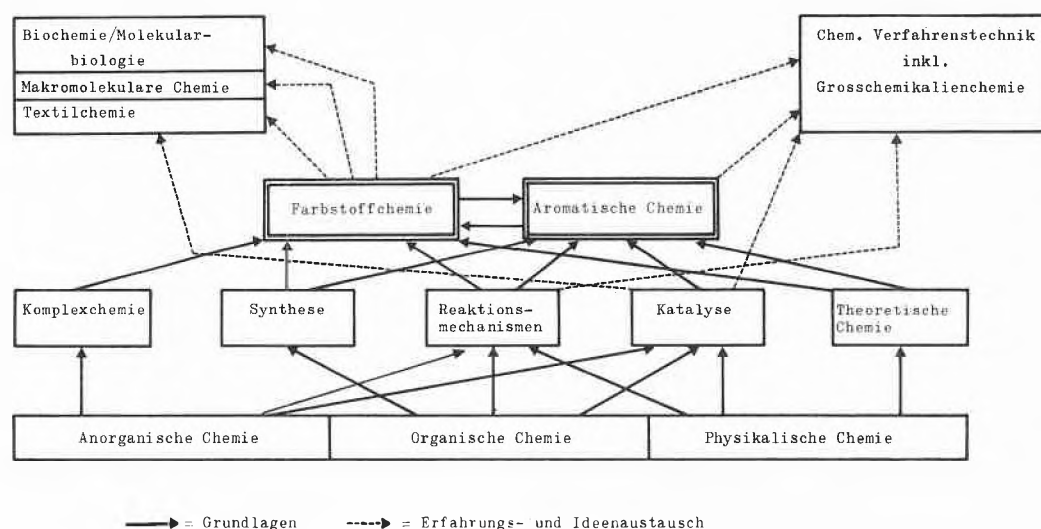
Zunächst soll anhand von zwei schematischen Darstellungen erläutert werden, wie die multidisziplinäre Zusammenarbeit der Forschungsgruppe für Farbstoff- und Textilchemie in die Struktur der ETH eingegliedert ist. Eine graphische Darstellung dieser Verhältnisse ist allerdings auf einem Strukturdiagramm schwierig, weil sie grundsätzlich nicht zwei-, sondern mehrdimensional dargestellt werden sollte. Tabelle 2 erläutert die Zusammenhänge der *textilchemischen* Forschung. Sie gehört in den Gesamtrahmen der Textiltechnologie, welche sich an der ETH neben dem textilchemischen Labo-

⁴ R. RENOLD, Diss. ETH, in Vorbereitung (Betriebswissenschaftliches Institut und Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH Zürich).

⁵ Unseres Wissens existieren bis jetzt erst Fallstudien von staatlichen Instituten, die ausschließlich Forschungs-, aber keine Unterrichtsaufgaben haben, z. B. von der Strahlenchemiegruppe des Max-Planck-Institutes für Kohlenforschung in Mülheim (Ruhr), vgl. H. ERHARDT, *Arbeitsstudien in der Forschung*, Report Nr. 80 der Studiengruppe für Systemforschung, Heidelberg 1966.

⁶ Y. DUNANT, Referat an der Generalversammlung der Sandoz AG, Basel, April 1971.

Tabelle 3. Wo steht die Farbstoffchemie heute?



ratorium auf das Institut für Textiltechnik und Textilmaschinenbau (Professor H. KRAUSE) stützt.

Diese beiden Institute treffen sich auf dem Gebiete der Textiltechnologie. Beide Institute sind aber dadurch charakterisiert, daß sie auch angrenzende Lehr- und Forschungsbereiche mitumfassen: beim Institut für Textiltechnik ist es der Textilmaschinenbau, bei uns die Farbstoffchemie und die ihr zugrunde liegende aromatische Chemie sowie die makromolekulare Chemie als Grundlage der Chemie sämtlicher Textilfasern.

Die Tabelle 3 soll die Frage «Wo steht die Farbstoffchemie heute?» zu beantworten versuchen: Auf den engen Zusammenhang mit den Grundlagenfächern anorganische Chemie, organische Chemie und physikalische Chemie wurde bereits oben hingewiesen. Die aromatische Chemie wurde in der Tabelle 3 als Schwesterdisziplin neben die Farbstoffchemie gestellt. Wenn damit der Eindruck erweckt würde, daß die aromatische Chemie aus dem Rahmen der allgemeinen organischen Chemie herausgenommen würde, so ist dies ein Fehlschluß, welcher einzig auf die Unzulänglichkeiten einer graphischen Darstellung zurückzuführen ist: Selbstverständlich gehört die aromatische Chemie als integrierender Bestandteil zur organischen Chemie; sie soll jedoch vertikal behandelt werden, d. h. von den Grundlagen bis in die Anwendungen durchgezogen werden. Dasselbe gilt selbstverständlich auch für andere, hier nicht dargestellte Teilgebiete der anorganischen, organischen und physikalischen Chemie.

Durch die gestrichelten Pfeile soll angedeutet werden, daß Farbstoff- und aromatische Chemie nicht nur um ihrer selbst willen betrieben werden sollen, sondern auch anregend auf die links und rechts oben angegebenen Gebiete der angewandten Chemie wirken können.

Dies ist jedoch nur dann möglich, wenn Farbstoff- und aromatische Chemie in enger Wechselwirkung mit den fünf auf der zweiten Stufe aufgeführten methodischen Gebieten der Chemie, d. h. der Komplexchemie,

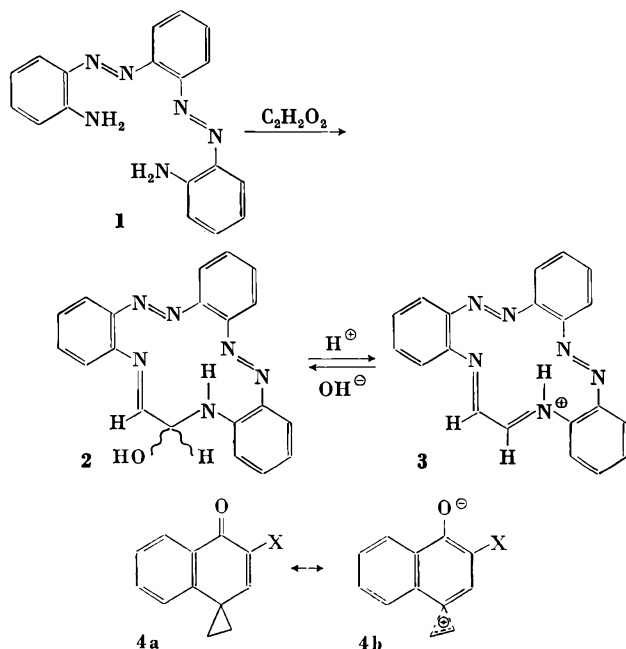
der Synthese, der Reaktionsmechanismen, der Katalyse und der theoretischen Chemie behandelt werden. Eine solche Betrachtungsweise kann dazu führen, daß ein Problem aus der aromatischen Chemie grundsätzlich auf Katalyseprobleme zurückgeführt wird und die daraus resultierende Erfahrung sich sowohl in der Textil- wie in der Großchemikalienchemie auf nicht aromatische Probleme anwenden läßt.

Im Zusammenhang mit dem Problem des Informationsaustausches wurden bereits die vier nach Forschungsthemen geordneten Gruppen erwähnt. Die abstrakte Darstellungsweise der Tabelle 2 und 3 soll im folgenden anhand von Beispielen aus diesen vier Gruppen kurz konkretisiert werden:

1. Die *reaktionsmechanistische Gruppe* befaßt sich mit der Untersuchung der Mechanismen organisch-chemischer Reaktionen mittels physikalisch-chemischer Methoden, insbesondere der Reaktionskinetik und der Instrumentalanalyse. Sie liefert damit die Grundlagen für die Optimierung von technischen Reaktionsabläufen, die ihrerseits Gegenstand der Gruppen für chemische Verfahrenstechnik des Technisch-Chemischen Laboratoriums (Professoren BOURNE, HARTLAND, IBL, RICHARZ und RIPPIN) bilden.

Als Beispiel eines Forschungsthemas dieser Gruppe seien Untersuchungen über den Mechanismus aromatischer Nitrierungen und ihrer Reaktionsprodukte erwähnt: Seit nicht weniger als 101 Jahren ist es bekannt, daß Durol, d. h. 1,2,4,5-Tetramethylbenzol, bei der Nitrierung mit einem Äquivalent Nitriermittel nicht wie erwartet Mononitrodurol in hoher Ausbeute, sondern knapp 50% Dinitrodurol und unverändertes Durol ergibt. Auf Grund der allgemeinen Erfahrung wie auch der Theorie der aromatischen Substitution würde man erwarten, daß die zweite Nitrogruppe viel langsamer eingeführt wird und daß es deshalb ohne weiteres möglich sein sollte, in hohen Ausbeuten Mononitrodurol zu erhalten.

Es gelang nicht nur, durch eine scheinbare unwesentliche Veränderung der Reaktionsbedingungen – nämlich die Zugabe von kleinen Mengen Wasser – Mononitrodurol in bis zu 80prozentiger Ausbeute zu erhalten, sondern auch die Ursachen der unter konventionellen Bedingungen so merkwürdig hohen Dinitrodurolbildung abzuklären: Durol ist eine so hoch reaktive Verbindung, daß die Nitrierung mischungskontrolliert wird; obschon die Reaktion, makroskopisch gesehen, in homogener Phase verläuft, ist sie mikroheterogen. Das bedeutet, daß die Mischung eines zugegebenen Tropfens von Nitriermitteln mit der Durollösung längere Zeit braucht als die Reaktion selbst⁷.



2. Die organisch-synthetische Gruppe steht der eigentlichen Farbstoffchemie am nächsten. Es kann meines Erachtens jedoch grundsätzlich nicht Aufgabe eines Hochschulforschungsinstitutes sein, mit der gleichen Zielsetzung Farbstoff-Forschung zu betreiben wie dies die wissenschaftlichen Abteilungen der Farbstoffindustrie tun. Wir machen deshalb keine Forschung innerhalb bestehender Farbstoffsortimente, sondern suchen nach neuartigen Verbindungen, die potentiell für Farbstoffe interessant sein könnten. Als Beispiel, das gleichzeitig von Bedeutung für das Gebiet der sogenannten nichtbenzolartigen aromatischen Verbindungen ist, seien die unter der Leitung meines Oberassistenten Dr. SKRABAL hergestellten Azaannulene genannt⁸. Annulene sind konjugierte makrozyklische Ringe, von denen SONDHEIMER in den letzten zehn Jahren zeigen konnte, unter welchen Voraussetzungen sie aromatischen Charakter haben. Da bis heute praktisch noch keine echten heterozyklischen Verbindungen mit Annualencharakter entwickelt worden sind, haben wir Arbeiten auf diesem Gebiete aufgenommen. Die Verbindung 3 entspricht in Bezug auf

ihren mittleren Ring einem 14gliedrigen protonierten Hexaazaannulen. Die Anordnung der Stickstoffatome läßt interessante Zusammenhänge zu Azofarbstoffen, z.B. zum Ausgangsprodukt 1, erkennen. Die Synthese mit Glyoxal führte überraschenderweise zu einem sehr stabilen Carbinolamin, der Verbindung 2. Dies ist deshalb merkwürdig, weil Carbinolamine sehr leicht hydrolytisch gespalten werden. Die nähere Untersuchung mit Hilfe von Kernresonanz-, Ultraviolett- und sichtbaren Spektren ergab, daß der 14-Ring trotz des Vorhandenseins eines sp^3 -Kohlenstoffes durchkonjugiert ist. In anderen Worten: Das Orbital der p -Elektronenpaare an der NH-Gruppe überlappt mit dem π -Orbital am sp^2 -Kohlenstoff des ursprünglichen Glyoxals, «überspringt» also gewissermaßen den anderen (tetraedrischen) Kohlenstoff des Glyoxals.

Mit dem Problem des aromatischen Charakters konjugierter Verbindungen befaßt sich auch eine Untersuchung über Spirodienone des Typs 4: Die durch 4b charakterisierte naphtholatartige Grenzstruktur läßt sich nicht nur instrumentalanalytisch nachweisen⁹, sondern auch präparativ ausnützen: diese Verbindungen können als Kupplungskomponenten für Azofarbstoffe gebraucht werden. Solche Azofarbstoffe haben wegen der Möglichkeit der Ringöffnung des Cyclopropanrings den Charakter von Reaktivfarbstoffen¹⁰.

3. Die Gruppe Diffusion und Adsorption beschäftigt sich primär mit dem Grundproblem aller Textilveredlungsoperationen: Textilchemikalien – seien es nun Farbstoffe, Antistatika, optische Aufheller oder andere Textilchemikalien – müssen, um wirksam zu sein, von den Textilfasern durch physikalische oder chemische Kräfte adsorbiert werden. In den meisten Fällen sollen die chemischen Verbindungen nicht nur an die Faseroberfläche gebunden werden, sondern sollen zuerst in das Innere diffundieren. Dieses Arbeitsgebiet ist gegenwärtig bei uns in starker Entwicklung begriffen.

P.B. WEISZ zeigte vor einigen Jahren, daß die Diffusions- und Adsorptionsphänomene von Färbeprozessen und der heterogenen Katalyse von chemischen Reaktionen in der Gasphase, wie sie in Erdölraffinerien auftreten, auf eine gemeinsame physikalische Grundlage, das sogenannte Porenmodell, zurückgeführt werden können¹¹. Man kann damit z.B. erklären, warum es so schwierig ist, unter konventionellen Bedingungen Polyesterfasern innert nützlicher Frist homogen durchzufärben: Polyesterfasern quellen in Wasser außerordentlich wenig, das Porenvolumen ist deshalb sehr klein. Dies erschwert die Farbstoffdiffusion ins Innere der

⁷ P. RYS, Habilitationsarbeit ETH Zürich 1970.

⁸ P. SKRABAL und H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 1069.

⁹ P. RYS, P. SKRABAL und H. ZOLLINGER, *Tetrahedron Letters* 21 (1971) 1797.

¹⁰ R. VOGELSANGER, Diss. ETH Zürich 1971.

¹¹ P.B. WEISZ, Diss. ETH Zürich 1966; P.B. WEISZ, J.S. HICKS und H. ZOLLINGER, *Trans. Faraday Soc.* 63 (1967) 1801, 1807, 1815, 64 (1968) 1693; *Melliand Textilber.* 48 (1967) 70.

Faser, da Farbstoffe rascher durch mit Wasser gefüllte Poren als durch den Festkörper wandern.

In ähnlicher Weise läßt sich das Aufziehen eines Gemisches von zwei Farbstoffen behandeln. Dort weiß man aus der Praxis, daß sich die beiden Farbstoffe zusammen oft anders verhalten als die Einzelkomponenten. Die exakte mathematische Behandlung der Konkurrenzadsorption von zwei Farbstoffen erforderte einen Aufwand von nicht weniger als 40 Rechenstunden auf einem Hochleistungscomputer¹².

Ein Charakteristikum vieler empirisch entwickelter technologischer Prozesse liegt darin, daß sie sogenannte Vielparametersysteme darstellen; ihre exakte Erfassung ist für das *know-why* notwendig. P. Rys⁷ hat diese Probleme analysiert und gezeigt, daß das Aufziehen von kationischen Farbstoffen auf Polyacrylnitrilfasern, die Fixierung der Reaktivfarbstoffe auf Baumwolle und die Carrierwirkung beim Polyesterfärben mit den gleichen physikalischen Grundlagen gedeutet werden können wie die Vorgänge bei der katalytischen Hydrierung und bei der bereits erwähnten Nitrierung von Durol, d.h. bei chemischen Reaktionen, die in heterogener Phase oder in einer pseudo-homogenen Mischung ablaufen. Auf dieser Grundlage war es in der Folge möglich, das schwierige Problem der stereospezifischen Hydrierung von Carbonylgruppen mit Hilfe von Nickelkatalysatoren in Angriff zu nehmen¹³.

4. Die Textilveredlungsgruppe befaßt sich mit den Grundlagen textilchemischer Prozesse. In den letzten Jahren hat uns insbesondere die Pflegeleichtausrüstung von Baumwolle beschäftigt: Zunächst war es die Frage, wie man mit Methoden der chemischen Strukturaufklärung exakt beweisen kann, daß Bügelfreiprozesse und ähnliche Verfahren auf einer chemischen Vernetzung von Cellulosemolekülen beruhen¹⁴. Dies führte zu einem interessanten Gedanken- und Erfahrungsaustausch mit dem Institut für allgemeine Botanik der ETH, welches sich mit der elektronenmikroskopischen Strukturaufklärung von pflanzlichen Zellwänden befaßt. Umgekehrt läßt sich aus den neuesten Ergebnissen der Festkörperphysik makromolekularer Stoffe mit ziemlicher Sicherheit voraussagen, daß es grundsätzlich möglich sein sollte, Textilfasern mit wesentlich höheren Festigkeitseigenschaften zu erhalten. Voraussetzung dafür ist eine optimale Anordnung der Makromoleküle im festen Zustand.

So versteht sich, daß diese Textilveredlungsgruppe sowohl mit der Diffusions-Adsorptions-Gruppe wie auch der physikalisch-organischen Arbeitsgruppe engen Zusammenhang hat.

Das Gewicht, welches wir der interdisziplinären Horizontserweiterung beimessen, ging bereits aus der Besprechung der Tabellen 2 und 3 hervor. Es ist heute populär, von Begriffen wie «Ganzheitsdenken», «interdisziplinär» u.a. zu sprechen. Aber gerade ein Hochschuldozent – ein Lehrer! – sollte dabei eine scheinbare triviale Grundlage der Pädagogik nicht vergessen: die

erzieherische Wirkung des Vorbildes. Diese Überlegung ist einer der Gründe, warum ich persönlich zusammen mit Prof. Dr. T. EBNETER, einem Linguisten der Universität Zürich, versuche abzuklären, ob zwischen technischer Farbmetrik der Physik, Photochemie und Neurophysiologie des Farbensehens des Menschen einerseits, der Anthropologie und Linguistik der Farbbempfindung andererseits Zusammenhänge erkennbar sind. Als psychologische Antwortfunktion des Farbensehens untersuchen wir die Farbnamengebung in europäischen und außereuropäischen Sprachen.

4. Beziehungen zwischen Hochschule und Industrie

Zum Schluß soll kurz das Verhältnis zwischen Hochschule und Industrie gestreift werden. Das hohe Ansehen, welches die chemische Hochschulforschung in der Schweiz genießt, ist in wesentlichen Punkten durch die seit Jahrzehnten gepflegte enge Zusammenarbeit mit der Industrie positiv beeinflusst worden. Umgekehrt darf man sicher auch sagen, daß die wirtschaftlichen Erfolge der schweizerischen chemischen Industrie stark durch die gute Hochschulausbildung der Angehörigen ihrer Forschungsabteilungen geprägt ist.

Umgekehrt ist die Zusammenarbeit zwischen Wirtschaft und Hochschule im allgemeinen und für die Chemie im besonderen in den letzten Jahren von gewissen Kreisen heftig kritisiert worden.

Die Erfahrungen in der Zusammenarbeit zwischen Professoren, Assistenten, Studenten und Hochschulangestellten, welche an der ETH Zürich im Rahmen der Reformkommission der Übergangsordnung gesammelt werden konnten, zeigen jedoch, daß ein gegenseitiges Verständnis auch in diesen Fragen möglich ist. Die Kommission ist der Ansicht, daß Beziehungen von Forschungsgruppen und Instituten sowie von Dozenten zur Industrie und anderen außerhalb der Hochschule stehenden Kreisen des In- und Auslandes im Interesse einer fruchtbaren Lehr- und Forschungstätigkeit erwünscht sind.

Voraussetzung für fruchtbare Beziehungen zwischen den verschiedenen Gruppen innerhalb einer Hochschule wie auch zu Kreisen außerhalb der Hochschule ist jedoch der Wille zu Zusammenarbeit von allen Seiten sowie Ehrlichkeit und Offenheit in den Beziehungen, die man intern in der Hochschule und extern pflegt. Der größte Teil von Spannungen und Kritik läßt sich durch Offenheit und Ehrlichkeit vermeiden. Dadurch ist es auch leichter möglich, die Arbeit der Hochschulen in Lehre und Forschung den Entwicklungen der menschlichen Situation ständig erneut anzupassen und dadurch zu verhindern, daß Hochschulen und Institute in einem engen zunftmäßigen Denken erstarren.

¹² R. OTT, Diss. ETH Zürich 1971.

¹³ D. O. HUBBELL und P. RYS, *Chimia* 24 (1971) 442.

¹⁴ S. PATEL, J. RIVLIN, T. SAMUELSON, O. A. STAMM und H. ZOLLINGER, *Text. Res. J.* 38 (1968) 226; K. HEINISCH, A. KATAYAMA, H. K. ROUETTE, A. WEHNER und H. ZOLLINGER, *Textile Chem. Col.* 2 (1970) 391.

Die Verteilung von hochmolekularen Stoffen und von Zellfragmenten in flüssigen Phasenpaaren zur Fraktionierung*

Von P. v. TAVEL

Theodor-Kocher-Institut der Universität Bern, Freiestraße 1, Bern

Summary

The possibilities and the problems of fractionating high molecular substances and cell fragments with liquid phase pairs are discussed. Low molecular substances are now currently separated by countercurrent distribution. For high molecular substances, however, it is difficult to find suitable phase pairs. According to BRÖNSTED the selectivity of fractionation by distribution must increase with the molecular weight. Nearly critical phases are best suited for macromolecular substances. Examples of such system are given for 3 types of substances:

1. Systems of organic solvents for the fractionation of synthetic polymers. They can be used alternatively for the separation according to molecular weight or according to chemical composition.
2. Phase pairs for the distribution of serum proteins.
3. Systems composed of two incompatible solutions of high polymer substances. They are especially useful for the separation of large particles like cell fragments, membranes and nucleic acids.

1. Einleitung

Die Isolierung reiner chemischer Stoffe ist die Voraussetzung für alle Strukturaufklärungen, für die Bestimmungen von Eigenschaften und deren Beziehung zur Konstitution. Die Fortschritte der chemischen Forschung wurden deshalb zeitweise wesentlich durch die Erschließung neuer Trenn- und Isolierungsverfahren beschleunigt. Für niedermolekulare Stoffe sind in den letzten zwanzig Jahren sehr leistungsfähige Trennverfahren entwickelt worden, die sich weitgehend universell für eine sehr große Zahl von Verbindungen anwenden lassen: die Gaschromatographie, die Dünnschichtchromatographie und das Zonenschmelzen. Ältere Methoden sind verbessert worden, wie z. B. die Gegenstromverteilung.

Für makromolekulare Stoffe, namentlich auch Biopolymere, fehlen derart universelle Verfahren. Trennmethode, die sich für niedermolekulare Verbindungen eignen, versagen oft bei Polymeren wegen des hohen Molekulargewichts, der geringen Flüchtigkeit oder weil die Eigenschaftsunterschiede, nach welchen Komponenten getrennt werden, mit zunehmendem Molekulargewicht kleiner werden. Makromolekulare Verbindungen werden durch Kombination meist mehrerer Methoden isoliert, wie:

- Fällung, Extraktion
- Gelfiltration
- Zentrifugation
- Adsorption, Ionenaustausch
- Elektrophorese

Während Fällungs- und Extraktionsverfahren nach Löslichkeitsunterschieden trennen, unterscheiden Gelfiltration und Zentrifugation nach Molekulargewicht, letztere auch nach der Dichte, und Ionenaustausch und Elektrophorese auf Grund elektrischer Eigenschaften. Von Fall zu Fall muß die Kombination der Methoden experimentell gesucht werden, um gewünschte Komponenten zu isolieren. Ein generelles Verfahren wie die Gaschromatographie zur Zerlegung niedermolekularer Gemische fehlt für hochmolekulare Verbindungen.

Es gibt zur Zeit eine Reihe aktueller Probleme der Isolierung und Trennung makromolekularer Stoffe, z. B.

- die Zerlegung von Bausteinen von Zellmembranen,
- die Isolierung spezifischer Antikörper in relativ großer Menge,
- die Fraktionierung von Zellfragmenten und Organellen,
- die Zerlegung von Mischungen von Kopolymeren mit verschiedenem Monomerenverhältnis.

Es kann deshalb nützlich sein, nach weiteren Trennmethode, die auf Grund anderer Eigenschaften trennen als die bekannten Methoden.

In diesem Übersichtsartikel sollen die Möglichkeiten diskutiert werden, hochmolekulare Stoffe und Aggregate durch Verteilen in flüssigen Phasenpaaren zu trennen und zu fraktionieren.

2. Die Verteilung in flüssigen Phasenpaaren

Die Trennung von Stoffgemischen mit beschränkt mischbaren Lösungsmitteln ist seit dem Altertum bekannt¹ und jedem Chemiker geläufig. Nach NERNST verteilt sich eine Komponente in einem flüssigen Phasenpaar mit einem bestimmten Konzentrationsverhältnis $K = \frac{c'}{c''}$, das bei verdünnten Lösungen konzentrationsunabhängig ist. K wird der Verteilungskoeffizient genannt. c' und c'' bedeuten die Konzentrationen in der oberen (') und untern (") Phase. Zwei Stoffe lassen sich durch Verteilung in wenigen Schritten trennen, wenn sich ihre Verteilungskoeffizienten um ein bis zwei Zehnerpotenzen unterscheiden. Sind die Koeffizienten ähnlicher, so führt oft eine geeignete vielfach wiederholte Verteilung mittels

* Nach einem Vortrag vor der Berner Chemischen Gesellschaft am 10. Dezember 1971.

¹ A. BITTEL, *Chemie-Ing.-Techn.* 31 (1959) 365.

Gegenstromextraktion zum Ziel. Geräte hiezu sind im Handel und werden immer weiter entwickelt².

Die multiplikative Verteilung hat als Fraktionierungsmethode besondere Vorzüge^{3,4}.

- Die Verteilung läßt sich fast unbegrenzt multiplikativ wiederholen.
- Der multiplikative Vorgang läßt sich leicht berechnen. Der Vergleich einer experimentellen Verteilung mit der Berechnung liefert ein scharfes Kriterium über die Reinheit auch unbekannter Komponenten.
- Die Methode ist sehr schonend.

Makromolekulare Stoffe und Biopolymere sind vereinzelt mit Gegenstromverteilung isoliert und gereinigt worden, wobei Phasenpaare verwendet wurden, wie sie für niedermolekulare Verbindungen benützt worden sind. Die meisten Polymeren lösen sich in diesen Phasenpaaren schlecht oder so einseitig, daß eine Gegenstromverteilung nicht vorgenommen werden kann. BRÖNSTED⁵ hat das Verteilungsverhalten von Kolloiden und Stoffen hohen Molekulargewichts näher untersucht. Diese Arbeiten zeigen, daß die Fraktionierung hochmolekularer Stoffe mit flüssigen Phasenpaaren aussichtsreich ist, wenn geeignete Lösungsmittelsysteme gefunden werden können.

3. Die Brönstedtschen Ergebnisse

J. N. BRÖNSTED hat erkannt, daß das Verteilungsgleichgewicht von Kolloiden und Makromolekülen von zwei Energien abhängt⁵. Es sind:

1. Die kinetische Energie der Teilchen. Sie ist vom Molekulargewicht unabhängig und wirkt im Sinne gleichmäßiger Verteilung in beiden Phasen.
2. Die Differenz der potentiellen Energien, welche das gelöste Teilchen in der einen und andern Phase aufweist. Sie wächst ungefähr proportional mit dem Molekulargewicht und bedingt eine ganz einseitige Verteilung auf diejenige Phase, in der die potentielle Energie geringer ist.

Die Verteilung muß daher um so einseitiger werden, je höher das Molekulargewicht ansteigt. Die potentielle Energie der gelösten Partikel hängt von den Wechselwirkungskräften der Nebenvalenzen zwischen Makromolekül und Lösungsmittel ab. BRÖNSTED hat für polymerhomologe Stoffe die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten vom Molekulargewicht mit $K = e^{\lambda \cdot M}$ ausgedrückt, wobei λ eine Konstante für das System Phasenpaar-gelöste Komponente darstellt. M ist das Molekulargewicht.

G. V. SCHULZ⁶ hat die Beziehung ausführlicher formuliert:

$$\ln K = e^{P(E' - E'')/RT},$$

wobei P der Polymerisationsgrad, E' und E'' die freien Enthalpien pro Monomerrest in den Phasen ' und ''

bedeuten. RT , Gaskonstante mal Temperatur, ist der Ausdruck für die kinetische Energie. Der Verteilungskoeffizient ändert in einem gegebenen System mit dem Molekulargewicht oder durch eine Verschiebung der Phasenzusammensetzung mit der Temperatur oder durch geringfügige Zusätze weiterer Lösungsmittel.

Zur experimentellen Überprüfung der Molekulargewichtsabhängigkeit hat BRÖNSTED Sebacin- und Valeriansäurebutylester verwendet. Die Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten mit der Phasenzusammensetzung konnte er an der Verteilung von Arsentrisulfid- und Chromhydroxid-Solen in Phasenpaaren aus Wasser, Äthanol und Butylalkohol zeigen. Um allzu einseitige Verteilungen zu vermeiden, mußten nahezu kritische Systeme verwendet werden. Ihre Phasenzusammensetzung ließ sich durch geringe Temperaturänderungen verschieben. Die theoretischen Ansätze konnten experimentell im wesentlichen bestätigt werden. Auch die Verteilungen von Polyäthylenoxid in Chloroform-Wasser, die SCHULZ und NORDT⁶ ausgeführt haben und in denen die Phasenzusammensetzung durch geringe Zusätze von Benzol verändert wurden, bestätigen die Brönstedtsche Theorie.

Diese Untersuchungen zeigen einerseits, daß die Verteilungskoeffizienten außerordentlich stark mit dem Molekulargewicht ansteigen, andererseits, daß eine nicht völlig einseitige Verteilung nur in nahezu kritischen Phasenpaaren erreicht werden kann.

4. Phasenpaare für die Fraktionierung hochmolekularer Stoffe

Die optimalen Bedingungen, um zwei hochmolekulare Stoffe durch Verteilung in flüssigen Phasenpaaren trennen zu können, liegen dann vor, wenn die Komponenten sich in verschiedenen Phasen anreichern und das Verhältnis ihrer Verteilungskoeffizienten 10 und mehr beträgt. In der Regel müssen aber chemisch ähnliche Verbindungen getrennt werden, die sich in derselben Phase anreichern, jedoch entsprechend ihren Verteilungskoeffizienten verschieden stark. Eine multiplikative Verteilung ist nur dann aussichtsreich, wenn sich wenigstens eine Komponente noch in der Gegenphase zu einem beträchtlichen Teil löst.

Es gibt kaum Polymere, die sich in zwei Lösungsmitteln lösen, die gegenseitig nur beschränkt mischbar sind. Eine Ausnahme bildet Polyäthylenoxid, das sowohl in Wasser als auch in Chloroform löslich ist. Am besten eignen sich nahezu kritische Phasenpaare aus drei und mehr Lösungsmitteln. Zweckmäßig gibt man zu einem guten Polymerlöser zwei gegenseitig nicht mischbare Lösungskomponenten, eine polarere und eine weniger polare, die sich mit dem ersten Lösungsmittel gut mischen. Diese brauchen das Polymere selbst nicht zu lösen. Ein solches System ist im Gibbsschen Dreiecksdiagramm (Abb. 1) dargestellt. Alle Mischungen innerhalb der Mischungslücke zerfallen in Phasenpaare, deren

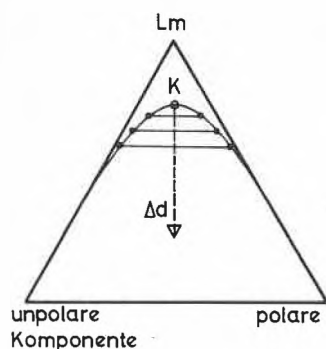


Abb. 1. Diagramm eines Phasenpaares aus drei Lösungsmittelkomponenten. *Lm*: Lösungsmittel für das zu trennende Gemisch; *K*: kritischer Punkt; Δd : Phasendichteunterschied

Zusammensetzung durch Punkte auf den beiden Ästen der Binodallinie liegen. Alle Mischungen auf ihrer Verbindungsgeraden, der Konnode, zerfallen in Phasen gleicher Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Menge. Im kritischen Punkt laufen die beiden Äste der Binodallinie zusammen. Hier werden die Phasen einander gleich. Je weiter die Konnoden vom kritischen Punkt entfernt sind, um so mehr weichen die Phasenzusammensetzungen voneinander ab. Der Abstand eines Phasenpaares vom kritischen Punkt kann durch den Unterschied der Dichten oder der Brechungsindizes der Phasen charakterisiert werden. Der Dichteunterschied kann leicht mit einem Tauchkörper und einer Torsionswaage bestimmt werden, ohne daß die Phasen getrennt werden müssen.

Ein solches 3-Komponenten-System ist für die Verteilung von hochmolekularen Stoffen um so geeigneter, je höher die Mischungslücke reicht, was eine gute Löslichkeit für das Polymere gewährleistet, und je besser der kritische Punkt im Scheitel der Binodallinie liegt. Die Konnoden sind dann ungefähr horizontal, und beide Phasen enthalten viel Polymerlöser, was zur gleichmäßigen Verteilung beiträgt. Im kritischen Punkt ist der Verteilungskoeffizient für alle gelösten Komponenten unterschiedslos $K=1$. Mit zunehmendem Dichteunterschied verschiebt sich die Verteilung immer mehr zugunsten der oberen ($K > 1$) oder untern Phase ($K < 1$), und zwar nach BRÖNSTED um so schneller, je höher das Molekulargewicht ist. Mit der Wahl der drei Lösungsmittelkomponenten ist entschieden, ob sich eine Komponente in der oberen oder untern Phase anreichert. Will man den Verteilungsschwerpunkt in die Gegenphase verlegen, so muß eine vierte Lösungsmittelkomponente zugefügt werden, in der Regel ein Polymerlösungsmittel, das sich mehrheitlich in derjenigen Phase löst, die weniger von der gelösten Komponente aufgenommen hat.

Meist nimmt das Lösungsvermögen eines Phasenpaares für hochmolekulare Verbindungen mit der Entfernung vom kritischen Punkt rasch ab, so daß man für Fraktionierungen auf den relativ engen Bereich um den kritischen Punkt beschränkt ist. Fast kritische Phasenpaare eignen sich schlecht für niedermolekulare Stoffe, weil sich ihre Verteilungskoeffizienten in den allzuähn-

lichen Phasen zu wenig unterscheiden. Bei den hochmolekularen Stoffen dagegen ist die Differenzierung wegen der ausgesprochen einseitigen Verteilung ausreichend. Nahezu kritische Phasenpaare haben jedoch den Nachteil, daß sie sich wegen der geringen Dichteunterschiede und der kleinen Oberflächenspannung nur langsam entmischen. Dies bedingt sehr lange Versuchszeiten für multiplikative Verteilungen. Um sie abzukürzen, haben wir eine Verteilenzentrifuge entwickelt, welche die Phasen nach jeder Durchmischung durch Zentrifugieren rasch wieder trennt⁷.

In den folgenden Abschnitten werden drei Beispiele zweiphasiger Systeme beschrieben, welche sich für synthetische Polymere, Proteine und größere Aggregate eignen.

5. Lösungsmittelsysteme für synthetische Polymere

Zur Prüfung der Fraktionierungsmöglichkeiten synthetischer Polymerer mit flüssigen Phasenpaaren wurden Polymethacrylsäureester gewählt^{*8}. Sie unterschieden sich einerseits nach Molekulargewicht, andererseits nach den Estergruppen, wobei reine Methyl- und Äthylester, sowie ein Methyl-Äthyl-Kopolymer (1:1) verwendet wurden. Nach einigem Suchen wurde als geeignetes

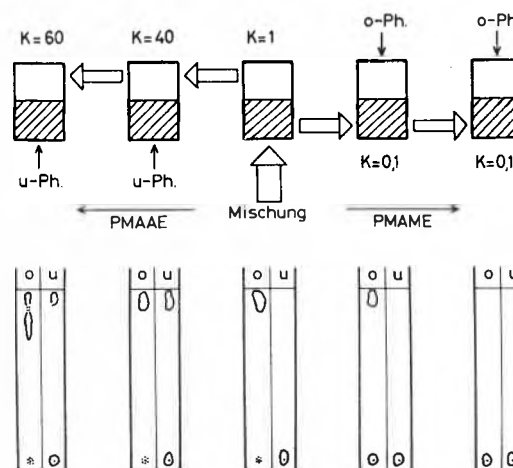


Abb. 2. Zweistufige Trennung eines Gemisches von Polymethacrylsäuremethylester (PMAME) und -äthylester (PMAAE) (1:1) im Phasenpaar von Aceton, *n*-Hexan, Wasser. *K*: Verteilungskoeffizienten. o.Ph.: obere Phasen, u.Ph.: untere Phasen. Unten Dünnschichtchromatogramme. Startpunkt unten. Der Methylester bleibt am Ausgangspunkt, der Äthylester wandert mit der Front⁸.

* Definierte Präparate wurden uns freundlicherweise von der Lonza AG, Fribourg, zur Verfügung gestellt.

² R. SIGNER und H. ARM, *Chemiker-Zig.* 95 (1971) 519. T. TANIMARA, J. J. PRISANO, Y. ITO und R. L. BOWMAN, *Science* 169 (1970) 54.

³ R. SIGNER und P. V. TAVEL, *Advances Protein Chem.* 11 (1956) 237.

⁴ P. V. TAVEL, *Chimia* 23 (1969) 57.

⁵ J. N. BRÖNSTED, *Z. physik. Chem.* (Bodenstein-Band) 1931, 257; J. N. BRÖNSTED und E. WARNING, *ibid.* 155 (1931) 343; J. N. BRÖNSTED und P. COLMANT, *ibid.* 168 (1934) 381.

⁶ G. V. SCHULZ, *Z. physik. Chem. A* 179 (1937) 22; G. V. SCHULZ und E. NORDT, *J. prakt. Chem. N. F.* 155 (1940) 115.

⁷ P. V. TAVEL und W. BOLLIGER, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 278.

⁸ P. V. TAVEL und V. BIERI, *Makromol. Chem.* 149 (1971) 63.

Phasenpaar die Mischung Aceton (70%) als Polymerlöser, *n*-Hexan (22%) und Wasser (8%) ermittelt. Dieses System vermag 1 bis 2% der Ester zu lösen. In diesem System bei 20°C nahezu kritischen Phasenpaar geht der Methyl-ester fast vollständig in die untere, polare Phase, der Äthylester in die weniger polare, obere Phase.

Die Verteilung der Ester ist so einseitig, daß ihr Gemisch im Schütteltrichter in einem Schritt getrennt werden kann (Abb. 2). Dieses verteilt sich als Ganzes gleich auf beide Phasen ($K=1$). Setzt man aber wieder die beiden Phasen einzeln mit frischen Gegenphasen ins Gleichgewicht, so zeigt das Paar mit der 1. oberen Phase einen Koeffizienten von 40, dasjenige der 1. untern Phase einen solchen von 0,1. Wiederholt man die Verteilung nochmals, so ändert die Verteilung nicht mehr wesentlich. Die oberen Phasen enthalten die eine, die untern die andere Komponente. Diese lassen sich als Äthylester bzw. Methyl-ester mittels Dünnschichtchromatographie identifizieren.

Um die Ester nach Molekulargewicht oder Kopolymere nach ihrem Gehalt an Estergruppen zu fraktionieren, ist es erwünscht, sie gleichmäßiger auf beide Phasen zu verteilen oder sie sogar ganz in die andere Phase überzuführen. Bei Zusatz von weniger als 1% Benzol tritt der Methyl-ester vollständig in die weniger polare Oberphase über, während der Äthylester mit weniger als 1,5% Eisessig in die polare Unterphase wechselt (Abb. 3). Benzol und Eisessig sind Lösungsmittel für die Ester und gehen in die unpolare Hexanphase bzw. in die polare wäßrige Phase, wo sie die Löslichkeit der Ester erhöhen und so das Verteilungsgleichgewicht verschieben. Benzol und Eisessig kompensieren sich in ihrer Wirkung. Das Kopolymere, der Methyl-Äthylester (1:1), zeigt ein Verhalten, das zwischen demjenigen der beiden reinen Ester liegt.

Die Verteilung ist in allen Fällen um so extremer, je höher die Molekulargewichte sind (Abb. 3). Dies ent-

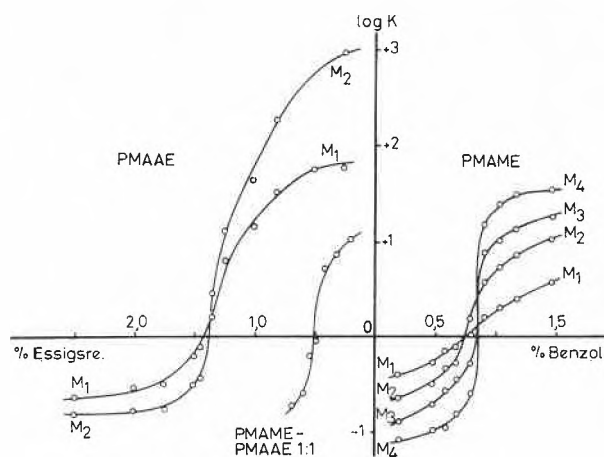


Abb. 3. Logarithmus der Verteilungskoeffizienten K von Polymethacrylsäuremethylester (PMAME) und -äthylester (PMAAE) und eines Mischesters 1:1 im Phasenpaar Aceton, *n*-Hexan, Wasser in Abhängigkeit von Benzol- und Essigsäurezusätzen. M_1 bis M_4 zunehmende mittlere Molekulargewichte 55 000 bis 600 000⁸

spricht der Voraussage nach BRÖNSTED, doch besteht die Linearität zwischen $\log K$ und M nur in einem kleinen Bereich um $K=1$. Die Benzol- und Eisessig-Konzentrationen, bei welchen gleiche Verteilung auf die Phasen ($K=1$) vorliegt, ist unabhängig vom Molekulargewicht.

Die Trennung der Ester nach Molekulargewicht durch Verteilung in diesen Phasenpaaren ist nicht leicht, weil deutliche Unterschiede in den Verteilungskoeffizienten mit dem Molekulargewicht nur bei ziemlich einseitiger Verteilung vorliegen, die für eine Gegenstromverteilung weniger geeignet ist. Dagegen erscheint eine Fraktionierung nach chemischer Zusammensetzung möglich, indem man die Phase mit dem Polymergemisch sukzessive mit einer Gegenphase extrahiert, deren Gehalt an Benzol oder Eisessig allmählich gesteigert wird. Eine Komponente nach der anderen wird so extrahiert. Es ist ein Vorteil, daß die Fraktionierungen nach Molekulargewicht und chemischer Zusammensetzung nicht bei denselben Bedingungen erfolgen und damit weitgehend unabhängig voneinander vorgenommen werden können.

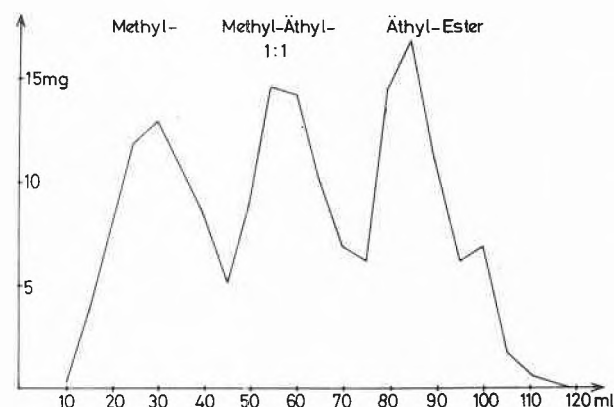


Abb. 4. Trennung von Polymethacrylsäuremethylester-, -äthyl- und -methyläthyl (1:1)-Ester in benzolhaltiger Oberphase durch Flüssig-Extraktion mit Unterphase, deren Essigsäuregehalt allmählich erhöht wurde. Abszisse: Elutionsvolumen

Abb. 4 zeigt einen Versuch der Trennung der beiden unipolymeren und des kopolymeren Esters. Aus einer benzolhaltigen Oberphase des Aceton-Hexan-Wasser-Systems, in der die drei Komponenten gelöst waren, wurden mit Unterphasen mit zunehmendem Essigsäuregehalt sukzessive alle drei Ester extrahiert. Trotz der keineswegs optimalen Versuchsbedingungen sind die drei Stoffe fast vollständig getrennt.

Damit zeichnet sich für die Fraktionierung hochmolekularer Stoffe mit flüssigen Phasenpaaren ein neues Verfahren ab: die Extraktion mit ändernder Phasenzusammensetzung. Während bisher bei der Gegenstromverteilung die Trennung mit Phasen konstanter Zusammensetzung durch eine hohe Zahl von Verteilungsschritten erzwungen wurde, ermöglicht die Variation der Phasenzusammensetzung, die Anzahl Schritte wesentlich zu verkleinern. Ein solches Verfahren setzt eine

genaue Kenntnis der Verteilungssysteme und der Verteilungskoeffizienten voraus.

Bei den Polymethacrylsäureestern war es relativ einfach, ein geeignetes Phasenpaar zu ermitteln, weil sie sich in Lösungsmitteln mittlerer Polarität lösen. Deshalb ließen sich polarere und weniger polare Lösungsmittel zur Scheidung in zwei Phasen finden. Es ist anzunehmen, daß das Aceton-Hexan-Wasser-System auch für andere acetonlösliche Polymere verwendet werden kann. Für Polymere wie Polyäthylen, die sich nur in unpolaren Lösungsmitteln lösen, dürfte es wesentlich schwieriger sein, Zweiphasensysteme zu ermitteln.

6. Phasenpaare zur Verteilung von Proteinen

Organische Lösungsmittel, wie Phenol, Harnstofflösung, welche Proteine lösen, denaturieren diese meistens. Zu deren Verteilung sind Mehrkomponentensysteme mit hohem Wassergehalt erforderlich.

CRAIG und seine Mitarbeiter haben Serumalbumin⁹, Ribonuklease und Lysozym¹⁰ in unkritischen Phasenpaaren aus 2-Butanol, Wasser und Puffer bzw. aus Athanol, Ammoniumsulfat und Wasser multiplikativ verteilt. Ferner gelang es ihnen, das Gemisch der α - und β -Ketten des Hämoglobins im System 2-Butanol-0,5-M-Essigsäure und 10% Dichloressigsäure im Volumverhältnis 9:10:1 zu zerlegen¹¹. Ähnliche Phasenpaare hatten sie zuvor für die Fraktionierung von Peptiden benützt.

Die meisten Serumproteine lassen sich bei +1°C in fast kritischen Phasenpaaren von Diäthylenglykoldiäthyläther (Diäthylcarbitol), Wasser und Phosphaten, Glycerophosphaten oder Magnesiumsulfat differenziert verteilen¹². Diese Systeme enthalten mehr als 70% Wasser. Sie sind erstmals von PORTER für die Verteilungs-chromatographie von γ -Globulinen und andern Proteinen verwendet worden¹³. Das Verteilungsgleichgewicht der Proteine in diesen Phasen hängt wesentlich von deren Gehalt an speziellen Kationen und Anionen ab. Diese verschieben die Verteilungskoeffizienten aller Serumproteine in gleichem Sinn. Mit Magnesiumsulfat liegt das Verteilungsgleichgewicht mehr zugunsten der wäßrigen Phase, mit Ammoniumphosphaten zugunsten der organischen Phase. Durch geeignete Wahl der Salze läßt sich eine für die Gegenstromverteilung günstige Gleichgewichtslage einstellen.

Das Resultat einer multiplikativen Verteilung von Humanserum auf 80 Fraktionen ist in der Tabelle 1 zusammengestellt. Mit Disc- und Immunoelktrophorese wurde auf 12 Proteine geprüft und deren Verteilung in der Fraktionenreihe bestimmt. Die höchstmolekularen befinden sich wie erwartet an den Enden der Reihe. Am Anfang sind diejenigen, die sich in der unteren wäßrigen Phase anreichern, in den letzten Fraktionen diejenigen, die sich in der oberen organischen Phase konzentrieren. Die Verteilung geht weder genau parallel mit dem Kohlenhydratgehalt noch mit der elektrophoretischen Beweglichkeit oder den isoelektrischen Punkten der Pro-

Tabelle 1. Multiplikative Verteilung von Serumproteinen im Phasenpaar Diäthylcarbitol, Natriumglycerophosphat und Wasser. Die Fraktionen wurden auf die 12 Serumproteine untersucht

	Fraktion Nr.	MG · 10 ⁻³	Kohlenhydratgehalt %	Elektrophoretische Beweglichkeit	Verteilungskoeffizient
Haptoglobin	1-25	100	19,3	4,5	$K \ll 1$
α_1 -Antitrypsin	25-35	45	12,4	5,4	
Transferrin	26-51	45	5,9	3,1	$K < 1$
Albumin	26-53	69	0,1	5,92	
Präalbumin	39-44	61	0,5	7,6	$K = 1$
Hämopexin	49-61	80	22,6	3,1	
Caeruloplasmin	55-71	160	8,0	4,6	
Komplement	58-79	—	3,3	—	$K > 1$
α_2 -Makroglobulin	61-79	820	8,4	4,2	
γ G-Immunglobulin	65-79	160	2,9	1,2	$K \gg 1$
γ A-Immunglobulin	71-79	110-180	7,6	2,1	
γ M-Immunglobulin	75-79	1000	11,8	2,1	

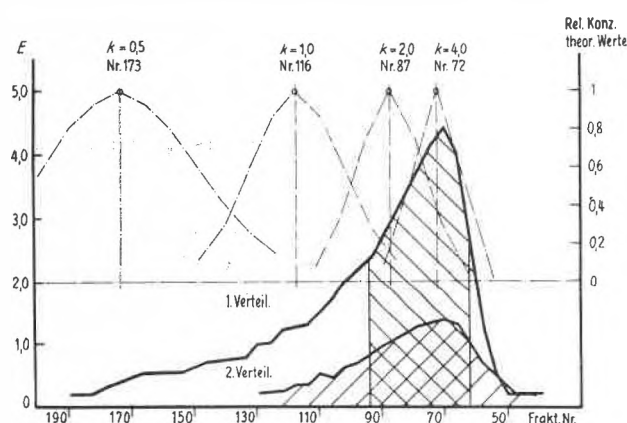


Abb. 5. Wiederholte Verteilung von Colostrum- γ -Globulin im Phasenpaar Diäthylcarbitol, Magnesiumsulfat, Natriumglycerophosphat, Wasser bei 1,5°C, pH 8,4. 1. Verteilung 196 Transfers von 1,4 g γ -Globulin. 2. Verteilung: Die Hälfte des Materials der Fraktionen 62 bis 92 aus 1. Verteilung unter gleichen Versuchsbedingungen. — — — berechnete Verteilungskurven für Komponenten mit $K = 0,5; 1; 2; 4$ bei denselben Versuchsbedingungen nach¹⁴

teine. Offenbar werden die Verteilungskoeffizienten von mehreren Faktoren bestimmt.

Die Immunglobuline zeigen im System Diäthylcarbitol-Magnesiumsulfat-Na-Glycerophosphat-Wasser ein sehr breites Verteilungsspektrum¹⁴ (Abb. 5). R. R. PORTER¹³ war es gelungen, Antikörper mittels Verteilungs-chromatographie in einem ähnlichen Phasenpaar zu konzentrieren. Mit einem Colostrum- γ -Globulin einer gegen Salmonellen immunisierten Kuh haben wir geprüft, ob Antikörper sich in gewissen Fraktionen an-

⁹ W. HAUSMANN und L. C. CRAIG, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2703.

¹⁰ T. P. KING und L. C. CRAIG, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 3366.

¹¹ R. J. HILL, W. KONIGSBERG, G. GUIDOTTI und L. C. CRAIG, *J. Biol. Chem.* 237 (1962) 1549.

¹² P. V. TAVEL, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 520; *ibid.* 45 (1962) 1576.

¹³ A. J. M. MARTIN und R. R. PORTER, *Biochem. J.* 49 (1951) 215; R. R. PORTER, *ibid.* 53 (1953) 320.

reichern. Wie aber aus Abb. 6 ersichtlich ist, verteilt sich die Antikörperaktivität auf alle Fraktionen ziemlich gleichmäßig. Daraus ist zu schließen, daß entweder das Auflösungsvermögen der Methode nicht ausreichte oder der Antikörper verschiedene Verteilungskoeffizienten und keine einheitliche chemische Struktur besitzt.

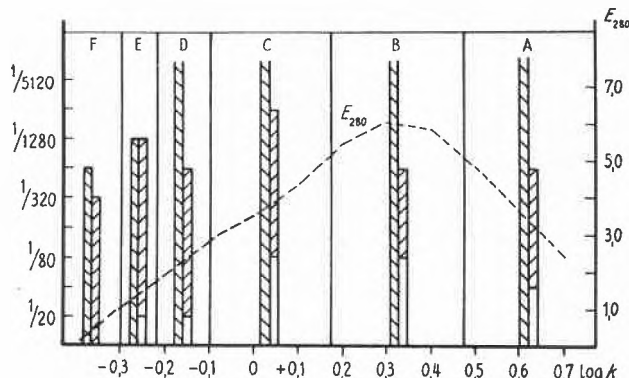


Abb. 6. Antikörpertiter der Fraktionsgruppen A bis F der 1. Verteilung des Colostrum- γ -Globulins (Abb. 5)

▨ Coombs-Test
▧ Agglutinationstest
--- Extinktionswerte E_{280} als Konzentrationsangabe in Funktion des $\log K$ nach ¹⁴

Ein Beispiel, wie die Reinheit von Proteinpräparaten mit Gegenstromextraktion geprüft werden kann, ist in dieser Zeitschrift anderswo⁴ am Beispiel von Albumin beschrieben worden.

7. Verteilung von Zellen und Zellfragmenten in flüssigen Phasenpaaren

In letzter Zeit haben flüssige Phasenpaare von ALBERTSON für die Fraktionierung von Zellen, Viren und Zellfragmenten eine vielseitige Anwendung gefunden¹⁵. Sie bestehen aus den Lösungen zweier unverträglicher Polymerer, wie sie Tabelle 2 auführt. Lösungen von 1 bis 5% dieser Polymeren sind gegenseitig unmischbar. Je höher das Molekulargewicht, um so geringer ist der Polymergehalt, der das Lösungsgemisch in zwei Phasen zu scheiden vermag. Diese Systeme weisen einen hohen Wassergehalt von 90 bis 95% auf. Ohne das Phasengleichgewicht zu verschieben, können pH und Ionenstärke in weiten Grenzen variiert werden, so daß zur Fraktionierung von Zellen und Organellen isotonische und sehr schonende Bedingungen eingehalten werden können. Proteine und andere Biopolymere lassen sich gut verteilen, wenn auch die Verteilungskoeffizienten

nicht sehr differenziert sind. Wenn ihr Molekulargewicht ähnlich demjenigen der Phasenpolymeren ist, so ist ihre Isolierung aus den Phasen nicht immer einfach. Man verwendet hierzu Ionenaustauschchromatographie oder Elektrophorese. Zellen, Viren und Zellfragmente dagegen lassen sich leicht abzentrifugieren.

Das Verteilungsgleichgewicht in diesen Phasenpaaren wird meist durch unbekannte Nebenzusammenwirkungen zwischen den Phasenpolymeren und den verteilten Komponenten bestimmt. Bei übermolekularen größeren Partikeln hängt der Verteilungskoeffizient von ihren Oberflächeneigenschaften ab. Ähnlich wie bei der Verteilung von Proteinen in den Diäthylcarbitolsystemen beeinflusst die Ionenstärke und die Art der Ionen das Verteilungsgleichgewicht. Abb. 7 zeigt die Verteilung von Nukleinsäuren in Dextran-Polyäthylenglykol-Systemen mit verschiedenen Salzen und Abb. 8 bei verschiedenen pH-Werten nach ALBERTSON¹⁶. Hochmolekulare Kalbs-thymus-DNS verteilt sich mit Natriumphosphat-Puffer (0,01 M) allein einseitig zugunsten der oberen Polyäthylenglykolphase mit einem Verteilungskoeffizienten von über 10. Zugabe von Alkalichloriden senken den Verteilungskoeffizienten. Die Kationen wirken in der Folge $K^+ > Rb^+ > Cs^+ > Na^+ > \frac{1}{2}Mg^{++} > NH_4^+ > Li^+$ und entsprechend ihrer Konzentration. Aus Abb. 8 ist ersichtlich, daß bei geeigneter Wahl des pH und des Verhältnisses von primären zu sekundärem Phosphat die verschiedenen Nukleinsäuren sich nicht in den gleichen Phasen anreichern und leicht getrennt werden können.

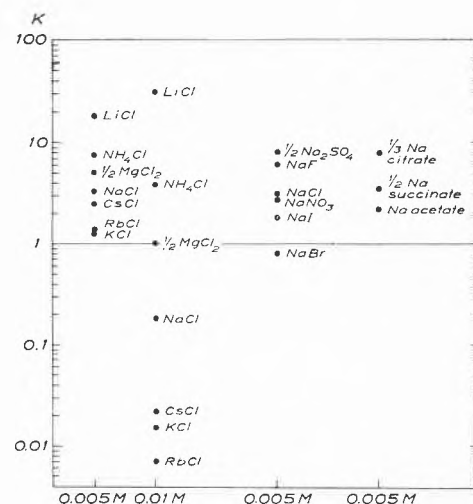


Abb. 7. Verschiebung des Verteilungskoeffizienten K von DNS in Dextran-Polyäthylenglykol mit 0,005 M NaH_2PO_4 und 0,005 Na_2HPO_4 bei Zugabe verschiedener Elektrolyte in Konzentrationen von 0,005 M und 0,01 M nach ¹⁶

Tabelle 2. Gegenseitig nicht-mischbare Polymere für 2phasige Systeme nach ALBERTSON¹⁵

Polypropylenglykol	Hydroxipropyl-dextran
Polyäthylenglykol	Dextran
Polyvinylalkohol	Carboximethyl-dextran
Methylcellulose	Dextransulfat

Bei Zellen, Viren, Organellen und Membranen ist die Verteilung entsprechend dem sehr großen «Molekulargewicht» ganz einseitig. Sie läßt sich auch durch Elektrolytzusatz zugunsten der einen oder andern Phase einstellen. Die suspendierten Partikel verteilen sich aber oft nicht gleichmäßig in einer Phase, sondern rei-

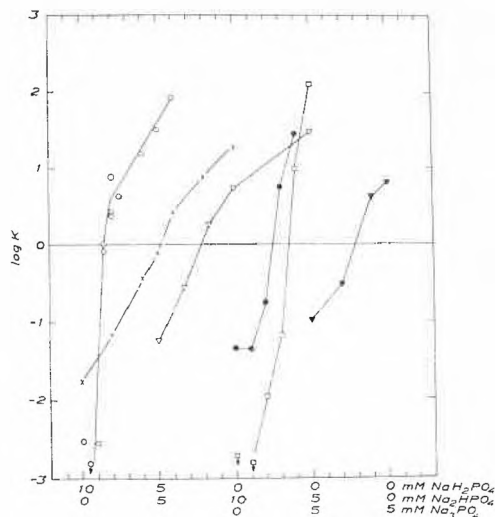


Abb. 8. Verteilung verschiedener Nukleinsäuren bei verschiedenen pH im Phasenpaar Dextran-Polyäthylenglykol nach 16

- Desoxiribonukleinsäure
- × Denaturierte Desoxiribonukleinsäure
- △ Poly-U
- Poly-C
- Poly-A
- ▽ Poly-I

chern sich in der Phasengrenzfläche an. Mit Hilfe der Brönstedtschen Vorstellungen konnte ALBERTSON¹⁷ zeigen, daß die energetisch stabilste Lage eines großen Teilchens in der Grenzfläche liegen kann. Hiezu muß das Gleichgewicht nicht nur der Wechselwirkungskräfte zwischen Teilchenoberfläche und den Phasen berücksichtigt werden, sondern auch diejenigen zwischen den Phasen. Je nach der Intensität dieser Nebervalenzkräfte liegt das Verteilungsgleichgewicht zugunsten der Dispersion in der einen oder andern Phase oder aber einer Adsorption in der Grenzfläche. ALBERTSON hat ein Gerät konstruiert, um multiplikative Verteilungen von Gemischen vorzunehmen, wenn einzelne Komponenten sich in der Grenzfläche anreichern¹⁸.

Bemerkenswert ist die differenzierte Verteilung verschiedener Mikroorganismen. Abb. 9¹⁹ zeigt die multiplikative Zerlegung einer künstlichen Mischung von *Saccharomyces*, verschiedenen *E. coli*-Stämmen und von *Chlorella* in Dextran-Polyäthylenglykol, zum Teil mit einem Natriumchlorid-Gradienten von 0,0 bis 0,2 M. Die Methode ist fähig, verschiedene Mutanten zu unterscheiden und zu trennen.

Die roten Blutkörperchen (Erythrocyten) entstehen aus Reticulocyten und haben eine mittlere Lebensdauer von etwa 55 Tagen, nachdem sie in die Blutbahn gelangt sind. In dieser Zeitspanne bilden sie kein neues Protein, und ihre enzymatische Aktivität sinkt nur wenig ab. Dagegen schrumpfen die anfangs prallen Zellen allmählich, bis sie ganz zerfallen. WALTER und SELBY²⁰ konnten nun durch multiplikative Verteilung in 5% Dextran (MG 500000) und 4% Polyäthylenglykol die Zellen nach dem Alter fraktionieren. Um das Alter der

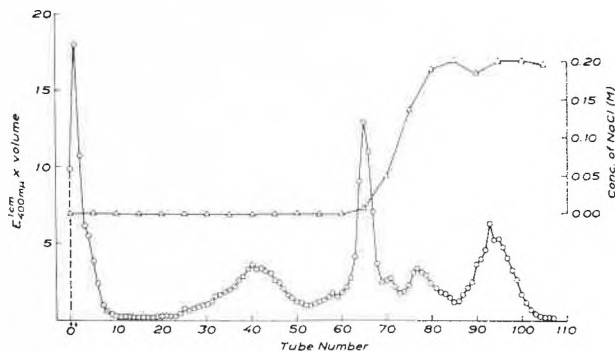


Abb. 9. Multiplikative Verteilung eines künstlichen Bakterien-gemisches im Phasenpaar Dextran-Polyäthylenglykol über 109 Transfers, ab Fraktion 60 mit zunehmender NaCl-Konzentration. Abszisse: Fraktionsnummer. Ordinate: links Extinktion $E_{400 \text{ nm}} \times \text{Vol.}$, rechts NaCl-Konzentration. Die Maxima von links nach rechts: *Saccharomyces Carlsbergensis* S 16/*E. coli* K 12. W. 1177/*E. coli* K 12. 58 (H fr)/*Chlorella pyrenoidosa* 2 Gipfel/*E. coli* ML 3081. Nach ¹⁹

Zellen zu bestimmen, wurden die Ratten zu einem bestimmten Zeitpunkt mit radioaktivem ⁵⁹Fe einmalig markiert. Die Aktivität erschien bei den frisch markierten Tieren in den 1. Fraktionen mit den Reticulocyten, um nach zwei Tagen ihr Maximum in den Erythrocyten der höchsten Fraktionsnummern zu haben. Im Laufe von etwa 50 Tagen verschob sich das Aktivitätsmaximum wieder nach den ersten Fraktionen, wie in Abb. 10 dargestellt ist. Die Autoren konnten weiter zei-

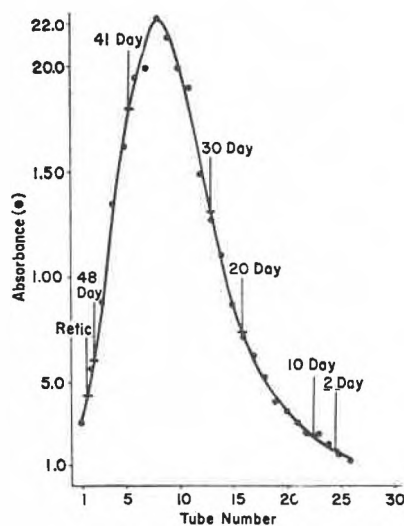


Abb. 10. Zusammenstellung der multiplikativen Verteilung von ⁵⁹Fe-markierten Erythrocyten nach Alter. Abszisse: Fraktionsnummer. Ordinate: Absorption. Die Tagesangaben zeigen die Lage der Aktivitätsmaxima nach der Markierung mit ⁵⁹Fe. Nach ²⁰

¹⁴ P.V. TAVEL, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 1526.

¹⁵ P. Å. ALBERTSON, *Advances Protein Chem.* 24 (1970) 309.

¹⁶ P. Å. ALBERTSON, *Biochim. Biophys. Acta* 103 (1965) 1.

¹⁷ P. Å. ALBERTSON, *Partition of Cell Particles and Macromolecules*, Wiley, New York, Almquist & Wiksell, Stockholm 1960.

¹⁸ P. Å. ALBERTSON, *Anal. Biochem.* 11 (1965) 121.

¹⁹ P. Å. ALBERTSON und G. D. BAIRD, *Exper. Cell. Res.* 28 (1962) 296.

²⁰ H. WALTER und F. W. SELBY, *Biochim. Biophys. Acta* 112 (1966) 146.

gen, daß der Verteilungskoeffizient parallel zur elektrophoretischen Beweglichkeit geht.

In einer weiteren Anwendung der Zweiphasensysteme konnte PHILIPSON²¹ mit ³²P markierten Poliovirus, der Antikörper gebunden hatte, von solchem ohne Antikörper trennen und die beiden Viren anhand ihrer verschiedenen Infektivität unterscheiden.

8. Zusammenfassung

Die Fraktionierung makromolekularer Stoffgemische mit flüssigen Phasenpaaren bietet wertvolle Möglichkeiten und besondere Vorzüge. Die Trennschärfe nimmt mit dem Molekulargewicht der zu trennenden Komponenten zu. Dies ist bemerkenswert, da bei andern Verfahren in der Regel das Gegenteil zutrifft. Es ist aber schwierig, geeignete Phasenpaare zu finden. Sie müssen empirisch gesucht werden. Doch ist eine Methode bekannt, wie sie rationell ermittelt werden können. Am besten eignen sich nahezu kritische Phasenpaare aus mindestens drei Komponenten, wobei die Hauptkomponente ein Lösungsmittel für das Gemisch sein muß und in der Regel zu mehr als 70% im System enthalten sein soll. Mit weiteren zusätzlichen Komponenten lassen sich die Vertei-

lungskoeffizienten auf Werte einstellen, die für die Trennungen günstig sind. Ein erprobtes Phasenpaar dürfte sich auch für andere Verbindungstypen eignen, wenn sie sich in der Hauptkomponente des Lösungssystems lösen. Es wird schwierig, Phasenpaare zu finden, wenn das zu trennende Gemisch ausgesprochen unpolar (z. B. Polyäthylene) oder stark polar (Polyelektrolyte) ist. Synthetische Polymere lassen sich nicht nur nach dem Molekulargewicht, sondern auch im Falle von Kopolymeren nach ihrer chemischen Zusammensetzung fraktionieren.

Phasenpaare, die mit zwei unverträglichen Polymeren hergestellt sind, eignen sich ausgezeichnet für die Fraktionierung von Zellen, Zellfragmenten und hochmolekularen Nukleinsäuren. Die Differenzierung ist außerordentlich scharf und erfolgt nach geringfügigen Strukturunterschieden der Teilchenoberfläche. Es scheint nicht ausgeschlossen, daß ähnliche Verteilungseffekte in biochemischen Systemen und Prozessen eine wesentliche Rolle spielen könnten.

²¹ L. PHILIPSON, J. KILLANDER und P. Å. ALBERTSON, *Virology* 28 (1966) 22.

Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen. Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen)

Heptafulven und Sesquifulvalen^{*1}

Summary

A synthesis of heptafulvene (4) and sesquifulvalene (6) is reported: Acetoxy-tropylium-fluoroborate (2) reacts easily with methyl-lithium and sodium-cyclopentadienide to give the acetoxymethyl-cycloheptatrienes (3) and the acetoxy-cyclopentadienylcycloheptatrienes (5) respectively. Gas-phase pyrolysis of (3) and (5) affords in remarkably good yields heptafulvene (4) and sesquifulvalene (6), which are isolated in crystalline form at low temperatures. Spectroscopic evidence of the title compounds is presented.

Einleitung

Heptafulven und Sesquifulvalen sind als einfache Vertreter nichtbenzoider zyklisch konjugierter Siebenringssysteme von beträchtlichem theoretischem Interesse. Versuche verschiedener Arbeitsgruppen^{2,3} ließen bisher vermuten, daß beide Grundkörper nur in großer Verdünnung bei tiefen Temperaturen existenzfähig seien; eine Isolierung und eingehende spektroskopische Charakterisierung von (4)⁴ und (6)⁵ stand demnach noch aus.

Nach einem einfachen von H. SCHALTEGGER und M. NEUENSCHWANDER entwickelten⁶ und später erheblich erweiterten Verfahren⁷ lassen sich Fulven und zahlreiche

6-Alkyl-, 6-Vinyl- und 6-Äthynyl-derivate durch Umsetzung von Acetoxychlormethanen mit Natriumcyclo-

^{*} Eingegangen am 3. März 1972.

¹ Fulvensynthesen, 6. Mitteilung. 5. Mitteilung: M. NEUENSCHWANDER, W. K. SCHENK und R. KYBURZ, *Chimia* 25 (1971) 361.

² Heptafulven: vgl. a) W. VON E. DOERING und D. W. WILEY, *Tetrahedron* 11 (1960) 183; b) D. S. MATTESON, J. J. DRYSDALE und W. H. SHARKEY, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 2853; c) C. JUTZ, *Chem. Ber.* 97 (1964) 2050.

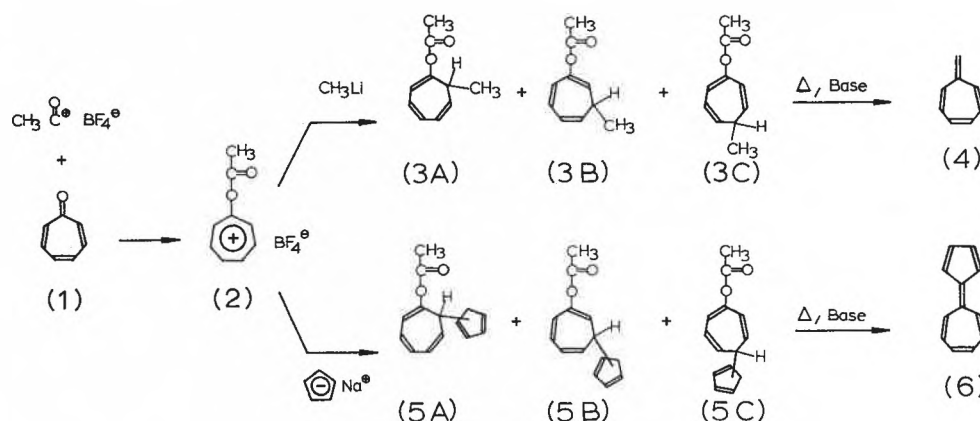
³ Sesquifulvalen: vgl. a) H. PRINZBACH und W. ROSSWOG, *Angew. Chem.* 73 (1961) 543; b) H. PRINZBACH und W. ROSSWOG, *Tetrahedron Letters* 1963, 1217; c) H. PRINZBACH, *Angew. Chem.* 76 (1964) 235; d) H. PRINZBACH und H. KNÖFEL, *Angew. Chem.* 81 (1969) 900.

⁴ Die von W. VON E. DOERING^{2a} an verdünnten Heptafulven-Lösungen gemessenen UV- und IR-Spektren stimmen mit unseren Ergebnissen qualitativ gut überein. Allerdings fehlen einige IR-Banden schwacher und mittlerer Intensität^{2a} im Spektrum unseres durch Kugelrohrdestillation gereinigten Produkts.

⁵ Die von H. PRINZBACH^{3b,d} an verdünnten Sesquifulvalen-Lösungen bestimmte intensive UV-Bande ($\lambda_{\max} = 391$ nm in Isooctan) deckt sich mit unsern Messungen.

⁶ H. SCHALTEGGER, M. NEUENSCHWANDER und D. MEUCHE, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 955; H. SCHALTEGGER, H. BRÄNDLI und M. NEUENSCHWANDER, *Chimia* 20 (1966) 246.

⁷ M. NEUENSCHWANDER, R. KYBURZ und R. ISELI, *Chimia* 24 (1970) 342; R. KYBURZ, H. SCHALTEGGER und M. NEUENSCHWANDER, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 1037.



pentadienid unter schonenden Bedingungen darstellen. Die Synthese kann aber in dieser Form nicht auf Siebenringssysteme ausgedehnt werden, da das sich in Gegenwart von Lewis-Säuren einstellende Gleichgewicht zwischen Tropon (1) und Acetylchlorid einerseits und Acetoxy-tropyliumchlorid andererseits völlig auf der Seite der Edukte liegt. Dagegen führt eine einfache Modifizierung der Methode zum Erfolg: Durch Umsetzung von Tropon (1) mit dem elektrophilen Acetylfluoroborat⁸ bei -70° gewinnt man nach einfacher Aufarbeitung Acetoxy-tropylium-fluoroborat (2) mit 60% Ausbeute. Die anschließende Reaktion mit Methyl-lithium bzw. Natrium-cyclopentadienid führt mit 50% bzw. 80% Ausbeute zu den Acetoxy-methylcycloheptatrienen (3) bzw. zu den Acetoxy-cyclopentadienyl-cycloheptatrienen (5)⁹.

Synthese von Heptafulven (4) und Sesquifulvalen (6)

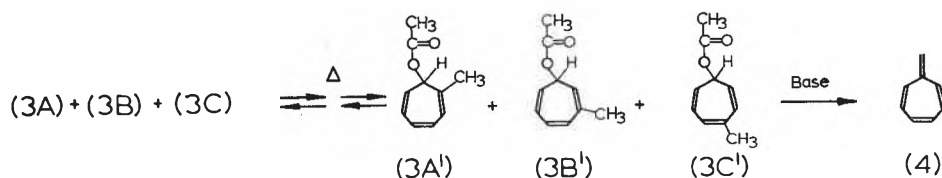
Die spektroskopisch nachweisbare Tatsache, daß die Acetoxygruppe aller isolierten Acetoxy-alkyl-cycloheptatriene (3A,B,C) bzw. 5A,B,C) an einer C=C-Doppelbindung sitzt, läßt im Hinblick auf eine schonende Eliminierung von Essigsäure Schwierigkeiten erwarten. Tatsächlich führt die Anwendung zahlreicher Basen wie Triäthylamin, NaH, NaNH₂, K-*t*-butylat im Temperaturbereich zwischen -70 und $+20^{\circ}$ nicht zum Erfolg. Deshalb drängt sich der Versuch auf, durch thermische Behandlung der Acetoxy-alkyl-cycloheptatriene (3) und (5) über eine Reihe von sigmatropen [1,5]-H-Verschiebungen ein Gleichgewicht mit den leicht eliminierbaren Acetoxy-alkyl-cycloheptatrienen A', B', C' zu erzwingen.

In der Tat erhält man durch Gasphasenpyrolyse der Acetoxy-methylcycloheptatriene (3A,B,C) bei 350° in Gegenwart von Basen und anschließendes Abschrecken des Pyrolysats auf -70° Heptafulven (4), das nach schonender Aufarbeitung (Tiefemperatur-Chromatographie, Kugelrohrdestillation bzw. Tiefemperaturkristallisation) in reiner Form und mit 30 bis 40% Ausbeute¹⁰ anfällt. In analoger Weise gewinnt man aus den Acetoxy-cyclopentadienyl-cycloheptatrienen (5A,B,C) Sesquifulvalen (6) mit 80 bis 90% Ausbeute.

Eigenschaften von Heptafulven (4)

Heptafulven (4) kann bei -70° in Form von tiefroten Kristallen isoliert werden, die beim Auftauen zunächst zu einer leichtbeweglichen tiefroten Flüssigkeit schmelzen, wobei bei 20° innerhalb weniger Minuten ein farbloses Harz entsteht. Trotz der großen Instabilität läßt sich (4) – in Analogie zum isomeren 6-Vinylfulven – bei Zugabe verdünnter Lösungen zu vorgelegtem siedendem Wasser destillieren. Die Verbindung geht sehr leicht Cycloadditionen ein: Wie bereits W. von E. DOERING^{2a} festgestellt hat, erhält man mit Acetylendicarbonsäuredimethylester über ein farbloses 1:1-Addukt nach Oxydation Azulen-1,2-dicarbonsäuredimethylester.

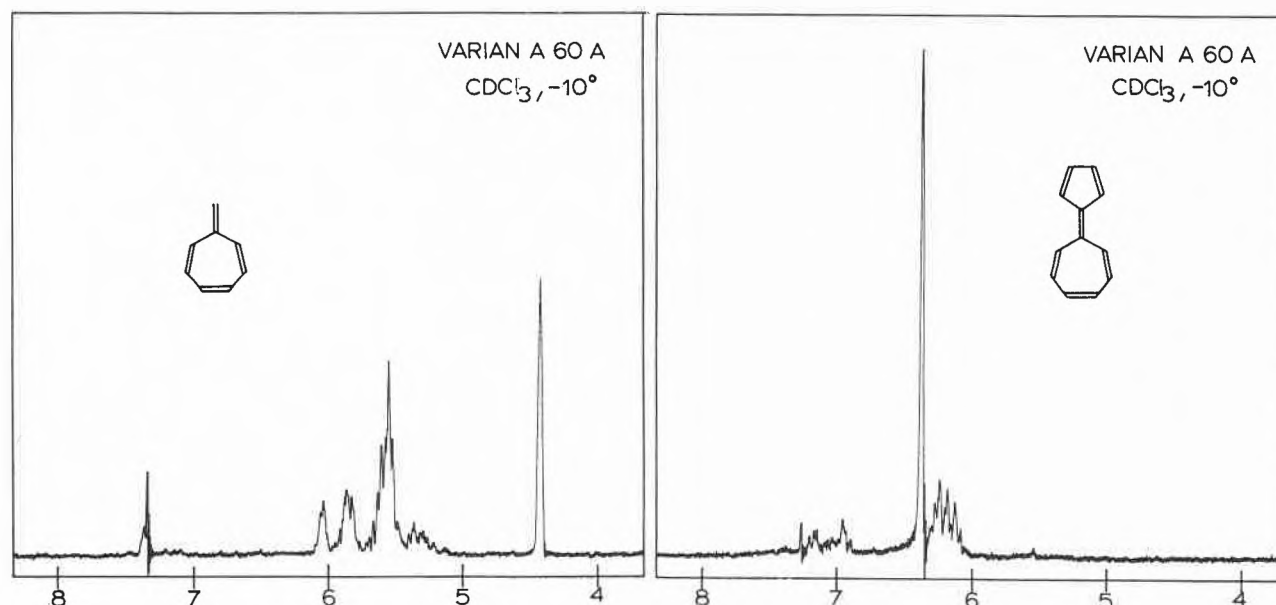
Die analytischen und spektroskopischen Befunde (vgl. Tabelle 1) bestätigen die Struktur der Verbindung: Das



⁸ F. SEEL, *Z. anorg. allg. Chem.* 250 (1943) 331; *ibid.* 252 (1944) 29.

⁹ M. NEUENSCHWANDER, W. K. SCHENK und R. KYBURZ, *Chimia* 25 (1971) 361.

¹⁰ Die Heptafulven-Ausbeuten wurden noch nicht optimiert.

Abb. 1. NMR-Spektren von Heptafulven (4) und Sesquifulvalen (6)¹¹Tabelle 1. Spektroskopische und analytische Daten von Heptafulven (4)⁴ und Sesquifulvalen (6)⁵

	Heptafulven (4)	Sesquifulvalen (6)
NMR ¹¹ (CDCl ₃ , -10°) δ (ppm)	6,2-5,1/M/6H 4,45/bS/2H	7,25-6,8/M/2H 6,5-6,0/M/8H, darin 6,35/S/4H
IR (CCl ₄ /CS ₂ , 20°) ν (cm ⁻¹)	3020 (m-s) 1583 (s) 853 (s)	1550 (Sch) 1012 (s) 1540 (m-s) 852 (m) 1440 (s) 810 (m-s)
intensive (s) und mittelstarke (m) Banden	830 (m) 741 (s) 530 (s)	1363 (s) 732 (s) 1261 (m) 618 (m) 1209 (m) 532 (m)
UV [n-Hexan (4) ¹² bzw. Cyclohexan (6), 20°]	209 380 Sch 244 423 254 460	380 Sch (23400) 393 (25200) 412 Sch (16900)
λ _{max} (ε)	266 498 Sch 279 546 286 596	Ausläufer bis 700 nm
MS (M ⁺ , Haupt- fragmente)	104 (M ⁺), 103, 102, 78, 77, 63, 52, 51, 50, 39	154 (M ⁺), 153, 152, 139, 128, 127, 126, 115, 102, 89, 77, 76, 75, 64, 63, 51, 50, 39
Elementaranalyse ¹³		
Berechnet	C 92,26% H 7,74%	C 93,46% H 6,53%
Gefunden	C 92,42% H 7,93%	C 93,24% H 6,75%

NMR-Spektrum¹¹ (Abb.1) enthält im Bereich von 6,2 bis 5,1 ppm ein komplexes Multiplett der Siebenringprotonen, während das Signal der exozyklischen Methylengruppe (4,45 ppm) im Vergleich zu Fulven (5,78 ppm in CCl₄) deutlich nach hohem Feld verschoben liegt. – Das IR-Spektrum⁴ ist auffallend linienarm. Es enthält eine recht intensive Bande im Bereich der =C–H-Streckschwingungen bei 3020 cm⁻¹ sowie im Bereich der C=C-Streckschwingungen bei 1583 cm⁻¹. Intensive Absorptionen liegen bei 853 bzw. 741 cm⁻¹ und dürften den

=C–H-Beugeschwingungen (aus der Ebene) der exozyklischen Methylengruppe bzw. der *cis*-konfigurierten Vinylprotonen des Rings zuzuordnen sein, während ein weiteres sehr intensives Signal bei 530 cm⁻¹ liegt. – Das UV-Spektrum¹² wird durch drei Absorptionsbereiche unterschiedlicher Intensität charakterisiert: auf eine intensive kurzwellige Bande bei 209 nm folgt ein Bereich mittlerer Intensität zwischen etwa 230 und 300 nm, der ebenso wie die schwache breite Bande mit Zentrum bei rund 410 nm auffallende Feinstruktur aufweist.

Eigenschaften von Sesquifulvalen (6)

Die Verbindung ist bei Raumtemperatur kristallin (dunkelrotbraune Blättchen) thermisch deutlich stabiler als Heptafulven (4), polymerisiert aber bei leichtem Erwärmen auf 30 bis 40° rasch. Immerhin sind verdünnte Lösungen bei 20° eine Stunde ohne wesentliche Zersetzung haltbar. Bei der katalytischen Hydrierung wird unter Aufnahme von 6 Moläquivalenten Wasserstoff Cyclopentyl-cycloheptan gebildet. Mit Überschuß Maleinsäureanhydrid entstehen Cycloaddukte, deren Strukturaufklärung Gegenstand weiterer Untersuchungen sein soll.

¹¹ Heptafulven: Lösung in säurefreiem CDCl₃ (D-Gehalt ≥ 99,5%). Im wiedergegebenen NMR-Spektrum (Abb.1) überlappt das Signal einer Verunreinigung mit demjenigen von Chloroform. – Sesquifulvalen: Lösung von reinem (6) in säurefreiem CDCl₃ (D-Gehalt ≥ 99,8%).

¹² Infolge der großen thermischen Instabilität der Verbindung sind die ε-Werte von Heptafulven (4) noch unzuverlässig. Die Intensitäten der intensivsten Banden der drei Absorptionsbereiche bei λ = 209, 279 und 400/423 nm verhalten sich wie 72 : 33 : 1.

¹³ Die Elementaranalysen verdanken wir Herrn Dr. KURT EDER, Laboratoire microchimique, Ecole de Chimie, Universität Genf.

Auch hier bestätigen Analyse und Massenspektrum die Summenformel. Das NMR-Spektrum (Abb. 1) enthält das Multiplett zweier Protonen bei 7,25 bis 6,8 ppm, die Signale der restlichen Siebenringprotonen bei 6,5 bis 6,0 ppm, während die vier H-Atome des Fünfrings infolge zufälliger magnetischer Äquivalenz ein Singulett bei 6,35 ppm erzeugen. – Im IR-Spektrum (Tabelle 1) sind in den für 6,6-disubstituierte Fulvene als charakteristisch angesehenen Bereichen Banden bei 1440 (s), 1363 (s) und 618 (m) cm^{-1} anzutreffen, während einzig die sonst sehr intensive «Fulvenbande» bei 770 bis 755 cm^{-1} entweder schwach (761 [w]) oder dann nach 732 cm^{-1} verschoben liegt. Im weiteren fällt auf, daß die im IR-Spektrum von Heptafulven intensiven Banden im Bereich von 900 bis 500 cm^{-1} auch im Spektrum Sesquifulvalen mit mittlerer bis starker Intensität vertreten sind. – Das UV-Spektrum von Sesquifulvalen (6) (Tabelle 1) unterscheidet sich in charakteristischer Weise von demjenigen von Heptafulven (4): es enthält eine intensive kurzwellige Bande mit Feinstruktur bei

393 nm^5 , deren Ausläufer¹⁴ sich bis gegen 700 nm erstreckt.

Die bisherigen spektroskopischen Befunde geben Hinweise darauf, daß die Beteiligung dipolarer mesomerer Grenzstrukturen am Grundzustand der beiden Siebenringsysteme nicht sehr ausgeprägt ist. Mit der weiteren Untersuchung der chemischen und spektroskopischen Eigenschaften von Heptafulven (4) und Sesquifulvalen (6) sind wir zur Zeit beschäftigt.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 233370) für die Unterstützung der Arbeit.

M. NEUENSCHWANDER und W. K. SCHENK
Institut für Organische Chemie der Universität Bern
Erlachstraße 9a
3000 Bern 9

¹⁴ In Analogie zu Fulvenspektren liegt die Vermutung nahe, daß das Absorptionsmaximum einer schwachen langwelligen Bande durch den nach kurzen Wellenlängen hin ansteigenden Ast der intensiven Bande überdeckt wird.

Vortragsreferate

Photographisches Kolloquium des ETH Zürich

20. Januar 1972

H. KIESS (Laboratories RCA Ltd., Zürich, Switzerland), *On the Discharge Mechanisms in Electrophotographic Materials, Especially in ZnO-Layers*

Usually measurements of decay curves are considered to be a means to get information about the physical processes involved in the dissipation of the surface charge. It is shown that this is only true if complementary measurements are made. Combining these with the measurements of the decay curves of Electrofax layers, the discharge mechanism is critically reconsidered. It is found that a simple model assuming an uniform bulk has to be refined, if it is to explain the whole set of experimental results.

The requirements on an electrophotographic material are not very restrictive in principle: it must be insulating in the dark so that it can be charged electrostatically, and it must be photoconducting so that the charge can be dissipated under illumination. In practice, however, the production of sensitive electrophotographic materials is a serious problem. If n is the number of photons required to produce a latent image or to dissipate the corresponding surface charge Q_s , then the sensitivity is inversely proportional to n . The ideal electrophotographic material is one in which each absorbed photon creates a mobile electron and hole, in which no recombination or deep trapping occurs and in which no mobile carriers except the photogenerated ones are found, assuming that the free surface and the back electrode form blocking contacts. The sensitivity is reduced in real materials from the ideal value for the following reasons:

- Not all the photons in the spectral region of interest are absorbed.
- Even if a photon is absorbed it may not contribute to the dissipation of a surface charge since it may either not generate free charge carriers or the carriers generated may be lost by recombination or trapping processes.

- The rate of incidence of photons must exceed the spontaneous discharge rate of the material in the dark.

In order to find the processes mentioned under b) and c) which limit the sensitivity, it would appear to be obvious that one should measure the decay of the surface voltage in the dark and under illumination. Deviations of the experimental curves from the anticipated ideal behaviour should then yield the desired information. However, this consideration is too naive since the discharge curve even of an ideal electrophotographic material may have a variety of shapes depending on the distribution of the charges which compensate the deposited charge on the free surface. If the compensating charge is a sheath charge at the back electrode a linear decay of the voltage with time is calculated; if it is a space charge of constant density only the square root of the voltage is a linear function of time. Hence the initial charge distribution must be known if one hopes to calculate the shape of the ideal curve to which the observed one is to be compared. Similarly risetime effects of the photocurrent may distort the ideal curve, even though no losses due to recombination or deep trapping occur. Therefore, the quantum efficiency, i. e. the amount of surface charge which is dissipated per absorbed photon, should be measured. In addition, in real electrophotographic materials space charge will form during illumination since normally only one of the charge carriers has a significant mobility the other one being immobile. In order to know whether this is actually true the increase of space charge must be determined during the discharge by light.

In summary, interpretations of decay curves of the surface voltage are only possible if the results of complementary measurements are taken into account. These measurements comprise determination of the quantum efficiency and of the space charge distribution in the material before and during the discharge by light. In practice these measurements are

difficult to make and sometimes the quantities can only be approximately determined¹.

Model investigations involving the whole set of the aforementioned measurements with ZnO single crystals and some sputtered ZnO layers show that the ideal decay curves are obtained by illumination with intrinsically absorbed light. Other sputtered ZnO layers, differently prepared, may show strong trapping of electrons which completely changes the shape of the discharge curve. The decay curves of Electrofax layers are more complicated. Most frequently an s-shaped curve is observed which we will discuss below.

On the sole basis of discharge curves two kinds of models have been put forward which fit the results sufficiently well. One such model² takes recombination and/or trapping into account and one gives an explanation on the basis of a tunnelling mechanism³. Neither of those models was substantiated by additional measurements. The following facts however are known⁴.

- 1) There is no space charge after having charged the layers.
- 2) Having reduced the surface voltage to half of its initial value by light ($h\nu < E_g$), the surface charge is unchanged and a space charge of constant density equal to the surface charge has formed.
- 3) If the surface voltage is reduced to smaller voltages than in 2, the surface charge is also reduced and the space charge density is approximately unchanged from or slightly smaller than in 2.
- 4) The quantum efficiency is constant in the voltage range in which the surface charge is unaffected and it is approximately 0.5 i.e. it is not affected by recombination losses or deep trapping.

Taking the results of 1, 2 and 4 into account the general system of equations governing the carrier transport can be simplified and the following solutions for the time dependence of the surface voltage are obtained ($V_s > V_{s0}/2$):

$$V_s = V_{s0} - \frac{1}{2} \frac{e g d^2}{\epsilon \epsilon_0} \cdot t,$$

when the electron concentration is small compared with the space charge density,

$$V_s = V_{s0} \times \exp \left(- \frac{1}{4} \frac{e \mu g}{\epsilon \epsilon_0} \cdot t^2 \right),$$

when the electron density is comparable to the space charge density. Here V_s is the surface voltage, g is the generation rate, d is the thickness of the layer, μ is the mobility, t is the time and the other symbols have their usual meaning.

The latter solution is in fact an s-shaped curve which is obtained without assuming losses by recombination or deep trapping. The mobility of the electrons is the only adjustable parameter and must be assumed to be of the order of $10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{V sec}}$. Since values of the drift mobility of electrons in Electrofax layers are unknown, a confirmation of this mechanism is still missing.

In the voltage range below $V_{s0}/2$ the discharge mechanism is not well understood especially if one considers the charge measurements listed under 3. Since the negative surface charge is lowered in this voltage range either holes must migrate to the surface to neutralize the negative charge there or electrons must be injected from the surface into the layer. Since both processes were not observed at higher voltages we expect them to occur even less at lower voltages since the electric fields are also reduced. Therefore they must be dropped as possible discharge mechanism on the basis of a simple theory. Recombination and trapping processes can also be excluded because they would hinder a neutralization of the surface charge. Most certainly the results at lower voltages show the limitations of a model which simply assumes a uniform bulk. Clearly more refined models⁵ have to be used which take the real structure of the Electrofax layers into account.

I would like to thank D.P. BORTFELD for valuable suggestions to improve this manuscript.

¹ R.B. COMIZZOLI, *Photogr. Sci. Eng.* 14 (1970) 210. H. KIESS, *Applied Optics*, Supplement 3 on *Electrophotography* 1969, 100.

² e.g. R. ARNETH and B. LORENZ, *Reprographie* 3 (1963) 199. K. HAUF-FE and R. STECHEMESSER, *Photogr. Sci. Engng.* 11 (1969) 145.

³ I.B. LEVINSON and I. Z. PLAVINA, *Sov. Physic. Doklady* 7 (1962) 313.

⁴ R.B. COMIZZOLI and H. KIESS, to be published in *Proceedings of the 3rd European Conference on Electrophotography*; H. KIESS, *J. Appl. Physics* 40 (1969) 4054.

⁵ P.J. WARTER, *Applied Optics*, Supplement 3 on *Electrophotography* 1969, 65; V. GAIDELIS and Z. POCIUS, Matulionis, to be published in the *Proceedings of the 3rd European Conference on Electrophotography*.

Summarized by the author

Praxis Technik Industrie

Der eigentliche Einzugsbereich der Chemie und der chemischen Industrie, Produkte und Apparatewesen, ist an der

Schweizer Mustermesse

nur in bescheidenem Umfange vertreten. Namentlich das chemische Apparatewesen sucht seine Kontakte an besonderen Fachmessen. Dennoch wollen wir mit den folgenden Abschnitten – wie es uns scheint: in geeigneter Form – auf die große schweizerische Veranstaltung hinweisen.

Leider mußten dadurch die Arbeiten im Rahmen des geplanten Schwerpunktthemas etwas eingeschränkt werden. Wir leisten aber mit den Ausführungen Professor Zollingers (Seite 179) und den verfahrenstechnischen Betrachtungen auf Seite 205 doch einen beachtlichen Beitrag zum Thema

Naturfasern.

Der Teil «Praxis Technik Industrie» der Mainnummer der *Chimia* (5/72) wird in der Hauptsache dem Gebiet der Hochpolymeren gewidmet sein.

Schweizer Mustermesse 1972

15. bis 25. April

Chemische Industrie und Mustermesse

Von M. Trottmann *

Nicht jede Marktform und jede Art von Veranstaltungen ist für den Handel mit allen Erzeugnissen und die Darstellung der Art und Leistung jedes Industriezweigs gleich gut geeignet. Die moderne Mustermesse hat sich gegen Ende des vorigen Jahrhunderts zuerst als neue Marktform für Porzellan, Keramik, Glaswaren und Spielzeug herausgebildet. Sie wurde also offenbar für diese Erzeugnisse als besonders angemessen empfunden. Haushaltartikel und Eisenwaren kamen als nächstes hinzu, erst später auch Textilien, und die Meinungsverschiedenheiten darüber, ob diese wirklich «messefähig» seien, hielten lange an. Einen eigentlichen Umbruch bedeutete es, als man in Basel bei der ersten Schweizer Mustermesse dazu überging, auch die technischen Industrien, wie die Maschinenindustrie und die Elektrotechnik, zur Messe einzuladen, um so eine umfassende Messeveranstaltung für alle Produktionszweige zu schaffen.

Auch eine Gruppe

Chemie und Pharmazie

bestand schon an der ersten Schweizer Mustermesse von 1917. Sie war von 42 Ausstellern besetzt, aber die Namen der großen Basler Unternehmen fehlten noch in der Liste. Bereits 1918 beteiligten sich indessen die Chemische Fabrik vorm. Sandoz mit Anilinfarben, die J. R. Geigy AG mit Anilinfarben und Extrakten und die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel mit Anilin- und Küpenfarben sowie mit chemisch-pharmazeutischen Produkten. Auch in den folgenden Jahren waren diese Firmen wieder dabei. In den zwanziger und dreißiger Jahren erfolgten verschiedentlich Unterbrüche in der Teilnahme bis zu einer neuen Serie von geschlossenen Beteiligungen der Basler Chemiefirmen während des Zweiten Weltkriegs und in den darauf folgenden Nachkriegsjahren. In diesen Jahren war auch

Hoffmann-La Roche mit von der Partie, die sich zuvor nur einmal, im Jahre 1920, beteiligt hatte.

Die Beteiligung der Chemie

Von einer eigentlichen Hinwendung der Basler chemischen Industrie zur Beteiligung an der Schweizer Mustermesse konnte demnach erst in den Jahren des Zweiten Weltkrieges die Rede sein, als unter der Leitung von Professor Brogle die Idee der nationalen Leistungsschau als einer Art jährlicher Landesausstellung sich durchzusetzen begann und im Hinblick auf einen künftigen Neubeginn der weiterhin gestörten Außenhandelsbeziehungen sich mehr und mehr auch alle großen Exportindustrien des Landes der Messe zuwandten.

Aus den letzten Kriegs- und ersten Nachkriegsjahren datieren auch des Schreibenden früheste Erinnerungen an die Beteiligungen der Großunternehmen der Basler chemischen Industrie. Es sind sehr fragmentarische Bilder von einem damals in großer Aufmachung präsentierten neuen Haarwuchsmittel neben einem von Besuchern umlagerten Stand, an dem Gratismuster eines Waschmittels abgegeben wurden, was zu einem derartigen Ansturm führte, daß das ganze originelle Verteilungssystem mit den von Studenten bedienten «Elefantenrüsseln» bald völlig zum Erliegen kam und durch eine viel prosaischere Verteilung durch ebenso studentische Securitaswächter abgelöst werden mußte. Weiter gehören zu diesen Erinnerungen an die damalige Präsenz der chemischen Industrie eine Zahnpasta als Produkt für einen breiten Massenkonsum, Schädlingsbekämpfungsmittel für die Landwirtschaft, ein Riesenmannequin mit eindrucksvoll herunterwallenden bunten Stoffbahnen als Hinweis auf die Farbenindustrie und irgendeine Ahnung von neuen Kunststoffen und von Klebstoffen, die u. a. im Holzbau Verwendung fanden. Endlich ein großer, die Halle 3 zentral beherrschender Stand mit einer Holzbogenkonstruktion, die offenbar unter Verwendung eben solcher neuer Klebstoffe entstanden waren, ein

* Dr. Martin Trottmann, Vizedirektor der Schweizer Mustermesse, CH-4021 Basel

Stand, der schließlich – o Jammer für den Messemann! – als Papageienkäfig im Zolli erschien, nachdem sich die chemische Industrie gegen die Mitte der fünfziger Jahre von der Mustermesse wieder zurückgezogen hatte. Anscheinend war man in den Werbeabteilungen und Unternehmensleitungen zur Auffassung gelangt, daß die damals übliche produktbezogene Publikumswerbung dem tatsächlichen Bild der chemischen Industrie und ihrer wirklichen Bedeutung nicht gerecht zu werden vermochte, wie dies deutlich genug die merkwürdigen Erinnerungsfetzen des Schreibenden heute noch erkennen lassen. Offenbar war aber die Zeit für eine völlig neue Präsenz der chemischen Industrie noch nicht reif, auch nicht in den Gedanken der Messeleute, die sich immer noch an der klassischen Idee der Messe als Produktenmusterschau orientierten.

Die Lücke

Das Fehlen der Basler Großchemie an der Basler Mustermesse wurde indessen in den darauffolgenden Jahren von den Besuchern und selbstverständlich auch von der Messeleitung immer schmerzlicher empfunden, bis im Sommer 1968 noch unter dem Siegel strengster Verschwiegenheit bekannt wurde, daß sich die J. R. Geigy AG in ganz neuer Form an der Schweizer Mustermesse 1969 erstmals wieder beteiligen werde. Das Erschrecken war groß, als in einer Basler Zeitung ein Bild von den geheimnisvollen Grabarbeiten im Rundhof der Hallen 10–21 erschien, ebenso groß aber auch die Erleichterung, als dazu in der Legende eine zwar glaubwürdige, aber doch ganz harmlose und vom wahren Ziel der Vorbereitungen ablenkende Erklärung zu lesen war.

Sie wird geschlossen

Dann kam der Tag, an dem die Presseleute als erste, als erste Außenstehende jedenfalls, sich zur Fahrt in die ge-

heimnisvolle «Geisterbahn» setzen durften. Mir ist von jener Fahrt nur der erste Satz aus dem verborgenen Lautsprecher in Erinnerung geblieben: «Immer mehr Menschen brauchen immer mehr Nahrung», der erste Satz von einer Reihe weiterer Sätze und Botschaften, eindrucklich und eindringlich mehrmals wiederholt. Der Satz war nicht nur einprägsam, sondern auch faszinierend, dem Denken über das Schaffen der chemischen Industrie eine bestimmte, positive Richtung gebend. Nicht vom Produkt war hier die Rede, sondern von Aufgaben und Diensten des Unternehmens und seiner Produkte, Dienste, die zwar Verdienst bringen, deswegen aber nicht weniger wirkliche Dienste bleiben. Eine neue Form der Selbstdarstellung der chemischen Industrie in einer ebenfalls gewandelten Mustermesse war von den Schöpfern dieses Standes gefunden und geschaffen worden und erwies sich auf Anhieb als anziehungskräftig und wirksam im großen bunten Strom der Messebesucher, vielen vielleicht den ersten Einblick in Aufgaben, Ziele und Leistungen eines Großunternehmens der chemischen Industrie vermittelnd. Ein Jahr darauf schon folgte als zweites Unternehmen die Sandoz AG mit ihrem gleich einem Riesenpilz über dem Messeplatz thronenden Pavillon und einer etwas andersartigen, noch weiter von jeder Produktenwerbung entfernten, der Information über die Arbeitsweise der Chemiker dienenden audiovisuellen Darbietung. Dieses Jahr nun stehen die Pavillons der Ciba-Geigy und der Sandoz erstmals gleich nebeneinander auf dem Messeplatz, als eindruckliche, neuartige Präsentation eines Industriezweigs, von dem man einst zweifeln mochte, ob er sich zur Darstellung auf Messen überhaupt eigne. Und ob er sich eignet! Es mußte nur die neue Form gefunden werden, und die Messe selbst mußte sich wandeln von der reinen Marktveranstaltung mit ihrer produktbezogenen Werbeschau zur publikumsoffenen Informationszentrale in der modernen Industriegesellschaft. Auf neuer, moderner Ebene haben Chemie und Mustermesse sich wieder gefunden!

CIBA-GEIGY

Ein Blick hinter die Kulissen eines Chemieunternehmens

An der Schweizer Mustermesse 1972 will die CIBA-GEIGY einen Einblick in die Tätigkeiten eines Chemieunternehmens vermitteln. In ihrem kugelförmigen Pavillon vor dem Messegebäude (Komplex C) zeigt sie dazu eine audiovisuelle Schau mit Filmen, Tonbildschauen, Multivision und Farbfernsehen. Mit dem Eidophor®-Farbfernsehsystem wird eine Bild- und Tonverbindung zwischen einem Fernsehstudio im Werk Klybeck und dem Pavillon hergestellt. Periodische Sendungen bringen dem Publikum allgemein interessierende Themen aus dem Bereich der verschiedenen Arbeitsgebiete der CIBA-GEIGY *in live* näher.

Die Filme und Tonbildschauen, die aus unseren Divisionen Pharmazeutika, Kunststoffe und Additive, Agrarchemie und Markenartikel stammen, illustrieren Anwendungen unserer Produkte und stellen Probleme dar, zu deren Lösung unsere Erzeugnisse beitragen; sie zeigen, wie unsere Arbeit sich im praktischen Leben auswirkt. Die Multivision dagegen stellt das Unternehmen als Ganzes vor und gibt dem Publikum Einblick in seine Struktur, Arbeitsweise und Tätigkeitsgebiete.

Um aber die Möglichkeit zu geben, auch einzelnes genau kennenzulernen, liegt das Hauptgewicht der Darbietungen auf den Live-Fernsehübertragungen, die sechsmal pro Tag ausgestrahlt werden. So kann der Besucher in unmittelbarem Kontakt mit der Firma treten. Dialoge zwischen

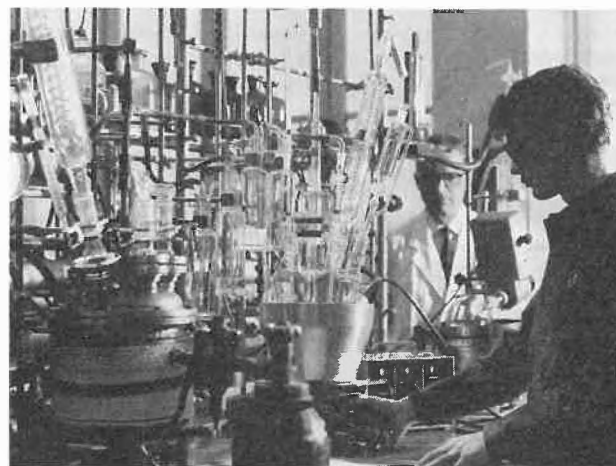


Abb. 1. Laboratorium in der Werkschule, Werk Klybeck

einem Moderator im Pavillon auf dem Messegelände und den Spezialisten im Studio des Werkes Klybeck orientieren über die Beiträge der Ciba-Geigy zur technischen Ent-

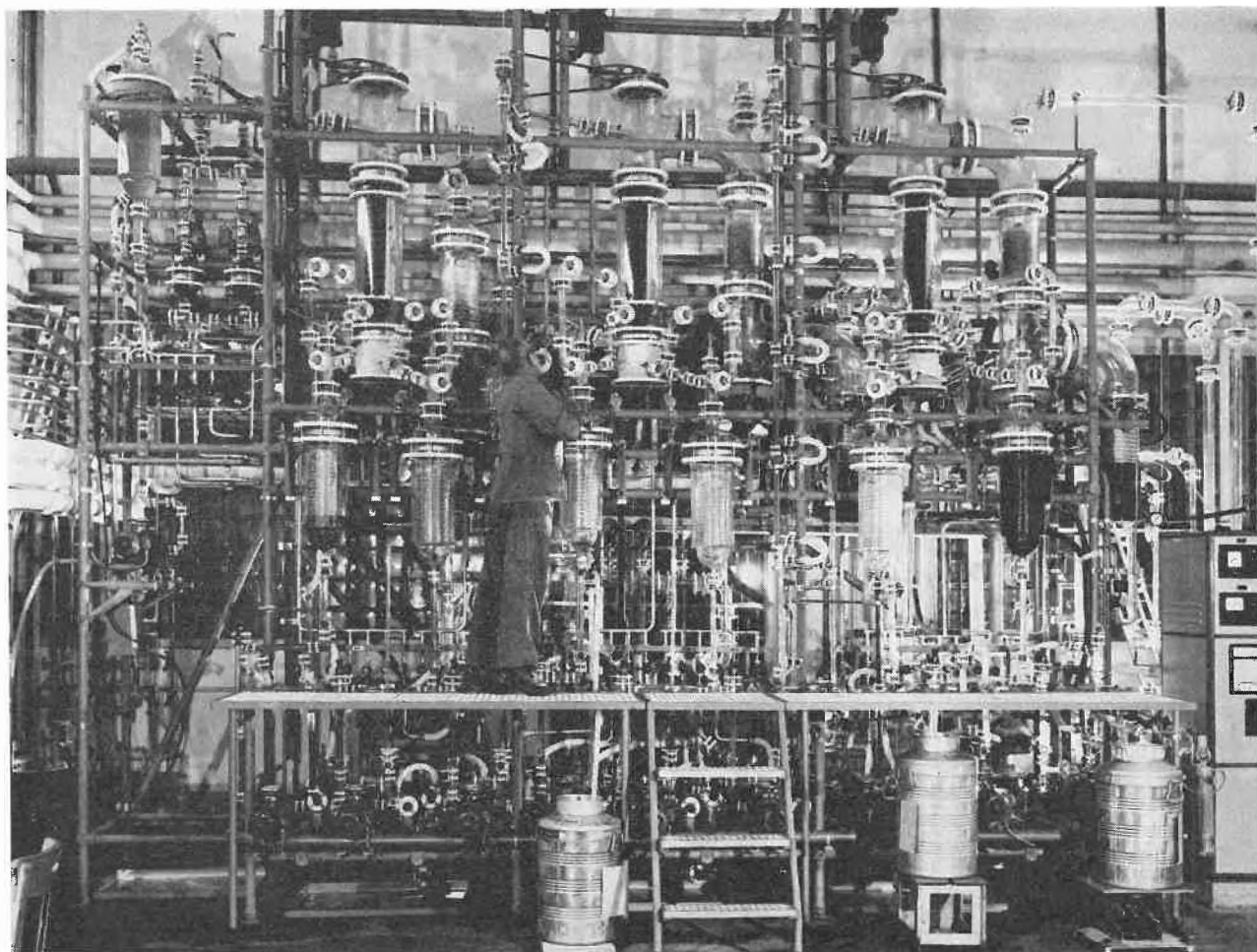


Abb. 2. Pilot Plant Klybeck

wicklung. Fachleute aller Sparten erklären und demonstrieren Vorgänge aus ihren Arbeitsgebieten. Der Moderator im Pavillon kann Fragen stellen, damit ein lebendiges Gespräch zwischen Messe und Studio entsteht.

Der SANDOZ-Pavillon

Zunächst etwas Technik

Für den Sandoz-Pavillon an der Muba 1972 wurde wieder dieselbe Stahlkonstruktion im Baukastenprinzip verwendet wie in den vergangenen zwei Jahren. Und wieder steht er am gleichen Platz: ein 15 Meter hoher, dieses Mal weißer Pilz aus 60 Tonnen Stahl.

Sein Durchmesser: 27 Meter. Seine Ausstellungsfläche: etwa 700 Quadratmeter auf zwei Ebenen. Sein Dach: noch immer das größte Luftkissen der Schweiz. Seine Verkleidung: weißgestrichenes PVC-Material. Seine Besucherkapazität: etwa 200 000 Personen während der Dauer der Mustermesse.

Äußerlich hat sich am Sandoz-Pavillon wenig geändert, Farbe und Beschriftung ausgenommen. Was sich grundlegend geändert hat, ist Inhalt und Thema.

Das Thema des SANDOZ-Pavillons

Ging es das letztmal um Ausbildungsprobleme, moderne Schulungsmethoden und um programmierte Wissensvermittlung, so geht es in diesem Jahr um Information und

CIBA-GEIGY hofft, mit ihrer Teilnahme an der diesjährigen Mustermesse einen Beitrag zum besseren Verständnis zwischen Unternehmen und Öffentlichkeit zu leisten.

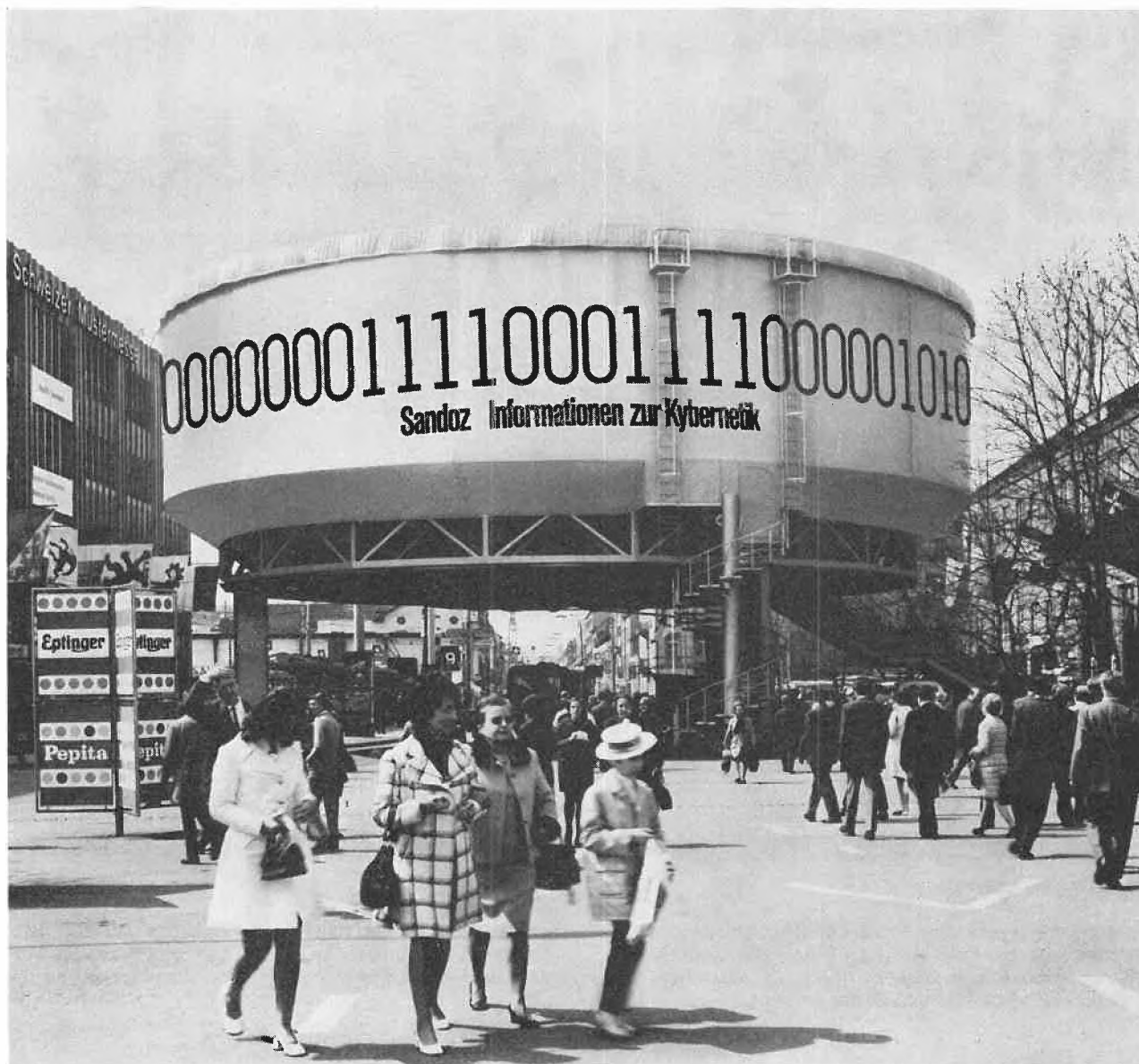
Informationsverarbeitung in einem weiteren Sinn: um die Kybernetik. Deshalb trägt der Pavillon auch den Titel «Informationen zur Kybernetik».

Diese Wissenschaft und Technik der Steuerung ist zu einem Mittelpunkt moderner Technik geworden. Sie hat uns wichtige Zusammenhänge auf verschiedenen wissenschaftlichen Gebieten erkennen lassen. Wir leben heute mit der Kybernetik. Deshalb müssen wir uns alle mit ihr nicht nur beschäftigen, sondern auch immer mehr beschäftigen.

Das ist der Grund, warum Sandoz anhand vereinfachter und verständlicher Beispiele zeigen möchte, was Kybernetik ist, was sie für uns alle bedeutet. Und an ein paar firmeninternen Problemen darlegen, wie wichtig das Studium kybernetischer Systeme für ein Großunternehmen auch der chemischen Industrie ist.

Die Mustermesse und der Pavillon als multimediale Ausstellung bieten eine günstige Gelegenheit, das einem breiten Publikum zugänglich zu machen.

Der Pavillon kann auch dieses Jahr wieder ohne Eintrittskarte besucht werden.



Wie werden die Informationen zur Kybernetik vermittelt?

In der untern Etage wird der Besucher in die wichtigsten Grundbegriffe der Kybernetik eingeführt.

Ein etwa 4 Minuten dauernder Film erklärt dem Besucher, daß *Kybernetik die Wissenschaft und Technik der Steuerung* ist, und zeigt ihm ihre Problematik auf.

Im zweiten Sektor wird ihm eine Diaschau vorgeführt. Hier sieht er, wie wichtig der *Regelkreis* für die Übermittlung und Verarbeitung von Informationen ist.

Darauf kann sich der Besucher anhand eines kleinen Lehrprogramms darüber informieren, was ein Code ist und wie man binär codiert.

Ein paar Schritte weiter zeigt ihm eine große Schematafel, wie informationsverarbeitende Maschinen Binärentscheide mit Hilfe *logischer Schaltungen* miteinander verknüpfen. Dabei kann der Besucher auf einem einfachen Computer spielen.

Im Zentrum der untern Ebene wird die Funktionsweise von *Automaten* leicht verständlich anhand einiger Spielzeugautomaten demonstriert.

Ein interessantes Detail

Ein amüsantes Lochkarten-Fragespiel ermöglicht dem Besucher, den Stand seines Wissens um die Kybernetik zu testen.

In der oberen Etage zeigt die Sandoz Anwendungsbeispiele der Kybernetik aus ihrem eigenen Unternehmen:

6 Computer-Terminals geben dem Besucher hier Gelegenheit, Kybernetik für sich arbeiten zu lassen: bequem sitzend und ohne viel tun zu müssen, kann er sich nach seinen Wünschen vom Computer allerlei Wissenswertes über die Sandoz erzählen lassen.

Ein paar Schritte weiter wird ihm ein Kurzfilm über den automatischen Produktionsablauf bei der Herstellung eines Farbstoffes vorgeführt. Es ist ein Film über den sogenannten Prozeßrechner.

Dann führt ihn eine Mini-Ausstellung in den genetischen Code ein. Hier sieht und hört der Besucher, wie wichtig es für die chemische Industrie ist, eines Tages mehr über die Entstehung des Lebens zu wissen.

Daß selbst ein scheinbar so einfacher Vorgang wie das Konfektionieren eines Heilmittels gar kein so einfacher Vorgang, sondern ein kybernetisches Problem ist, zeigt der nächste Film.

Das letzte Beispiel aus der Praxis zeigt, daß Kybernetik auch in der Biologie eine große Rolle spielt: An zwei Modellen wird die Wirkungsweise des Blutdruck-Regelkreises erklärt. Anhang einer einfachen schematischen Darstellung und durch Knopfdruck kann der Besucher mitverfolgen, wie Medikamente einen zu hohen Blutdruck korrigieren.

Eine Treppe führt jetzt wieder hinunter zum Informationskiosk. Hier erhält der interessierte Besucher jede weitere Auskunft. Und hier kann er sich mit einem ausführlichen Prospekt über die Kybernetik und den Pavillon dokumentieren.

Der SANDOZ-Pavillon an der Muba 1972

Architektur	K. Wieland
Bauführung	Ph. Staehelin
Stahlbau	Bell AG, Kriens
Boden	Lenzlinger & Söhne, Uster
Bespannung	Arova Niederlenz AG
Elektrische Anlagen	EAG, Basel
Software	Partner Film AG, Basel / GGK Educational
Fachberatung	H. U. Baumann, dipl. math. ETH
Technische Gestaltung und Realisation	Atelier Rinn / Atelier Eggi- mann
Gestaltung und Gesamtlei- tung	GGK Werbeagentur Basel AG

Die schweizerische Energieversorgung in der Zukunft

Die Welt plant die Lösung der Energiefrage mit dem Einsatz der Atomenergie

Dem weiteren Ausbau des Energievorrates des Wassers unseres Landes sind aus wirtschaftlichen Gründen und aus Überlegungen des Natur- und Heimatschutzes enge Grenzen gesetzt. Die Erstellung von größeren ölthermischen Energiewerken kommt mit Rücksicht auf die Umwelt kaum in Frage. Wollen wir wenigstens in unserer Stromversorgung vom Ausland unabhängig bleiben, so haben wir keine andere Wahl, als in der Schweiz eigene Kernenergiewerke zu bauen.

Unter dieser Thematik will der Stand des Verbandes Schweizerischer Elektrizitätswerke in Halle 10 der diesjährigen Schweizer Mustermesse sachlich und informativ auf die mannigfachen Vorteile hinweisen, die unserem Land aus der rechtzeitigen Erschließung der Kernenergie erwachsen und dabei auch auf Fragen wie Sicherheit und Kühlung von Kernenergiewerken eingehen.

Führende Energiewirtschaftler schätzen, daß die Automatisierungs- und Rationalisierungsmaßnahmen in der Wirtschaft, die Ansprüche der wachsenden Bevölkerung an Wohnkomfort, die Bestrebungen des Umweltschutzes usw. auch bei sparsamer Verwendung eine Zunahme des Strombedarfs um jährlich 4 bis 5 Prozent zur Folge haben werden. Diese Entwicklung verlangt von den Elektrizitätswerken große Anstrengungen zum Ausbau der Erzeugungs-, Übertragungs- und Verteilanlagen, wenn der Verbrauch der umweltfreundlichsten Energieart nicht künstlich gebremst werden soll. In den nächsten zwölf bis fünfzehn Jahren muß man neue Energiewerke, neue Leitungen und Unterwerke mit der gleichen Leistungsfähigkeit erstellen, wie sie seit den Anfängen der Elektrizitätswirtschaft gebaut worden sind.

Erdgas an der Mustermesse

Das zunehmende Interesse an Anwendungsmöglichkeiten der Energieform Gas ist der Grund dafür, daß die schweizerische Gasindustrie 1972 mit zwei direkt nebeneinanderliegenden Ständen an der Schweizer Mustermesse vertreten ist:

Wie jedes Jahr ist in der Halle 13 der Stand 365 des Verbandes Schweizerischer Gaswerke zu finden. Direkt daneben befindet sich der Stand 525 der Schweizerischen Werbegemeinschaft Gasheizung. Die Schweizer Gasapparatefabrikanten geben daneben an ihren eigenen Ständen in den Hallen 11, 13 und 23 einen Überblick über ihre Produktionsprogramme.

Da die Erdgasumstellung im Gebiet der Gasverbund Mittelland AG noch nicht abgeschlossen ist und im Gebiet der Gasverbund Ostschweiz AG noch bis 1975 dauert, zeigt der Stand des Verbandes Schweizerischer Gaswerke dieses Jahr eine besonders breite Auswahl an Haushalt-Gasapparaten, insbesondere an Gas-Kochherden. Vom preisgünstigen, modernen Allgas-Standardmodell bis zu Luxusherden mit automatischer Zündung, selbstreinigendem Backofen mit Panoramatüre, Innenbeleuchtung und Drehspeiß, Infrarotgrill, thermoelektrischer Zündsicherung und Temperaturregler sind alle Gasherdd-Kategorien mehrfach vertreten. Nebst zwei modernen Einbau-Gasbacköfen – einem Standard- und einem Luxusmodell – werden weitere Haushaltapparate, wie Gas-Waschautomaten, Gas-Tumbler usw., gezeigt.

Das neutrale, fachkundige Standpersonal kann Auskunft geben über den zeitlichen Ablauf der Erdgasumstellung in den einzelnen Regionen, aber auch über alle weiteren Fragen, die mit der Einführung des Erdgases zusammenhängen.

Am Stand der Schweizerischen Werbegemeinschaft Gasheizung wird eine Schau von Apparaten gezeigt, die für die verschiedenen Gasheizungssysteme sowie für die Warmwasserbereitung mit Gas repräsentativ sind, Gas-Einzelheizöfen, Gas-Durchlaufheizkörper, Gas-Spezialheizkessel sowie Gas-Gebläsebrenner, dazu verschiedene Gas-Durchlauferhitzer und Gas-Boiler. Auch dieser Stand ist mit versiertem Fachpersonal besetzt, welches alle Fragen zum Thema Gasheizung gerne und neutral beantwortet.

Zivilschutzausstellung

Die durch das Bundesamt für Zivilschutz organisierte Ausstellung steht ganz im Zeichen der Zivilschutzkonzeption 71, welche am 11. August 1971 vom Bundesrat genehmigt und seither vom Nationalrat in zustimmendem Sinne zur Kenntnis genommen wurde. Die Ausstellung unterscheidet sich dadurch und durch den Charakter der Ausstellungsobjekte von früheren Zivilschutzausstellungen.

Die wichtigsten Elemente der Konzeption 71, welche als Ziel einen wirksamen Schutz gegen moderne Massenvernichtungswaffen hat, sind:

- Jedem Einwohner der Schweiz einen Schutzplatz: Dies bedeutet die Erstellung von Personenschutzplätzen für die Gebiete der Städte, welche wegen ihrer älteren Überbauung noch über keine Schutzplätze verfügen, sowie den Bau von Schutzräumen auch in den Gemeinden mit Siedlungen unter 1000 Einwohner, d. h. in Land- und Berggemeinden.
- Vorsorglicher, stufenweiser Bezug der Schutzräume: Der Schwierigkeit, die durch die verschwindenden Wartezeiten entstehen, wird mit dem Prinzip eines vorsorglichen Bezuges begegnet, der immer dann angeordnet wird, wenn die politische oder militärische Situation das Ausbrechen eines Krieges und das Auftreten von Waffen-

wirkungen als wahrscheinlich erscheinen lassen. Das Prinzip wird gemildert durch die Rotation der Schutzraumsassen, d. h. durch die jedem gegebene Möglichkeit, den Schutzraum in der Phase vor dem Angriff für kurze Zeit zur Vornahme der dringendsten Besorgungen zu verlassen.

- Aufenthalt während Tagen oder Wochen im Schutzraum: Nach einem Angriff bleiben die Schutzsuchenden im Schutzraum, solange, bis die Waffenwirkungen entsprechend abgeklungen sind. Aber auch, wenn ein Aufenthalt im Freien wieder möglich ist, dient der Schutzraum im Falle einer Zerstörung der oberirdischen Wohnstätten als Unterschlupf bis zur behelfsmäßigen Wiederherstellung von Unterkunftsmöglichkeiten.

Die Ausstellung soll dem Besucher die wichtigsten Konzeptionsgrundsätze auf drei Arten näherbringen:

- Durch eine Dia-Tonschau über die Konzeption. Hier werden mit einer lebendigen Frage- und Antworttechnik alle Hauptprobleme des Zivilschutzes erörtert und mit Bildern aus vergangenen Kriegen, mit Unterlagen über erstellte Schutzräume und mit interessanten Grafiken erläutert.
- Durch einen Schutzraum im Maßstab 1:1, welcher mit allem Nötigen fertig eingerichtet wird.
- Durch maßstabgetreue Modelle eines Kommandopostens, einer Sanitätshilfsstelle sowie eines Sammelschutzraumes, als Beispiel der Zivilschutzbauten in der Gemeinde.
- An den Außenwänden des Standes werden die wichtigsten Grundsätze der Konzeption 71, welche unter dem Motto «Vorbeugen wirksamer als Heilen» steht, in großformatigen Grafiken gezeigt. Für weitere Auskünfte stehen Zivilschutzfachleute am Stand zur Verfügung.

Schweizer Jugend forscht

«La science appelle les jeunes»: Die Wissenschaft ruft die Jugend auf! Folgt die Jugend diesem Ruf? Über 50 Arbeiten von 15- bis 21jährigen, die am 6. Wettbewerb 1972 der Stiftung «Schweizer Jugend forscht» erfolgreich eingereicht wurden, sind im Rahmen der diesjährigen Schweizer Mustermesse in Halle 7 ausgestellt. Sie zeugen nicht nur von den vielfältigen Interessen jugendlicher Forscher und Konstrukteure, sondern auch von der Ernsthaftigkeit ihrer Bemühungen, ihrem planmäßigen und beharrlichen Verfolgen eines selbstgesteckten Zieles wie auch von ihrem wissenschaftlichen Denken und technischen Verständnis. Der Bogen der behandelten Themen ist weitgespannt, berühren diese doch die Bereiche der Physik, Technik, Mathematik, Astronomie, Chemie, Botanik, Zoologie, Erdkunde, Volkskunde, Soziologie und Sozialprobleme. – Seit einigen Jahren hat sich die Stiftung «Schweizer Jugend forscht» zur Aufgabe gestellt, das Interesse der Jugend am selbständigen, kritischen und kreativen Denken, Forschen und Konstruieren zu wecken und zu fördern. Es ist kein Zufall, daß die Ergebnisse dieser Bestrebungen nun schon zum dritten Male im Rahmen der Schweizer Mustermesse ausgestellt werden. Die Jugend, die hier zu Worte kommt, ist für die wirtschaftliche und politische Zukunft der Schweiz mitbestimmend.

Stände an der Mustermesse

Huber & Suhner AG, Herisau und Pfäffikon

Die Produktion des Kautschukwerkes:

- Formartikel höchster Präzision und in ihren Eigenschaften optimal an das Einsatzgebiet angepaßt (für die gesamte Maschinen- und Bauindustrie)

- Folien und Platten, besonders für die Bauindustrie (Flachdach- und Tunnelisolationen) und den Gewässerschutz (Abdichtung von Öltankanlagen)
- die dank ihrer hohen Abriebfestigkeit immer weitere Anwendungszwecke findenden Polyurethan-Formartikel (Vulcollan, Adiprene)
- Profile mit besonders gut auf ihre Funktion abgestimmter Form (für die Bauindustrie)
- Auskleidungen als Korrosionsschutz in verschiedenen Hart- und Weichgummiqualitäten für spezifische Beanspruchungen in der chemischen Industrie und im Tankbau
- Walzen (für graphisches Gewerbe, Papier-, Textilindustrie), angepaßt an spezielle Kundenanforderungen, wie hohe Quellbeständigkeit in Farben, Appreturen, hohe thermische Beständigkeit und mechanische Festigkeit

Das Kunststoff-Preß- und Spritzgußwerk ist spezialisiert auf die vollautomatische Herstellung von Präzisionsformteilen für die verschiedensten Industriezweige in Großserien.

Halle 23, Stand 253

Sodeco, Genf

Sodeco zeigt dieses Jahr zusammen mit den Firmen Landis & Gyr, Zug, und SAIA, Murten, eine Anzahl von Apparaten aus sämtlichen Zweigen ihres Fabrikationsprogrammes: Elektrizitätszähler, Apparate für die Telephonie, Geldwechselautomaten, Banknotenprüfgeräte sowie Impulszähler. Die folgenden Kurzbeschreibungen stellen die wesentlichsten Neuheiten vor.

Als Neuheit auf dem Gebiet der Elektrizitätszähler zeigt Sodeco einen neuen *Haushaltszähler* mit magnetischem Lager und neuem Doppeltarifzählwerk.

Der Produktebereich Telephonie ist ebenfalls mit zwei Neuentwicklungen vertreten. Die kleine Telephonkassierstation *Phonotax TE 404* kann an jedes Telephonnetz mit Zeitimpulstaxierung angeschlossen werden, ohne daß eine zusätzliche Installation in der Zentrale benötigt wird. Die eingeworfenen Münzen bleiben vorerst im Speicherkanal sichtbar und werden erst nach und nach einkassiert. Bevor alle Münzen aufgebraucht sind, wird der Benutzer durch ein optisches oder akustisches Signal aufgefordert, weitere Münzen einzuwerfen. Der neue *Teletax* ist ein Gebührenmelder für Abonnenten. Er hat ein gefälliges Plastikgehäuse und kann entweder an eine Wand montiert oder auf einen Tisch gestellt werden.

Bei den *Impulszählern* ist die Reihe des Typs R durch einen 5stelligen elektromechanischen Differenzzähler mit der Bezeichnung *RR* erweitert worden. Der neue Apparat mit den Frontabmessungen 48×48 mm kann auf Wunsch mit einem bei Null arbeitenden Steuerkontakt ausgerüstet werden. Seine Zählgeschwindigkeit beträgt 10 i/s. Im übrigen besitzt er dieselben Vorzüge wie die bereits bekannten Zähler dieser Typenreihe. Es sind dies im besonderen der modulare Aufbau und die verschiedenen Montagemöglichkeiten. Sodeco zeigt außerdem einen neuen, robusten Vorwahlimpulszähler des Typs *EP*, der für den Betrieb unter härtesten äußeren Bedingungen gedacht ist. Dieser Zähler ist eine Ergänzung zum bereits eingeführten Totalisator des gleichen Typs.

Halle 23, Stand 343

Landis & Gyr AG, Zug

Landis & Gyr zeigen einige ihrer neuesten Produkte aus den Bereichen der Zähler-, Fernwirk- und Rundsteuertechnik.

Als Schwerpunkt präsentiert das Stammhaus eine Tonbildschau mit dem Titel *Vision der Präzision*. In einem Rundbau als Projektionsraum wird auf eine im Halbkreis angeordnete Projektionsfläche von 3×12 m eine Synchroprojektion mit 12 automatisch gesteuerten Projektoren und

Stereoton vorgeführt. In über 800 Bildern kommt dabei in optisch neuartiger Weise zum Ausdruck, welche Einrichtungen und welche Sorgfalt erforderlich sind, um die Qualität und die Präzision der Produkte zu gewährleisten.

An einem Demonstrationsarbeitsplatz werden – gewissermaßen als praktische Ergänzung zur Tonbildschau – Netz-überspannungen von mehreren tausend Volt nachgebildet und deren Einwirkung auf Einzelteile und Serienapparate gezeigt. Geeignete Dimensionierung oder Schutzvorrichtungen, die solche extremen Belastungen abfangen, schützen unsere Apparate vor Schaden. An einem weiteren Arbeitsplatz wird ein Bestandteil für Heizungsregelanlagen mit dem neuerdings in der industriellen Serienfertigung angewendeten Verfahren der Mikro-Plasmaschweißung hergestellt. An Spezialeinrichtungen, die mit Fernsehmonitoren arbeiten, haben die Besucher die Möglichkeit, das fertige Bauelement zu prüfen.

Halle 23, Stand 343

Carba Aktiengesellschaft, Bern, Gase und Apparate für Gewerbe, Industrie, Medizin und Forschung

Die drei Themen am Muba-Stand:

3 **Kühlmittel:** Trockeneis, flüssiges Kohlendioxid/Kohlensäure (CO_2) und flüssiger Stickstoff sind Kühlmittel mit

hohen Kälteleistungen (bis 156 kcal/kg) und niedrigen Temperaturen (bis -196°C), die sich bestens für zahlreiche Anwendungen auf den Gebieten der Lebensmittelindustrie, der Chemie, der Maschinenindustrie und des Baugewerbes eignen.

5 **Schweißverfahren:** Die Carba-Gase, wie Sauerstoff (O_2) und Acetylen-Dissous (C_2H_2) für die Autogentechnik, Schweißkohlsäure (CO_2 «S») und Argon (Ar) sowie die neuen von Carba hergestellten Gasgemische wie *Carmox*, *Carmig*, *Carinox* und *Carbac* für das Schutzgasschweißen nach dem Mag-, Mig-, Tig- oder Plasma-Verfahren bilden eine vollständige Palette von Schutzgasen, die dem Schweißer zur Verfügung stehen.

Apparate für Labor: Das Programm der Carba-Apparate wird durch drei neue Laborarmaturen ergänzt:

- das Labor-Reduzierventil, mit verschiedenen Sekundärdrücken lieferbar, kann für alle medizinischen und technischen Gase verwendet werden
- der Labordurchflußmesser mit hoher Genauigkeit ist für Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxid und andere Gase lieferbar
- das Labor-Feinreguliertventil mit höchster Genauigkeit ist für alle im Labor vorkommenden Gase verwendbar

Halle 6, Stand 125

Anwendung neuerer Verfahrenstechnik in der Veredlung von Naturfasern

Von A. Tanner und A. Schmid *

Ziel jeder Textilveredlung ist eine Steigerung des Gebrauchswertes der Ware. Hierzu zählen z. B. das Bleichen,

Färben und Ausrüsten. Der einzelne Veredlungsprozeß muß hierbei so geführt werden, daß die beabsichtigte Gebrauchswertsteigerung ohne oder zumindest ohne nennenswerte Beeinträchtigung von anderen textilen Eigenschaften erreicht wird.

Naturfasern – Synthefasern

Der Weltverbrauch an Baumwolle, Wolle und Chemiefasern betrug 1970 21,6 Millionen t, wobei rund 50 % auf die Baumwolle entfallen. Die Prognose für das Jahr 1980 besagt, daß Baumwolle und Synthefasern in annähernd gleicher Menge produziert und verbraucht werden.

An der Stellung von Baumwolle als Fasermaterial wird sich bei aller zukunftsorientierten Begeisterung für synthetische Fasern kaum etwas ändern, auch wenn die relative Bedeutung der Baumwolle zugunsten der synthetischen Fasern zurückgehen wird.

Textile Flächengebilde

Die Veredlung kann in sämtlichen Verarbeitungsstufen des Fasermaterials, z. B. Flocke, Kammzug, Garn oder Flächengebilde, erfolgen. Der Zeitpunkt der Veredlung hängt im wesentlichen vom Rohmaterial, Verwendungszweck und Preis ab.

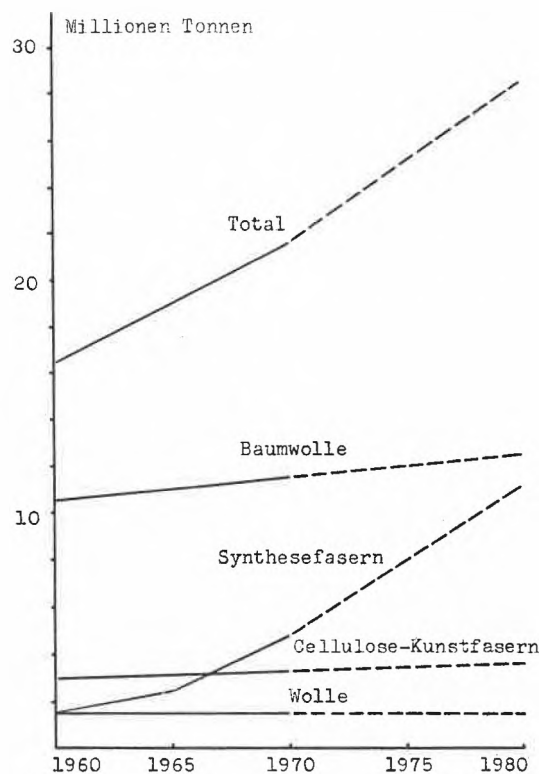


Abb. 1. Welt-Textilfaserverbrauch

* A. Tanner, Chemiker HTL, Wolfgangstraße 71, 9014 St. Gallen
A. Schmid, Chemiker HTL, Fichtenstraße 2 a, 9302 Kronbühl



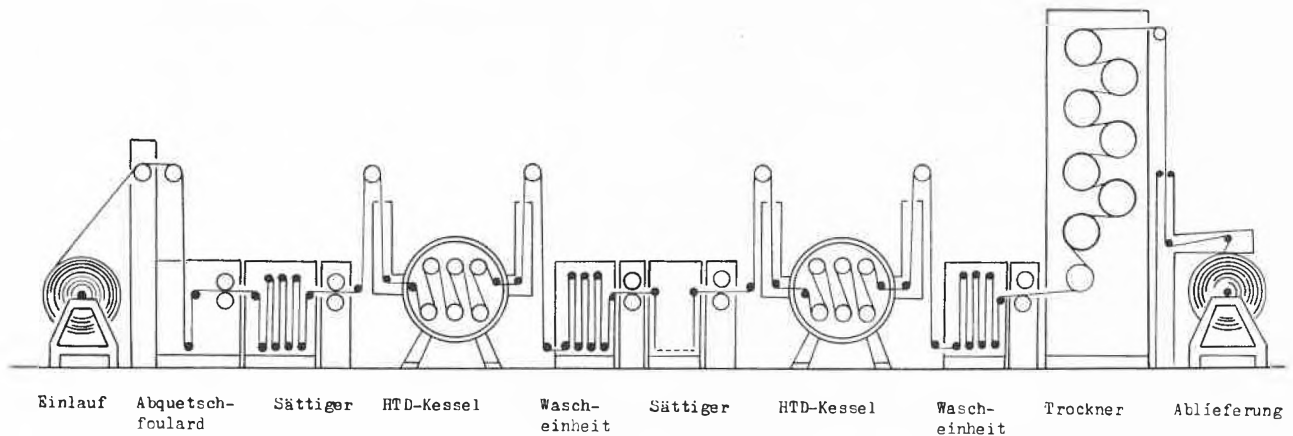


Abb. 2. Prinzip einer Druckdämpferanlage

Von den textilen Flächengebilden sind die Gewebe die wichtigste Gruppe, gefolgt von Maschenware und nicht gewebten oder gestrickten Erzeugnissen. – 1970 betrugen die Anteile in der BRD:

- 61 % Gewebe
- 18 % Wirk- und Strickwaren
- 21 % «non wovens»

Der Anteil der nicht gewebten oder gestrickten Textilien nimmt ständig zu und wird nach Schätzungen in zehn Jahren etwa 33 % aller textilen Flächengebilde betragen.

Textile Verfahrenstechnik

Ziel einer neueren Verfahrenstechnik in der Textilveredelungsindustrie ist, das alte und ehrbare Handwerk der Textilveredelung mit allen Mitteln der modernen Technik zu betreiben. Jeder Vorgang muß auf seine chemischen und physikalischen Grundlagen reduziert werden. Erst die Kenntnis dieser Grundlagen erlaubt, einen Prozeß zu analysieren und seinen Ablauf zu optimieren. Der Veredler benötigt die Kenntnisse der chemischen- und mechanisch-technologischen Vorgänge des Arbeitsprozesses.

Durch die Entwicklung der synthetischen Fasern, neuer Farbstoffe und Hilfsmittel ist das chemisch-technologische Wissen auf diesem Gebiet enorm vergrößert worden. Nur wenig systematische Bearbeitung erfolgte auf dem Sektor Naturfasern.

Die mechanische Technologie des Veredlungsvorganges ist jedoch bei Natur- und Synthefasern noch unvollständig. Dies zwingt den Veredler vielfach auf empirische Beziehungen und die langjährige Erfahrung zurückzugreifen, was oft mit erheblichem Risiko verbunden ist und eine rationelle Optimierung der Verfahren verlangsamt.

Kontinuierliche Breitbehandlung von Baumwollgeweben

Die kontinuierliche Behandlung von Baumwollgewebe kann prinzipiell in drei Stufen unterteilt werden, nämlich Vorbehandlung, Färbung und Ausrüstung.

Die Vorbehandlung umfaßt schematisiert folgende Einzelprozesse:

- Sengen
- Entschlichten
- Abkochen bzw. Beuchen
- Bleichen
- Mercerisieren

Den Kern der Vorbehandlung bildet ein Mehrstufenprozeß mit dem Schwerpunkt auf der Alkalistufe. Baumwolle ent-

hält ungefähr 10 % natürliche Verunreinigungen sowie nachträglich aufgetragene Fremdstoffe, z. B. Schlichte usw. Diese für die Weiterverarbeitung störenden Begleitstoffe müssen bei der Vorbehandlung möglichst quantitativ entfernt werden. Eine Alkalibehandlung als Aufschlußoperation mit einer anschließenden Oxidationsstufe erfüllt diese Bedingungen weitgehend. Durch den Zusammenhang zwischen Alkalikonzentration, Temperatur, Zeit und Extrahierungsgrad wurde die Möglichkeit zur Optimierung der Alkalistufe geschaffen.

Die Reaktionszeiten von einigen Stunden beim Beuchen mit 1 bis 3 % Ätznatron und 2,5 bis 3 atü Druck konnten auf 1 bis 2 Minuten reduziert werden. Die Alkalimengen betragen 8 bis 10 % Ätznatron, die Temperatur 130 bis 140 °C. Allerdings ist ein Zusatz von Reduktionsmitteln, Komplexbildnern und Dispergatoren erforderlich. Nach Beendigung der Alkalibehandlung müssen die extrahierten Begleitstoffe ohne Abkühlung gründlich ausgewaschen werden.

Für die anschließende Oxidationsstufe wird das Material mit Wasserstoffperoxid, Stabilisator und geringen Mengen Ätznatron imprägniert und wiederum im Druckdämpfer bei Temperaturen von 130 bis 140 °C während 1 bis 2 Minuten behandelt.

Abb. 2 zeigt das Prinzip einer solchen Anlage, Abb. 3 den HTD-Kessel Thermopreß.

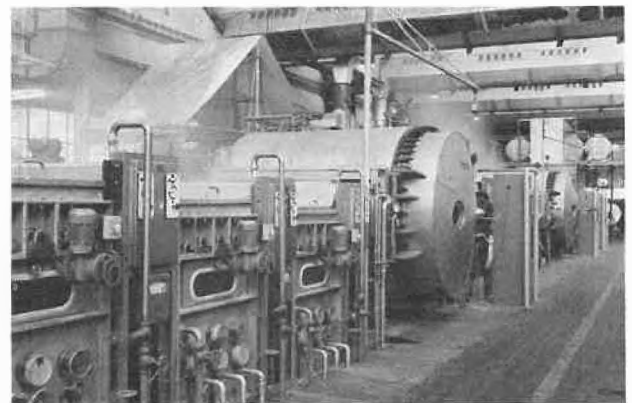


Abb. 3. HTD-Kessel Thermopreß (Klenewefers, Krefeld)

Continue-Färbeverfahren

Beim kontinuierlichen Färben müssen im Prinzip folgende Arbeitsstufen miteinander verknüpft werden: Flottenauftrag,

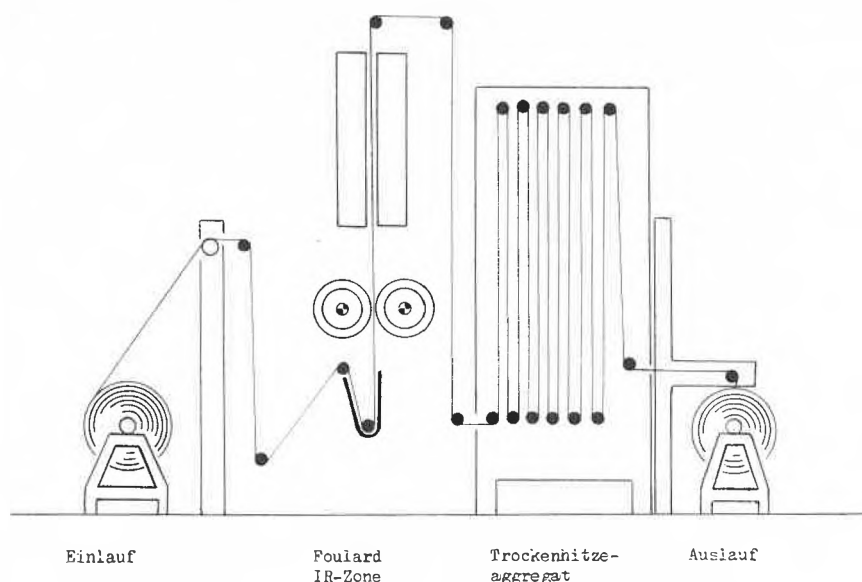


Abb. 4. Prinzip einer Klotz-Trockenhitze-fixiereinrichtung

Vortrocknung und Trocknung, Spül- und Waschbehandlung und eventuelle Nachbehandlung.

Um die Migration steuern zu können, ist es notwendig, die Trockengewichtszunahme beim Flottenauftrag so gering wie möglich zu halten. Mit einem modernen Foulard wird die definierte Flottenaufnahme wesentlich besser erreicht als mit dem Rollenkufen- oder Standfast-Molten-Metall-Verfahren. Die Vortrocknung erfolgt meist in einem Infrarotfeld. Zur Fixierung können Dämpfer, Trockenhitzeaggregate oder Naßfixierverfahren verwendet werden. Das Neutralisieren, Oxidieren, Seifen und Nachbehandeln wird in Breitwaschmaschinen mit diversen Abteilen durchgeführt.

Die chemischen und verfahrenstechnologischen Probleme werden durch die Aneinanderreihung der einzelnen Operationen potenziert. Der gleichmäßige, definierte Flottenauftrag, die Diffusions-, Migrations- und Temperatursteuerungen stellen die wichtigsten Grundprobleme dar. Diese werden komplizierter durch die Unzahl der Echtheits-, Affinitäts- und Applikationseigenschaften der diversen Farbstoff- und Hilfsmittelkombinationen. Hinzu kommen noch die Probleme der Nuanceneinstellung und -überwachung durch die Farbmeterik, die bei den Continueprozessen von besonderer Bedeutung sind.

Appretur

Appretieren heißt, einem gebleichten oder gefärbten Gewebe die für den Gebrauch gewünschten Eigenschaften zu geben. Dieses Ziel wird erreicht durch Aufbringen eines

Appreturmittels, z. B. Stärke, Kunstharz, Weichmacher usw. Die dabei am häufigsten vorkommenden Verfahrensstufen sind: Produkteauftrag, Trocknung, mechanische Bearbeitung und Kondensation.

Für den Auftrag der Appreturmittel benötigt man überwiegend den Foulard als Veredlungsmaschine. Die Sprüh- und Pflatschtechniken spielen nur eine untergeordnete Rolle. Der Spannrahmen ist für die Trocknung das zentrale Aggregat. Die Kondensation erfolgt normalerweise auf eigens für diesen Zweck gebauten Kondensiermaschinen. Neben dem Aufbringen von Appreturmitteln ist die rein mechanische Bearbeitung von Gewebestoffen, z. B. Kalandrieren, Stauchen, Rauhen usw., von großer Bedeutung.

Der Ablauf des Ausrüstprozesses ist nur in Stufen durchführbar, da – insgesamt gesehen – die mechanischen Probleme der Einwirkung der Maschine auf das Textilgut, wie mechanische Formung, Schußfadengeraderichtung, Warenverkürzung in Kettrichtung usw., vorherrschen.

Zusammenfassung

Der heutige Stand der Verfahrenstechnik in der Textilindustrie zeigt, wie groß der Einfluß neuer Chemikalien, Farbstoffe und Hilfsmittel auf die Entwicklung der Maschinenindustrie ist. Andererseits wird auch klar, wie stark die Textilindustrie von den Fortschritten der Maschinenindustrie profitiert. Hier wären die sich abzeichnenden Erfolge der «Ammoniak-Mercerisation» aufzuführen, die großen An-

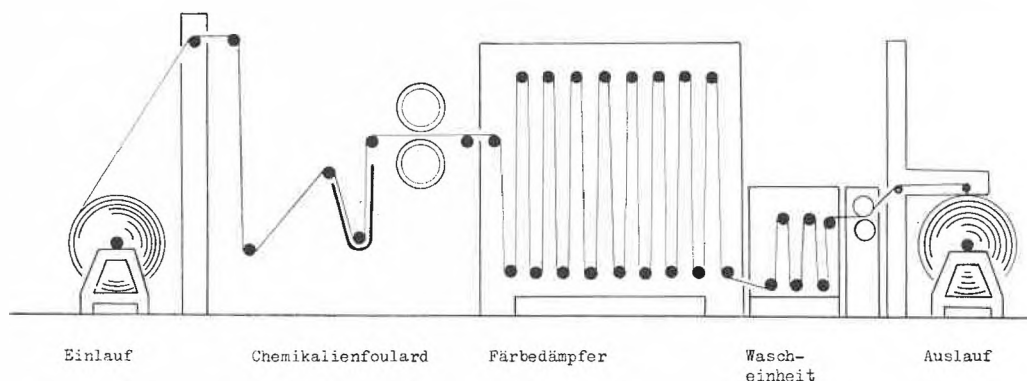


Abb. 5. Prinzip einer Klotz-Dämpf-Wascheinheit

strengungen um die Veredlung in Lösungsmitteln, die Entwicklung neuer Färbemaschinen, wie z. B. der Düsenfärbemaschinen, die Optimierung einzelner diskontinuierlicher Prozesse, wie z. B. die Herstellung maschinenwaschbarer Wolle, das Bleichen von Leinen, das Bleichen und Färben oder das Färben und Ausrüsten in einem Arbeitsgang. Ebenfalls im Anfangsstadium ist der Einsatz von elektronischen Datenverarbeitungsanlagen, die zusammen mit den Grundlagen der Farbmessung die Voraussetzung für die vollautomatisierte Färberei darstellen.

Durch die Erfolge der Synthesefasern setzte sich die Erkenntnis durch, daß die Naturfasern ihre wirtschaftspolitische Bedeutung nur behalten können, wenn die Zusammenarbeit ausgedehnt wird auf die Faserherstellung, Verarbeitung, Veredlung und den Verkauf. Die großen finanziellen Mittel für die Schaffung der fehlenden Verarbeitungs- und Veredlungsgrundlagen können nur gemeinsam von allen naturfaserverarbeitenden Industrien erbracht werden. Von dieser Zusammenarbeit können in den nächsten Jahren wichtige Neuerungen erwartet werden.

Aus der Tätigkeit schweizerischer Korrosionsfachleute

Von A. Bukowiecki *

I. Schweizerische Arbeitsgemeinschaft für Korrosionsfragen

In der Schweiz existiert noch keine straffe, vereinsmäßige Gruppierung von Korrosionsspezialisten. Als Koordinationsstelle wirkt lediglich ein vor zwei Jahren von Professor A. Bukowiecki (ETH Zürich) und Dr. A. L. Saboz (Brown, Boveri & Cie., Baden) als schweizerische Vertreter in den leitenden Organen der Europäischen Föderation Korrosion gegründetes Sekretariat für Korrosionsfragen. Dieses Sekretariat hat zum Ziel, die schweizerische Beteiligung an den Arbeiten der genannten Föderation zu fördern und zugleich zum Kontakt zwischen den in der Schweiz arbeitenden Korrosionsforschern beizutragen. Die beiden Gründer des Sekretariates haben am 18. Januar 1972 die Vertreter der schweizerischen Mitgliedvereine der Europäischen Föderation Korrosion und eine Reihe ihnen bekannter schweizerischer Korrosionsspezialisten zu einem Gespräch eingeladen. Im Rahmen dieses an der ETH in Zürich abgehaltenen «Korrosions-Kolloquiums» wurden folgende Fragen besprochen:

1. Mitarbeit in der Europäischen Föderation Korrosion:

In dieser Organisation, welche zur Zeit 63 Mitgliedvereine und 8 korrespondierende Gesellschaften aus 18 europäischen Ländern vereinigt, ist die Schweiz durch die folgenden Vereine vertreten:

- Schweizerischer Chemiker-Verband, S Ch V
- Schweizerischer Elektrotechnischer Verein, SEV, Korrosionskommission
- Schweizerische Galvanotechnische Gesellschaft, SGT
- Schweizerischer Verein von Gas- und Wasserfachmännern, SVGW
- Schweizerische Gesellschaft für chemische Industrie, S G Ch I
- Schweizerischer Ingenieur- und Architekten-Verein, SIA
- Schweizerischer Verband für die Materialprüfungen der Technik, SVMT

Die Schweiz ist in den beiden leitenden Organen der Föderation durch einen Vertreter repräsentiert: im Direktionskomitee durch Dr. A. L. Saboz, und im Wissenschaftlichen Beirat durch Professor A. Bukowiecki. Außerdem wirken mehrere schweizerische Korrosionsfachleute in den Arbeitsgruppen der Föderation mit. Es waren dies am 1. 1. 1972 die folgenden Herren:

Arbeitsgruppe	Schweizer Vertreter
– Inhibitoren	L. Piatti (im Ruhestand)
– Korrosionsschutz von Stahlkonstruktionen	J. Ehrbar (Ciby-Geigy) M. Hochweber (EMPA)

– Korrosion durch heiße Gase und Verbrennungsprodukte	A. Bukowiecki (ETH-Z) T. Geiger (Sulzer) M. Heise (BBC)
– Korrosion in Kerntechnik	
a) Gruppe «corrosion sèche»	J. Weber (Sulzer)
b) Gruppe «corrosion aqueuse»	M. Bodmer (BBC)
– Physikalisch-chemische Prüfmethode	H. Böni (EMPA) A. Bukowiecki (ETH-Z) R. Grauer (Alusuisse)
– Prüfmethode der Spannungsrißkorrosion	–
– Einfluß des Oberflächenzustandes auf die Korrosion	–
– Ausbildung auf dem Korrosionsgebiet	H. Böni (EMPA) A. Bukowiecki (ETH-Z)

Die Teilnehmer des Korrosions-Kolloquiums haben nach den Kurzreferaten über die Tätigkeit der Arbeitsgruppen einen Vorschlag betreffend Reorganisation der schweizerischen Vertretung in diesen Gremien ausgearbeitet. Herr Dr. Saboz wird als Mitglied des Direktionskomitees den schweizerischen Mitgliedvereinen der Föderation eine Liste der neu in Vorschlag gebrachten Delegierten unterbreiten.

2. Weitere Kontakte zwischen schweizerischen Korrosionsspezialisten

Die Kolloquiumsteilnehmer waren der Auffassung, daß der zwischen ihnen angeknüpfte Kontakt im Rahmen der nun gegründeten Arbeitsgemeinschaft Korrosion fortgesetzt werden soll. Diese Organisation soll nach wie vor eine lockere Struktur aufweisen – die Wahl eines Vorstandes und die Erlassung von allfälligen Reglementen wurden als unnötig angesehen. Für die organisatorischen Fragen bleiben weiterhin die Herren Dr. Saboz und Professor Bukowiecki zuständig, und die Sekretariatsarbeiten werden von den Mitarbeitern Professor Bukowieckis besorgt (Adresse: c/o ETH, Sonneggstraße 3, 8006 Zürich).

Als nächste Veranstaltung der Arbeitsgemeinschaft wurde ein ganztägiges Kolloquium vorgesehen, das in einer Industriefirma durchgeführt werden soll. Es wurde der Wunsch geäußert, daß die Personen und Vereine, welche irgendwelche Korrosionsveranstaltungen durchführen oder Normen bzw. Richtlinien auf dem Korrosionsgebiet aufstellen, die anderen Vereine benachrichtigen oder konsultieren. Das Kolloquium vom 18. Januar 1972 schloß mit einem Vortrag von Herrn Dr. J. Weber (Sulzer, Winterthur) über die sich in seinem Laboratorium in Gang befindlichen Forschungsarbeiten auf dem Korrosionsgebiet.

II. Bericht über die wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Korrosionsgebiet in der Schweiz im Jahre 1971

Vom Verfasser wird als Mitglied des Wissenschaftlichen Beirates der Europäischen Föderation Korrosion erwar-

* Prof. Dr. A. Bukowiecki, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

tet, daß er diese Föderation alle Jahre mit einem Bericht über die Tätigkeit auf dem Korrosionsgebiet in seinem Lande orientiert. Auch dieser Bericht wurde auf Grund einer Umfrage unter den dem Autor bekannten Korrosionsspezialisten in der Schweiz verfaßt (die beiden früheren Berichte wurden publiziert in:

Schweiz. Arch. Wiss. Techn. 4/1970, S. 114, und 4/1971, S. 115; *Schweiz. Bauztg.* 23/1970, S. 515, und 15/1971, S. 366).

1. In der Schweiz gehaltene Vorträge

In der Schweiz wurde im Jahre 1971 den Korrosionsproblemen keine größere Tagung gewidmet. Diese Probleme kamen aber in unserem Lande in mehreren Einzelvorträgen zur Sprache. So galten im Rahmen des an der ETH Zürich im Wintersemester wöchentlich abgehaltenen Kolloquiums für Materialwissenschaften die folgenden Referate den Korrosionsfragen:

- Dr. M. Heise (Brown Boveri, Baden): Die Rolle von Brennstoff- und Luftverunreinigungen bei der Hochtemperatur-oxydation metallischer Werkstoffe (am 27. 1. 1971)
- Dr. E. Längle (ETH Zürich, Laboratorium für Ingenieur-Chemie): Untersuchungen an öllöslichen Korrosionsinhibitoren für Heizöltanks (am 24. 2. 1972)
- Dr. M. Bichsel (Forschungsinstitut Alusuisse, Neuhausen): Spannungsrißkorrosion (SRK) von Aluminiumlegierungen (am 3. 11. 1971)

Außerdem referierte im Rahmen einer Monteur-Tagung in der Firma Sulzer AG Dr. J. Weber über das Thema «Kühlwasseraufbereitung – Reinigung von Kondensatoren», und J. Cordey (Institut Straumann, Waldenburg) sprach im Rahmen des interdisziplinären Kolloquiums «Metalle in der Chirurgie» in Davos am 16./17. Januar 1971 über «Korrosionsbeständigkeit von Cr–Ni–N-Stählen» und über «In-vivo-Korrosionsteste».

2. Publikationen schweizerischer Autoren

- H. Bichsel (Alusuisse), Zur Spannungsrißkorrosion bei Aluminiumlegierungen, *Metall* 25 (März 1971) 3, 299
- H. Böhni (EMPA, Dübendorf), Elektrochemische Aspekte bei der Korrosionsprüfung metallischer Werkstoffe, *Oberfläche-Surface* 12 (1971) 5, 81
- R. D. Cowling und H. E. Hintermann (Laboratoire suisse de Recherches Horlogères, Neuchâtel), The Anodic Oxidation of Titanium Carbide, *Electrochem. Sci.* 118 (Dezember 1971) 12, 1912–6
- C. Dockal und J. Weber (Sulzer, Winterthur), Beitrag zur Methodik der Messung von Lochfraßpotentialen an austenitischen Cr–Ni-Stählen, *Werkstoffe u. Korros.* 22 (1971) 8, 686–90
- E. Erdös, P. Brezina (Sulzer, Winterthur) und R. Scheidegger (Brown, Boveri), Über Eigenschaften und Reaktionen von Chromsulfiden als Produkte der Hochtemperaturkorrosion von NiCr20 TiAl (Nimonic 80 A), *Werkstoffe u. Korros.* 22 (Februar 1971) 148–57
- R. Grauer und E. Wiedmer (Alusuisse, Neuhausen), Untersuchungen an salzpassiven Metallen, *Corros. Sci.* 11 (1971) 943
- E. Längle (ETH Zürich) als Mitautor in H. Kaesche, E. Längle und J. Rückert, Elektrochemische Untersuchungen über öllösliche Korrosionsinhibitoren, *Werkstoffe u. Korros.* 22 (1971) 8, 673–82
- K. M. Oesterle (Küsnacht bei Zürich), Plenarvortrag am Kongreß der Skandinavischen Lackchemiker-Verbände, Kopenhagen, Betragtninger over lagstrukturens betydning for korrosionsbeskyttende maling, *Förg och Lack* heft 12 (1971)/heft 1 (1972)
- J. P. Renaud (Laboratoire suisse de Recherches Horlogères, Neuchâtel), Les essais de corrosion sur les revête-

ments galvaniques, *Oberfläche-Surface* 12 (1971) 6, 32 a–34 a, et 7, 17 a–19 a

- P. Sürý (Sulzer, Winterthur), Semiquantitative Mikroanalyse von kleinen Mengen aus Stahlproben extrahierten Carbiden durch Papier-Chromatographie, *Z. anal. Chem.* 252 (1971) 34
- G. Ullrich und K.-H. Wiedemann (EIR, Würenlingen), Das Korrosionsverhalten von Zirkonium und Zirkonium-Chrom-Legierungen in Dampf bei Temperaturen zwischen 325 und 770 °C, *Metallkde.* 62 (1971) 12, 899–909
- K. Vögtli (PTT, Bern, Abteilung Forschung und Entwicklung): 1) Probleme der Bleikabelkorrosion (15. Mitteilung), Wie stark dürfen Bleikabel durch Gleich- und Wechselspannung beeinflusst werden, bis sie korrodieren? deutsche und französische Fassung, in *Techn. Mitt. PTT* 49 (1971) 348–59; 2) Korrosionsgefahr durch Betoneisen, deutsche und französische Fassung in *Bull. SEV* 62 (1971) 22, 272–4
- J. Weber (Sulzer, Winterthur), Die technischen Aspekte der Bildung von Oxidschichten und deren Vermeidung, *Werkstoffe u. Korros.* 22 (1971) 8, 691–7
- K.-H. Wiedemann (EIR, Würenlingen), *Korrosionsverhalten von Baustahl BH 36 S in demineralisiertem Wasser ohne und mit Inhibitorzusätzen*, Teil I: *Elektrochemische Versuche*, Interner Bericht TM-ME-113

3. Laufende Forschungsarbeiten

Im Jahre 1971 wurde in der Schweiz sowohl in den Hochschulinstituten als auch in den Industrielaboratorien sehr intensiv auf dem Korrosionsgebiet geforscht, wobei u. a. Untersuchungen über die folgenden Probleme und Themen im Gange waren:

- Einsatz elektrochemischer Messungen zur Erforschung des Korrosionsverhaltens von nichtrostenden Stählen und Aluminiumlegierungen
- weiterer Ausbau von elektrochemischen Korrosionsprüfmethoden
- Spannungsrißkorrosion von Al–Mg–Zn-Legierungen und Schutzmaßnahmen
- Spannungsrißkorrosion unter dem Einfluß von kleinsten Flüssigkeitsmengen
- Wasserstoffversprödung von Stahl; Einsatz von elektrochemischen Tests
- Untersuchungen über das Korrosionsverhalten von Salzlösungen unter verschiedenen Angriffsbedingungen (Immersion, Tropfen, temporäre Benetzung)
- Tauglichkeit von Inhibitoren für Streusalze
- korrosive Auswirkungen von Immissionen in die Atmosphäre
- Korrosionsprobleme bei Wärmeaustauschern
- metallangreifende Eigenschaften von in organischen Flüssigkeiten gelösten Säuren
- Mechanismus des Korrosionsschutzes bei Zinkanstrichen
- Hochtemperaturkorrosionen in Gasturbinen, Dampfkes-seln und Dieselmotoren; Untersuchungen an Schutz-schichten und Ablagerungen

4. Korrosionsunterricht

Im Jahre 1971 wurde an den beiden Eidgenössischen Technischen Hochschulen ein besonderer Unterricht in Korrosionslehre erteilt:

- An der ETH Zürich hielt wieder Dr. H. Böhni eine 2semestrigige Vorlesung über Metallkorrosion und Korrosionsschutz (je 2 Std. Vorlesung und 1 Std. Übungen pro Woche).
- An der ETH Lausanne wirkte im Sommersemester 1971 zum erstenmal Dr. J. Weber als Dozent für das Korrosionsgebiet (4 Std. Vorlesung und 2 St. Übungen bzw. Praktikum pro Woche).

Kernenergie-Streiflichter

Urananreicherung

Momentan verfügen die Vereinigten Staaten praktisch noch über ein Monopol im Gebiete der Anreicherung von Uran. In Europa sind jedoch Bestrebungen im Gange, dieses zu durchbrechen, wobei zwei Verfahren miteinander in Konkurrenz stehen. Im Bereiche der Gaszentrifuge arbeiten Deutschland, Großbritannien und Holland im Rahmen zweier Gesellschaften zusammen (siehe *Chimia* 1/1972, S. 39). Ende Februar 1972 hat sich nun eine europäische Gesellschaft gebildet, welche das Studium einer Anreicherungsanlage auf Grund der französischen Gasdiffusionstechnik an die Hand nehmen will. An diesem Syndikat sind interessierte Kreise Frankreichs, Deutschlands, Großbritanniens, Italiens, Belgiens und Hollands beteiligt, zum Teil auch solche, die an der Entwicklung der Zentrifuge arbeiten. Bis in etwa zwei Jahren soll somit ein echter Vergleich darüber zustande kommen, ob die Diffusion oder die Zentrifuge in Europa die wirtschaftlichere Lösung darstellt.

Kernkraftwerke

In Anbetracht der Verzögerungen, welche die schweizerischen Kernkraftwerksprojekte wegen der bundesrätlich angeordneten Umstellung auf Kühltürme erfahren haben, beteiligen sich die BKW, EOS und NOK gemeinsam zu einem Drittel an dem im Bau befindlichen französischen Kernkraftwerk Fessenheim-1 (zwischen Basel und Colmar). Es handelt sich dabei um eine reine Überbrückungsmaßnahme. – Das Kernkraftwerk Beznau II der NOK begann am 10. Dezember 1971 mit ungefähr einem Monat Vorsprung auf den Terminplan den Probetrieb aufzunehmen. Die bisherigen Betriebserfahrungen sind sehr gut. Dagegen ist bei Beznau I ein schwerwiegendes technisches Problem aufgetreten: Undichtheiten an den Wärmeübergangsröhren der Dampferzeuger infolge Korrosionserscheinungen, welche auf die Zusammensetzung der für die Behandlung des Speisewassers verwendeten Chemikalien zurückzuführen sind. Im Hinblick auf den Umfang der Schäden wird die Auswechslung der Dampferzeuger studiert, was eine längere Stilllegung des Kraftwerkes zur Folge hätte. – Für ihr nächstes Kernkraftwerk von 800 bis 900 MW haben die NOK Anfang 1972 die Ausschreibungsunterlagen herausgegeben. Dieses soll bei Rüthi im sanktgallischen Rheintal errichtet werden.

Die beiden norddeutschen Energieversorgungsunternehmen Hamburgische Elektrizitätswerke und Nordwestdeutsche Kraftwerke wollen bei Krümmel das bisher größte Kernkraftwerk der Welt mit einem Siedewasserreaktor erstellen. Es wird eine Leistung von 1316 eMW aufweisen und von der KWU (Tochtergesellschaft von AEG und Siemens) erbaut. Daneben gingen in der Bundesrepublik anfangs dieses Jahres die beiden ersten kommerziellen Kernkraftwerke der 600-MW-Klasse – Stade und Würgassen – in Betrieb.

In den Vereinigten Staaten hielt der Auftragsboom für Kernkraftwerke auch in den ersten Monaten 1972 unvermindert an. Die ersten Bestellungen konnten Combustion Engineering (3) und General Electric (5) verbuchen.

Mitte Januar 1972 waren in der westlichen Welt 275 Kernkraftwerkeinheiten (von über 50 eMW) mit einer totalen Leistung von 180 000 MW in Betrieb, im Bau oder in Auftrag gegeben.

Strahlennutzung

Forschungen der Australian Atomic Energy Commission haben gezeigt, daß unterbelichtete oder vergilbte Photographien mit Hilfe der Autoradiographie stark verbessert werden können.

Die US Atomic Energy Commission führte kürzlich eine Konferenz über den Stand der Entwicklung von Systemen durch, bei denen Californium-252 zum Einsatz kommt. Nur relativ wenige große Unternehmen sind in der Lage, für den Eigengebrauch solche Anlagen herzustellen. Dagegen haben schon verschiedene Produzenten von Apparaten und Instrumenten Systeme mit Cf-252-Quellen für den Verkauf entwickelt. – In Los Alamos Scientific Laboratory wurde eine Cf-252-Methode zur Bestimmung des Gehaltes an Pu-239 in Brennelementen entwickelt, die es erlaubt, bis zu 60 Brennstoffstäbe pro Stunde zu untersuchen. – Vertreter der Gamma Industries und von General Dynamics berichteten über die Nützlichkeit von Cf-252 in der Neutronenradiographie. General Dynamics baut eine Neutronenradiographie-Einrichtung mit einer Cf-252-Quelle von 10 mg. – Das «US Geological Survey» erprobt den Einsatz einer Cf-252-Quelle in Kombination mit einem Germanium-Lithium-Detektor zur Bestimmung verschiedener Mineralien in Bohrlöchern. Ferner können Mineralienvorkommen auf dem Meeresboden durch Cf-252-Verfahren festgestellt werden. – Die Anwendung von Cf-252 für Aktivierungsanalyse zwecke erlaubt die Identifizierung von Spurenelementen in Erzen, die rasche Bestimmung des Mangengehalts in der Stahlproduktion, die Feststellung von Vanadium im Erdöl, usw. Auch in der Laboranalyse bietet der Einsatz von Cf-252 mannigfaltige Vorteile.

Seit 3. 1. 72 können amerikanische Kunden bei der AEC begrenzte Mengen Cf-252 in Drahtform beziehen. Die AEC will ab Mitte 1972 auch ausländische Kunden mit Cf-252-Draht beliefern. In dieser Form läßt sich Cf-252 wesentlich einfacher als bisher für geschlossene Quellen weiterverarbeiten. Die AEC hofft daher, auch auf diesem Weg zu einer breiteren Kommerzialisierung des Radionuklids beizutragen.

Mitte Dezember 1971 wurden in der Chirurgischen Universitätsklinik Düsseldorf (Direktor: Prof. Dr. W. Bircks) die ersten Einpflanzungen von nuklearen Herzschrittmachern in der BRD vorgenommen, und zwar an drei männlichen Patienten in der Altersgruppe um vierzig Jahre. Verwendet wurde das Herzschrittmachersystem Alcatel-Medtronic (Frankreich/USA) mit Pu-238-Isotopenbatterien. Das Spezialteam wird von den Oberärzten Dr. J. Ch. Reidemeister, Dr. H. D. Schulte und Dr. E. Marx geleitet.

Im Krankenhaus Enschede wurde am 10. 1. 72 erstmals in Holland ein Herzschrittmacher mit Isotopenbatterien eingepflanzt, und zwar einer dreißigjährigen Patientin. Verwendet wurde das Herzschrittmachersystem Alcatel/Medtronic mit Pu-238-Batterie.

Die Firma Willy Rüsch hat für ihre Co-60-Sterilisationsanlage bei der kanadischen AECL eine weitere Lieferung von etwa 100 000 Ci Co-60 mit einer spezifischen Aktivität von 55 Ci/g bestellt. Die Kobaltlieferung ist kürzlich in Bremerhaven eingetroffen und per Bundesbahn nach Rommelshausen transportiert worden. – Mit dieser Nachfüllung wird die Bestrahlungsanlage eine installierte Aktivität von 225 000 Ci besitzen und damit nicht nur hinsichtlich der Kapazität, sondern auch in bezug auf die installierte Leistung die größte Bestrahlungsanlage im kontinentalen Europa sein. Mehr als 50 % aller Bestrahlungsarbeiten bei Rüsch sind heute bereits Lohnaufträge fremder Firmen, und zwar je zur Hälfte von der chirurgischen Industrie und von der Industrie für Verpackung medizinischer Artikel.

Am Brookhaven National Laboratory wurde ein neues Radionuklid entdeckt: Silicium-33, mit einer Halbwertszeit von 6,3 Sek.

Die amerikanische Hittman Corp. hat mit der «Nuclear Battery Corp.» eine Tochtergesellschaft gegründet, die eine ganze Reihe Radioisotopen-Batterien herstellen soll, in erster Linie für Herzschrittmacher.

P. Feuz

Notizen

Noch bedeutendere Ölvorkommen unter der Nordsee vermutet

Von der «sehr realen Aussicht», daß die Ölvorkommen unter dem britischen Teil der Nordsee ab 1975 fast eine Million Tonnen täglich liefern werden, sprach Sir John Eden, der britische Minister für Handel und Industrie, vor Geschäftsleuten in Schottland. Er bezeichnete den nördlichen Teil der Nordsee als ein für die Erdöl- und Erdgasgewinnung außerordentlich vielversprechendes Gebiet. Gasvorkommen von mehr als 850 000 Billionen m³ sind bereits nachgewiesen worden.

Man nimmt an, daß möglicherweise allein der britische Teil ein Potential habe, das dem früher für die gesamte Nordsee vorausgesagten sehr nahekomme (50 Millionen t/Jahr). Die Entdeckung der Ölvorkommen in der Nordsee

ist ein hervorragendes Beispiel für die Zusammenarbeit zwischen Regierung und Industrie.

Die Ausgaben für die Erforschung würden weiterhin gewaltig sein und die Kosten für die Entwicklung der Ölfelder sogar noch größer. Schon allein für die Entwicklung nur eines bedeutenden Feldes sind etwa 200 Millionen Pfund erforderlich, ein wesentlicher Teil davon für Ausrüstungen. Die Ausgaben für die Entwicklung der Ölfelder in der Nordsee werden diese Zahl um das Mehrfache übertreffen.

Pläne für den Bau riesiger Plattformen, die für die Produktionsbohrungen in der Nordsee benötigt werden, sind bereits weit fortgeschritten, und drei Firmengruppen haben Funde bekanntgegeben, die die Gewinnung von Öl in kommerziellem Umfang aus drei verschiedenen Feldern versprechen.

B. I.

Wirtschaft

Die Ausfuhren der schweizerischen Chemie überschritten im Jahre 1971 die 5-Milliarden-Grenze

Obwohl das internationale Konjunkturbarometer letztes Jahr – besonders auf dem monetären Gebiet – keine Luftsprünge machte, stiegen die schweizerischen Exporte weiterhin an. Dabei waren die einzelnen Industriezweige gewissen Schwankungen unterworfen, wie es die folgende Tabelle zeigt.

verändert, was für die Beständigkeit unserer Absatzmärkte spricht. Der europäische Anteil an den schweizerischen Exportprodukten ist um 0,7 % angestiegen (62,8 %).

Hier sei lediglich erwähnt, daß rund die Hälfte der Chemie-Ausfuhren außerhalb der EWG und der EFTA abgesetzt wurde, was als Indiz für die Universalität der Exportinteressen der schweizerischen chemischen Industrie gewertet werden kann.

	Ausfuhr in Fr. 1000.–		Zuwachsrate in %
	1971	1970	
Maschinen und Apparate	5 601 176	5 174 186	+ 8,3
Chemische Erzeugnisse	5 072 545	4 742 693	+ 7,0
Uhren	2 651 374	2 629 043	+ 0,8
Textilien	2 056 284	1 907 738	+ 7,8
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	1 529 627	1 393 881	+ 9,7
Diverse Metalle	1 103 498	1 335 978	– 17,4
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	1 045 885	972 153	+ 7,6
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	678 265	656 711	+ 3,3
Milch und Molkereierzeugnisse	373 827	363 577	+ 2,8
Diverse Fahrzeuge	201 260	162 153	+ 24,1
Übrige Warengruppen	3 303 138	2 802 155	+ 17,9
Total	23 616 879	22 140 268	+ 6,7 %

Mit einem Zuwachs von 7 % konnte die Chemie die Wachstumsrate des letzten Jahres (10 %) nicht wiederholen, doch steht sie immer noch über dem schweizerischen Durchschnitt von 6,7 %.

Das Jahr 1971 wird trotzdem gewissermaßen ein «Gedenkjahr» für die schweizerische Chemie sein, da die Ausfuhren die 5-Milliarden-Grenze überschritten. 1971 betrugen die Chemie-Exporte 5 072 545 000 Franken und machten somit 21,5 % aller schweizerischen Ausfuhren aus. Damit behauptet die Chemie weiterhin ihren zweiten Platz hinter der Maschinenindustrie.

Im Vergleich zum Vorjahr hat sich die Verbreitung unserer Chemieprodukte auf die verschiedenen Kontinente kaum

In Europa importierten 1971 die EWG-Länder den größten Anteil unserer Chemieprodukte (1678 Millionen), gingen doch 33 % unserer Ausfuhren in die Europäischen Gemeinschaften (was einem Zuwachs von 7 % gegenüber 1970 entspricht). Um 8,1 % stieg der Anteil in den EFTA-Ländern, welche schweizerische chemische Produkte im Wert von insgesamt 879 Millionen kauften, was einem Anteil von 17 % unserer Exporte darstellt.

Der amerikanische Kontinent steht weiterhin an zweiter Stelle (17,5 %), gefolgt von Asien (12,2 %, was einer Abnahme von 0,9 % gegenüber dem Vorjahr entspricht), von Afrika (5,5 %) und Australien/Ozeanien (2 %).

Übrigens ist es interessant, zu wissen, daß der Anteil der schweizerischen Chemie-Übersee-Exporte den allge-

meinen Durchschnitt von 21,5 % übersteigt: in Afrika beträgt er 29,8 %, in Asien 25,1 %, in Amerika 23,9 % und in Australien/Ozeanien 31 %.

An der Zunahme der Ausfuhren unserer Branche sind hauptsächlich die folgenden Sparten beteiligt: Organika (+ 97 Millionen Franken), Pharmazeutika (+ 47 Millionen Franken), Farbstoffe (+ 153 Millionen Franken), Riechstoffe (+ 11 Millionen Franken), Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe usw. (+ 11 Millionen Franken) und Kunststoffe (+ 26 Millionen Franken). Dagegen ging die Ausfuhr von Erzeugnissen des Zolkkapitels 38, zu denen die Schädlingsbekämpfungsmittel zählen, um 23 Millionen Franken zurück.

Die folgende Tabelle zeigt, wie sich 1971 unsere Chemie-Exporte zusammensetzten.

	Export in 1000 Franken	1971 %	1970 %
Organische chemische Erzeugnisse	1 760 818	34,7	35,1
Gerb- und Farbstoffauszüge. Tannine und ihre Derivate.			
Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel.			
Kitte, Tinten	1 140 330	22,5	20,8
Pharmazeutische Erzeugnisse	954 041	18,8	19,1
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	421 085	8,3	9,4
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	297 417	5,9	5,7
Ätherische Öle und Resinoide. Riechstoffe,			
Körperpflege- und Schönheitsmittel	224 309	4,5	4,5
Seifen, organische und oberflächenaktive Stoffe.			
Zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und			
zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche			
Erzeugnisse. Modelliermassen und Dentalwachs	117 388	2,3	2,3
Anorganische chemische Erzeugnisse. Anorganische oder			
organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven			
Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	71 457	1,4	1,4
Diverse Chemikalien und Rohstoffe	65 764	1,3	1,4
Eiweißstoffe und Klebstoffe	11 652	0,2	0,2
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren, Zünd-			
hölzer, Zündmetalllegierungen, leicht entzündliche			
Stoffe	6 351	0,1	0,1
Chemische Erzeugnisse für photographische Zwecke	1 047	—	—
Chemische Düngemittel	886	—	—

Aus dieser Tabelle wird ersichtlich, daß die Schweiz auf dem Gebiet der organisch-chemischen Erzeugnisse und der Gerb- und Farbstoffauszüge sowie der pharmazeutischen Erzeugnisse am meisten exportiert.

Bei der genauen Untersuchung einiger dieser Zollstatistiken sehen wir z. B., daß der Sektor der pharmazeutischen Erzeugnisse (Zollposition 3003.20) Waren im Wert von 869,6 Millionen exportierte, wobei die wichtigsten Abnehmerstaaten die Bundesrepublik Deutschland (68 Millionen Franken), Japan (52 Millionen Franken), Belgien/Luxemburg (51 Millionen Franken), Italien (45 Millionen Franken), Schweden (44,5 Millionen Franken) und Portugal (41,1 Millionen Franken) sind. Auf diesem Sektor machen sich von Jahr zu Jahr jeweils bedeutende Schwankungen bemerkbar. Den größten Rückgang an schweizerischen Medikamenten verzeichnete Venezuela (– 43,3 %), während Polen den größten Zuwachs (+ 163,2 %) vermerkte.

Auf dem Bereich der synthetischen organischen Farbstoffe (3205.01) konnte eine bedeutende Zunahme festgestellt werden: mit 15,1 % (1084 Millionen) erreichten die Ausfuhren auf diesem Gebiet einen Rekord. Mit Ausnahme von Holland und Mexiko nahmen die Importe aller

wichtigen Absatzmärkte zu. Die Einfuhren der USA stiegen um 45,1 % (120,1 Millionen), in Großbritannien um 17,8 % (87,5 Millionen), in Deutschland um 9,3 % (87,2 Millionen), in Frankreich um 27,3 % (69,6 Millionen), in Italien um 16,1 % (67,3 Millionen) und in Japan um 7,9 % (60,5 Millionen).

Auf dem Sektor der Mischungen von Riech- oder Aromastoffen (3304.01) stiegen die Exporte um 2,9 % auf 156 Millionen. Doch die beiden wichtigsten Kunden drosselten ihre Importe (Deutschland um 3,1 % auf 30,2 Millionen und die USA um 11 % auf 22,3 Millionen). Hingegen stiegen die Ausfuhren nach Frankreich um 20,3 % auf 13,2 Millionen.

Auf dem Gebiet der Vitamine und Provitamine (2938.20) ist, verglichen mit dem Jahr 1970, ein empfindlicher Rückgang festzustellen (– 14,9 %), der sich auf allen wichtigen

Märkten spiegelte, besonders in Deutschland (23,3 Millionen – 30,9 % weniger als im Jahr 1970), in Frankreich (15,4 Millionen – 19,5 %), in Japan (13,8 Millionen – 20,8 %), in Italien (12,3 Millionen – 5,9 %), in England (11,5 Millionen – 38,5 %). Hingegen war eine bedeutende Zunahme der Ausfuhren nach den USA zu verzeichnen (11,4 Millionen + 59,8 %).

Somit kann die schweizerische chemische Industrie – trotz Schwankungen innerhalb der verschiedenen Sparten – mit ihren Ausfuhren zufrieden sein. Dies um so mehr, als die ersten Zahlen des Jahres 1972 den «Aufschwung», der Ende 1971 verzeichnet werden konnte, bestätigen.

In einer folgenden Rubrik wird die Bedeutung der Importe auf dem Gebiet der Chemie untersucht werden.

Infochemie

Handelskammer Schweiz–CSSR

In Zürich wurde von rund 150 Vertretern aus dem Wirtschaftsleben beider Länder die Handelskammer Schweiz–Tschechoslowakei gegründet. Zu ihrem ersten Präsidenten wurde Dr. Otto Niederhauser, Leiter der Division Farbstoffe der CIBA-GEIGY AG, Basel, gewählt.

Chronik Informationen Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

«Der Arbeitsvertrag»

Wie bereits im Jahresbericht für 1971 erwähnt wurde (vgl. *Chimia* 26 [1972] 44), ist am 1. Januar 1972 unter der Bezeichnung «Der Arbeitsvertrag» der revidierte 10. Titel des Obligationenrechtes in Kraft getreten, welcher das bisherige Dienstvertragsrecht des OR ersetzt. Separatdrucke sind jetzt bei der Eidgenössischen Drucksachen- und Materialzentrale, Fellerstraße 21, 3000 Bern-Bümpliz, gegen Voreinzahlung von Fr. 2.– auf deren Postscheckkonto 30-520, oder bei schriftlicher Bestellung auch per Nachnahme erhältlich. Im ersten Falle ist auf der Rückseite des Empfangertalons des Zahlungsscheines bzw. des Girozettels zu bemerken: Für 1 Expl. «Arbeitsvertrag», rev. 10. Titel OR.

Neue Mitglieder

Dr. Thomas Clerc,
c/o Laboratorium für organische Chemie ETH,
Universitätstraße 6/8, 8006 Zürich
Dr. Edwin Haselbach, General-Guisan-Straße 22,
4054 Basel
Prof. Dr. Edgar Heilbronner,
Karl-Jaspers-Allee 10, 4000 Basel
Dr. Gaudenz Marx, Choserfeldweg 22, 3400 Burgdorf

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 10 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Chronik



Dr. Max Rutishauser

60jährig

Die Mitglieder des Schweizerischen Chemiker-Verbandes und insbesondere die Mitarbeiter im Vorstand gedenken des 60. Geburtstages ihres Vizepräsidenten. Der Rückblick auf die am 26. April 1912 begonnene Lebensbahn darf das Geburtstagskind mit großer Genugtuung erfüllen.

Max Rutishauser ist noch heute mit ganzem Herzen Thurgauer. Im Doktorhaus «Breitenstein» in Ermatingen verlebte er in einem schöngeistigen Milieu seiner Eltern mit vier Geschwistern die Jugend. Er kam aber auch mit den

bittern Seiten des Lebens in Kontakt, «Breitenstein» war ein Landeserziehungsheim.

Seinen festen Willen, Bestes zu leisten, finden wir schon bald darin bestätigt, daß er nach Absolvierung einer Schlosserlehre bei BBC in Baden zum Teil mit eigenen Mitteln die Maturität und das Chemiestudium an der ETH hinter sich brachte. Er schloß es als Assistent und Doktorand (Arbeit über Alizarinlacke) bei Professor Fierz-David ab.

Nach einem Volontariat im Jahre 1939 in Attisholz trat er 1941 in die heutige Firma Cellulose Attisholz AG ein, war bis 1950 in der Leitung der Kocherei tätig, trat dann als Chef in das Laboratorium über und avancierte 1961 zum technischen Vizedirektor mit den Aufgaben der Führung des Laboratoriums und der Forschung. Dieser Tätigkeitsbereich ist ihm auch mit der Beförderung zum stellvertretenden Direktor im Jahre 1968 geblieben. Es soll auch auf seinen Einsatz für die Nachwuchsförderung hingewiesen werden.

Seine berufliche Tätigkeit führte Max Rutishauser immer wieder nach Schweden, wo er viele berufliche, aber auch freundschaftliche Bindungen pflegt. Er ist als einziger Ausländer Ehrenmitglied der Vereinigung schwedischer Papier- und Zellstoffingenieure. Er erfüllte Chargen in der IUPAC, und dem Schweizerischen Chemiker-Verband diente er von 1956 bis 1959 als Beisitzer im Vorstände und seit 1959 als pflichtbewußter und stets einsatz- und hilfsbereiter Vizepräsident.

Alle Vorstandsmitglieder sind dankbar, Max Rutishauser in ihrem Kreise zu haben. Durch sein bestimmtes, klares und ruhiges Urteil wird immer wieder vieles an seinen richtigen Platz gestellt. Trotz der starken beruflichen Belastung pflegt der Gefeierte eine besonders schöne Familiengemeinschaft, viele Freundschaften und interessiert sich für Kunst und das Schöne, wobei ihm besonders feines Porzellan am Herzen liegt.

So dürfen wir ihm ganz herzlich zum Vollbrachten beglückwünschen und ebenso herzlich wünschen, daß ihm das Glück in allen kommenden Jahren beisteht. L.

Ehrungen

Otto-Naegeli-Preis. Der Stiftungsrat des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung hat Prof. Dr. *Hugo Aebi*, Direktor des Medizinisch-Chemischen Instituts der Universität Bern, den Otto-Naegeli-Preis verliehen. Diese bedeutendste schweizerische Auszeichnung auf dem Gebiet der medizinischen Forschung ist mit 100 000 Franken dotiert und wurde zum elftenmal vergeben. Professor Aebi wurde damit für seine Verdienste in der biochemischen Forschung, insbesondere auf dem Gebiete der Enzyme, der Isoenzyme und der genetisch bedingten Enzymdefekte, ausgezeichnet.

Bergmann-Plakette. Im Rahmen des 20. Fortbildungskongresses der Deutschen Bundesärztekammer in Davos wurde Dr. *Robert Käppeli*, Präsident des Verwaltungsrates der Ciba-Geigy AG, Basel, für seine Verdienste um die Förderung der medizinischen Fortbildung mit der Ernst-von-Bergmann-Plakette ausgezeichnet. Die Ehrung erfolgte in Anerkennung der Verdienste Dr. Käppelis um die Entwicklung der audiovisuellen Information auf dem Gebiet der Fernseh-Großbildprojektion und ihre Verwendung für die medizinische Ausbildung und Fortbildung. Dank den mobilen Eidophor-Farbfernseh-Einheiten, deren Entwicklung Dr. Käppeli persönlich tatkräftig gefördert habe, stünden den Ärzten außergewöhnliche Möglichkeiten der Weiterbildung zum Wohle der Patienten zur Verfügung, heißt es in der Laudatio.

Sandoz-Preis. Das Sandoz-Forschungsinstitut in Wien hat vier österreichischen Wissenschaftlern den erstmals verliehenen, mit je rund 6700 Franken dotierten Sandoz-Preis übergeben. Bei der Gründung des Forschungsinstituts im Juli 1970 war die Verpflichtung eingegangen worden, zur Förderung junger Wissenschaftler einen Betrag von jährlich 160 000 Schilling zur Verfügung zu stellen. In diesem Jahr soll die Gesamtsumme auf 200 000 Schilling für fünf Preisträger erhöht werden.

Ernennungen

Universität Basel. Dr. *Rolf Gleiter* hat sich für Chemie habilitiert.

Universität Bern. Die Erziehungsdirektion des Kantons Bern wählte Prof. Dr. *Hans Reimann*, zur Zeit am Forschungsinstitut für Mathematik der ETH Zürich tätig, zum vollamtlichen Extraordinarius für Angewandte Mathematik. – Dr. med. *Günter-Fred Fuhrmann* wurde zum Privatdozenten für Pharmakologie ernannt.

Universität Genf. Auf den 1. Oktober 1972 wurde Dr. *Alexandre Chorin* zum Ordinarius für Mathematik berufen.

Universität Zürich. Dr. *Detlef Brinkmann* wurde als Assistenzprofessor für Experimentalphysik gewählt.

Universität Lausanne. PD Dr. *Jean-Louis Schelling* wurde zum Assistenzprofessor für klinische Pharmakologie an der medizinischen Fakultät ernannt.

Ecole Polytechnique Fédérale Lausanne. Der Bundesrat wählte Dr. *D. Landolt*, zur Zeit Assistenzprofessor am Energy and Kinetics Department der University of California in Los Angeles, als außerordentlichen Professor für chemische Metallurgie.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Dr. sc. techn. *Jürg Solms*, außerordentlicher Professor für Lebensmittelchemie und -technologie, wurde zum Ordinarius für das gleiche Lehrgebiet und Prof. Dr. *Franz Emch* zum Ordinarius für Verfahrenstechnik der Lebensmittelbereitung befördert. – Dr. *Volkmar Trommsdorff*, außerordentlicher Professor an der Universität Basel, wurde als Ordinarius für Petrographie gewählt. – Zum Extraordinarius wurden befördert: Prof. Dr. sc. techn. *Richard R. Ernst* für das Gebiet «Physikalische Chemie»; PD Dr. rer. nat. *Peter Wachter*, Oberassistent am Laboratorium für Festkörperphysik, für das Gebiet «Experimentalphysik»; PD Dr. sc. nat. *Otto Sticher*, dipl. Apotheker, für «Pharmakognosie».

Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung. Der Bundesrat wählte Prof. Dr. *Hans Heini Gränicher*, Ordinarius für Experimentalphysik an der ETH Zürich, zum Direktor des Eidgenössischen Instituts für Reaktorforschung in Würenlingen. Professor Gränicher wird an der ETH eine beschränkte Unterrichtstätigkeit sowie die Führung einer Forschungsgruppe beibehalten.

Kommission für Molekularbiologie. Zum Präsidenten der Schweizerischen Kommission für Molekularbiologie wurde Prof. Dr. *H. Ursprung*, Ordinarius für Zoologie, insbesondere Entwicklungsbiologie an der ETH Zürich, ernannt.

Todesfälle

† Professor *Hans Fromherz*. In Schwyz ist der deutsche Chemiker Professor Hans Fromherz im Alter von 70 Jahren gestorben. Fromherz ist durch zahlreiche Publikationen und durch zwei Grundlagenwerke in der chemischen Fachwelt international bekannt. Er war Dozent für physikalische Chemie zuerst an der Universität München, später in Heidelberg. Nach seiner Emigration aus Deutschland in die Schweiz nach dem Zweiten Weltkrieg lehrte er am damaligen Kollegium Maria Hilf in Schwyz.

† Dr. *Walter E. Boveri*. In Zürich ist Dr. h. c. Walter E. Boveri, Sohn des Mitbegründers der Firma Brown, Boveri & Cie. in Baden, im Alter von 78 Jahren gestorben. Während 28 Jahren, von 1938 bis 1966, leitete Dr. Boveri als Präsident des Verwaltungsrates die Geschicke der Firma. Die Universität Bern verlieh ihm 1955 den Titel eines Doktors der Philosophie ehrenhalber und die ETH Zürich 1966 den Titel eines Ehrendoktors der technischen Wissenschaften.

Berichte Informationen

Generalversammlung der Schweizer Mustermesse Basel

An der gut besuchten Generalversammlung der Schweizer Mustermesse vom 3. März 1972 ehrte Präsident Dr. Edmund Wyß zunächst das Wirken des in den Ruhestand getretenen Messedirektors Dr. Hermann Hauswirth. Jahresbericht und -rechnung wurden einstimmig gutgeheißen; bei einem Ertrag von 19,8 Millionen und einem Aufwand von

17,1 Millionen verbleibt nach Abschreibungen von 2 Millionen ein Betriebsüberschuß von rund 700 000 Franken, der für eine fünfprozentige Verzinsung der Anteilscheine und für verschiedene Reserven verwendet wird.

In einem ausführlichen Grundsatzreferat bekannte sich der neue Messedirektor, Dr. Frédéric P. Walthard, zu einer gestrafften Messeorganisation, die der alljährlichen Frühjahrmesse in Basel den Charakter als Schweizer Muster-

messe wahr, gleichzeitig aber auch ausländische Angebote in einzelnen Warengruppen unter bestimmten Voraussetzungen vorsieht. Ein Beispiel hierfür ist neben der nun internationalisierten Baumesse an der Mustermesse die erstmalige Beteiligung der europäischen Uhrenindustrien an der diesjährigen Uhrenmesse. Die auf den europäischen Wirtschaftsraum ausgerichtete Internationalisierung der Messe wird sich unter Berücksichtigung gewisser Kautelen nur schrittweise vollziehen.

In bezug auf die internationalen Fachmessen postulierte Dr. Walther die Schaffung überblickbarer, auf ganze Bedarfsbündel ausgerichteter Messen, die sich nicht mit ähnlichen Veranstaltungen im gleichen Wirtschaftsraum überschneiden.

Die für die Zulassung ausländischer Erzeugnisse oder Aussteller an der Schweizer Mustermesse erforderliche Statutenänderung wurde mit allen gegen 8 Stimmen gutgeheißen.

Promotionsfeier an der ETH Zürich

An der Promotionsfeier der ETH-Z überreichte der Rektor, Prof. Dr. Pierre Marmier, die Doktorurkunden an 66 Doktoren – wovon vier Damen – oder deren Vertreter. 35 neue Doktoren konnten an der Übergabe nicht teilnehmen, da sie sich zum Teil bereits im Ausland oder in Übersee befinden. Obwohl manche Dissertation bald einmal überholt sei, bilde sie ein wesentliches Glied in einer Kette von Erkenntnissen, da jede Untersuchung zur Aufklärung eines größeren Problemkreises beitrage. Der ETH-Rektor entließ die jungen Doktoren nicht ohne Verpflichtung ihrer Schule gegenüber: Neben dem persönlichen und wissenschaftlichen Wertmaßstab ließe sich ein weiterer errichten, der gesellschaftliche. Wenn nicht einmal Forscher fähig seien, die Bedeutung ihrer Arbeiten in ihrer ganzen Tragweite zu erfassen, wie könnten dann Laien darüber urteilen, was wichtig sei? Leider sei diese unsachgemäße Kritik in letzter Zeit überlaut geworden und habe daher die Wissenschaft vor eine weitere Aufgabe gestellt: diese destruktiven Tendenzen zu neutralisieren. Die neuen Doktoren könnten auch dazu einen wesentlichen Beitrag leisten.

In seiner Festansprache kam Dr. Walter Hälgl, Professor für Reaktortechnik, auf die Entwicklungsgeschichte eines Doktors zu sprechen, die er sinnvoll mit dem Weinbau verglich, der in jahrtausendealter Tradition die Qualität immer über die Quantität gestellt hat. Mit allegorischen Bildern illustrierte der Redner den beschwerlichen Werdegang eines Studierenden vom Maturanden zum Doktoranden. Er legte dar, daß eine gesunde Gemeinschaft ohne weiteres Angriffe erträgt und daß erst, wenn diese übermäßig zunehmen, Gegenmaßnahmen erforderlich seien. Der verliehene Dokortitel sei mit einer Etikette zu vergleichen, die heute noch ein anerkanntes Signet der ETH darstelle. Aber nur wenn die Qualität vor die Quantität gestellt werde, könne das gute ETH-Bild in der Öffentlichkeit vor dem Verblässen bewahrt werden.

Amalgamation of Chemical Societies in England

The Chemical Society of London, the Royal Institute of Chemistry, the Faraday Society and the Society for Analytical Chemistry announce their amalgamation into a common membership as from 1 January 1972. For practical and financial reasons the Charters of *both* the Chemical Society and the Institute are being retained and this will mean that both will continue to elect their own Councils and maintain separate legal existences although serviced by an almost completely integrated staff.

The Royal Institute of Chemistry retains sole responsibility for professional matters and for examining and qualifying. These activities are inconsistent with the wholly charitable status of the Chemical Society and this was one of the major reasons why it was necessary to retain two charters in the amalgamated organisation. The services of the Institute will, of course, still only be open to members who join the Institute as well as the Society.

The Chemical Society, on the other hand, adds to its learned society activities the analytical interests of the Society for Analytical Chemistry and the physical chemistry interests of the Faraday Society. It also takes over the extensive educational programmes and publications of the Royal Institute of Chemistry. One important consequence of amalgamation is the unification of External Relations through the External Relations Board which will be responsible for the development and strengthening of contacts on all matters concerning the progression and science or chemistry with sister societies at home and abroad and with the government and public, educational and industrial organisations.

Die Dechema im Jahr 1972

Im Februar/März sind 16 Fach- bzw. Arbeitsausschüsse zusammengetreten. Rund 140 Forschungsarbeiten wurden zur Diskussion gestellt.

Das Tagungsprogramm begann Anfang März mit dem Tutzing-Symposium zum Thema «Technische Biochemie», bei dem die Zahl der Anmeldungen die verfügbaren Plätze überstieg; es folgte am 16. März ein Kolloquium zum Thema «Mathematische Modelle für Extruder». Am 15. und 16. Juni findet die Dechema-Jahrestagung statt, die wiederum im wesentlichen der Information über aktuelle Ergebnisse aus Forschung und Entwicklung gewidmet ist. Als Hauptthemen sind «Neue Verfahren der Chemischen Technik», «Forschungsergebnisse der Technischen Chemie» und «Oberflächenschutz durch Inhibitoren» vorgesehen. Eine besondere Vortragsreihe wird gemeinsam mit der Schwedischen Akademie der Ingenieurwissenschaften gestaltet und vorwiegend Probleme des Umweltschutzes behandeln. Anfang Dezember stehen wiederum ein Konstruktions-Symposium sowie ein Symposium über «Methoden der Oberflächenanalyse» auf dem Programm. Ein Hauptteil der Arbeit wird der Vorbereitung der Achema 1973 gewidmet sein. Es entstehen das Tagungsprogramm und das *Achema-Jahrbuch*. – Auf dem Gebiet der Ausbildung und Fortbildung werden wieder zahlreiche Kurse und Seminare veranstaltet, die sowohl im Dechema-Institut als auch in Hochschulinstituten stattfinden. Der Dechema-Unterrichtsausschuß für Technische Chemie wird sich mit der weiteren Entwicklung dieses Fachgebietes an den Hochschulen und an den Fachhochschulen befassen und seinen Erfahrungsaustausch über Lehr- und Lernmittel des Chemie-Unterrichts fortsetzen.

Schließlich werden in diesem Jahr die ersten Früchte der langjährigen Vorbereitungsarbeiten für die Dokumentation mittels EDV-Anlage reif, denn der Thesaurus und eine erste Rate von Kurzreferaten werden in den Speicher eingespeist. Spätestens zur Achema 1973 sollen auf Teilgebieten Recherchen möglich sein.

Schweizerische Gesellschaft für Umweltschutz

Wir wollen die natürlichen Lebenselemente schützen und erhalten, damit das Gleichgewicht zwischen Luft, Wasser, Boden, Fauna, Flora und dem Menschen wiederhergestellt wird.

Das sind unsere Probleme:

- Abstimmen jeder wirtschaftlichen Entwicklung auf die Bedürfnisse des Umweltschutzes
- Sparsamkeit in der Verwendung der Energie- und Rohstoffvorräte, die begrenzt sind
- Begrenzung des Bevölkerungszuwachses
- Reinhaltung von Luft, Wasser und Boden
- Schadloose Beseitigung von Abfällen
- Schutz der Nahrungskette vor Giftstoffen
- Schutz vor Lärm
- Schutz von Fauna und Flora
- Raumplanung im Interesse eines Gleichgewichts zwischen Siedlungs-, Wirtschafts-, Erholungsräumen und ihrer Infrastruktur

Elektronik und Galvanik bei BBC

Im heutigen Zeitalter der Fernsteuerung und Computertechnik kommt der Entwicklung auf dem Gebiet der industriellen Elektronik große Bedeutung zu. Brown Boveri ist seit über dreißig Jahren in diesem technischen Bereich tätig.

Elektronik bei Brown Boveri

Ein Informationstag des BBC-Geschäftsbereiches Elektronik gewährte Vertretern von Behörden und Presse einen Einblick in die moderne Fabrik in Ennetburg/Untersiggenthal, mit deren Bezug ein wichtiger Schritt auf dem Weg zur notwendigen Konzentration, zu rationellen und fachgerechten Arbeitsbedingungen vollzogen wurde.

Nach Begrüßung der Gäste durch Dr. Sontheim, Mitglied der Konzernleitung, orientierte Direktor Dr. Schüpbach über Entwicklung, Tätigkeit und Organisation des Geschäftsbereiches Elektronik, der heute in 30 Abteilungen 2700 Mitarbeiter, darunter 800 Ingenieure, umfaßt.

Der Geschäftsbereich gliedert sich in die fünf Teilbereiche Datentechnik, Industrielle Elektronik, Elektronische Komponenten, Nachrichtentechnik und Schutztechnik. In über 20 Produktgruppen wird z. B. von Senderöhren über elektronische Schutzeinrichtungen und medizinische Apparate bis zur Bahnautomatisierung und komplizierten Steuer- und Regelungsanlagen ein breit gefächertes Produktionsprogramm angeboten. Im Zeichen der Rationalisierung und Automatisierung öffnen sich der Elektronik immer weitere Anwendungsgebiete.

Bürogebäude und Galvanikanlage

Mit der Fertigstellung der modernen Galvanikanlage und des zweiten Büro- und Laborgebäudes neben dem bereits früher errichteten Labortrakt mit angebauter Shedhalle für die Printfabrikation wurde die zweite Ausbaustufe des Elektronikwerkes in Ennetburg vollendet.

Ein Rundgang durch das Büro-Laborgebäude gab einen Einblick in die zu verschiedenen Verwendungszwecken eingerichteten Räume mit modernen Arbeitsplätzen, die für die Abteilung «Technik Radiokommunikation» bestimmt sind. Nebst Büros, Laboratorien, Prüffeldern und Werkstätten ist auch die Verkaufsabteilung im gleichen Gebäude untergebracht.

Umweltschutz an erster Stelle

Die Besichtigung der Galvanik mit ihren Bädern für die Oberflächenbehandlung von Werkstoffen überzeugte die Teilnehmer davon, daß keine Kosten für den Schutz der Umwelt gescheut wurden. Die fugenlosen, rißfesten Bodenwannen im Erd- wie im Obergeschoß und die säurebeständige Grube unter dem Gebäude verhindern jegliches Durchsickern flüssiger Stoffe in das Grundwasser. Die mehrstufige Abwasserreinigungsanlage und die stetige Kon-

trolle der geringen Abwassermenge, die in die Kanalisation gelangt – über 95 % der Abwässer werden in geschlossenem Kreislaufsystem wieder verwendet –, schließen eine Verschmutzung der offenen Gewässer praktisch aus. Auch die Abluft wird intensiv gereinigt, bevor sie, mit einer großen Menge an Frischluft vermischt, ausgeblasen wird, so daß weder eine Beeinträchtigung der Umwelt noch Geruchsbelästigung zu erwarten sind.

Beispiele aus der Praxis

Eine kleine Ausstellung ausgewählter Elektronikprodukte von besonderem Interesse rundeten die erhaltenen Eindrücke ab. Der Nachmittag war für Demonstrationen in der Elektronikfabrik reserviert. U. a. wurden ein 250-kW-Kurzwellensender, dessen Aufbau und automatischer Betrieb sowie Fernwirkanlagen im Prüffeld gezeigt.

Heute präsentiert sich die Elektronikfabrik in Ennetburg als ansehnlicher Werkkomplex; noch ist die Konzentration dieses Teilbereiches aber nicht vollendet. Für den Endausbau werden noch weitere Fabrikationsstätten notwendig sein; eine wesentliche Verbesserung und Erleichterung des Betriebes aber bringen die nun bezogenen Bautappen.

Liquid-Chromatographie-Symposium

Am 16. März 1972 veranstaltete die Philips AG in Zürich in gediegener Form und mit gegen 200 Teilnehmern ein Symposium über Flüssigkeitschromatographie. Vier kompetente Referenten teilten sich mit theoretischen Betrachtungen und praktischen Hinweisen in die Vortragsreihe. Ihre kurzgefaßten Autoreferate seien hier wiedergegeben.

Molekulare Wechselwirkung und chromatographische Trennung (Prof. Dr. E. sz. Kováts, EPF-L, Lausanne)

Chromatographische Trennung zweier Komponenten ist dann möglich, wenn die Verteilungskoeffizienten der zu trennenden Komponenten im vorliegenden Trennsystem verschieden sind. Diese Unterschiede werden durch die verschiedenen starken Wechselwirkungskräfte (WWK) zwischen den Molekeln der gelösten Substanz und denen der Trennphasen bewirkt. Somit ist ein eingehendes Verständnis der Natur der WWK grundlegend zum Verständnis des Trennvorganges. Es wurde gezeigt, daß die aus gaschromatographischen Messungen gewonnenen Kenntnisse der WWK leicht mit den Trenneigenschaften von Flüssigkeit/Flüssigkeit-Trennsystemen in Beziehung gebracht werden können.

Optimale Parameter in der Flüssigkeitschromatographie (Prof. Dr. J. Halász, Universität des Saarlandes, Deutschland)

Die Anforderungen, die an ein zeitgemäßes flüssigkeitschromatographisches Gerät gestellt werden, wurden diskutiert. Etwas entfernt von nur theoretischen Hinweisen des ersten Referates werden praktische Hinweise – weitgehend quantitativer Art – gegeben, mit deren Hilfe man die optimalen Bedingungen für schnelle Flüssigkeitschromatographie annähern kann. U. a. soll auch die Frage der optimalen Teilchengröße diskutiert werden.

Trennungen an verschiedenartigen stationären Phasen in der Flüssigchromatographie (Prof. Dr. H. Engelhardt, Universität des Saarlandes, Deutschland)

Die Vor- und Nachteile fester und flüssiger stationärer Phasen wurden zuerst diskutiert. Die relativen Retentionen an aktiven Festkörpern können verändert werden, indem man a) deren Oberfläche chemisch modifiziert, b) die chemische Zusammensetzung des Eluenten ändert. Vor- und Nachteile dünner und dicker Filme in der Flüssigchromato-

graphie wurden gezeigt, Unterschiede zwischen porösem Trägermaterial und Festschichtkügelchen wurden besprochen und sämtliche Fragen anhand praktischer analytischer Trennungen diskutiert.

The F. I. D. Liquid Chromatograph and its Applications (Mr. P. J. Ridgeon, Pye Unicam Ltd., Cambridge, England)

Unlike many other liquid chromatograph detectors, the moving wire phase transformation liquid chromatographic detector responds to virtually all organic substances and is compatible with gradient elution techniques. The sample material remaining on the wire after removal of the solvent is oxidized by heating in air and the resulting carbon dioxide converted to methane by reaction with hydrogen on a nickel-catalyst. The methane is then detected using a flame ionization detector. The detector will be described in detail and its use will be illustrated by discussion of a number of applications of the instrument.

Die Diskussion

unter der Leitung von Dr. A. Wehrli, SANDOZ AG, Basel, trug zur Abklärung bei. Jedenfalls liegt in der neueren Chromatographieform noch ein weites Feld für die Forschung, und es ist heute noch nicht vollständig überblickbar, wo sie bessere Dienste leistet als die herkömmlichen Chromatographie-Trennungsmethoden.

Schließlich konnte auch noch der Flüssigchromatograph der Philips AG besichtigt werden.

Veranstaltungen

Inland

Swisspack 72

2. Internationale Verpackungsmesse, 6. bis 10. Juni 1972 in der Schweizer Mustermesse, Basel.

53. Lausanner Messe – Comptoir Suisse

vom 9. bis 24. September 1972 in Lausanne.

Basler Chemische Gesellschaft. 20. April: Prof. Dr. F. Lings (Institut für Mikrobiologie der Universität Hohenheim, Stuttgart), Anaboler und kataboler Stoffwechsel in Mikroorganismen. – 4. Mai: Prof. Dr. J. W. Cornforth (Milstead Laboratory of Chemical Enzymology, Sittingbourne, Kent), Some progress in enzyme stereochemistry (jeweils um 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität).

Berner Chemische Gesellschaft. 14. April: Prof. Dr. W. Luck (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg), Spektroskopische Beiträge zur Struktur des Wassers. – 5. Mai: Prof. Dr. W. Pfeleiderer (Universität Konstanz), Pteridinnukleoside – strukturanaloge Nukleinsäurebestandteile (jeweils um 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität).

Chemische Gesellschaft Freiburg. 18. April: Prof. Dr. J. D. Dunitz (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), Thema noch nicht bekannt. – 16. Mai: Prof. Dr. K. Hafner (Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt), Pentalen – Synthese und Eigenschaften (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität).

Chemisches Kolloquium der Universität Zürich. 25. April: Professor R. Scheffold (Organisch-Chemisches Institut der

Föderation Europäischer Chemischer Gesellschaften

Gründung der Arbeitsgruppe Analytische Chemie

Am 1. März 1972 fand im Carl-Bosch-Haus in Frankfurt am Main die von der G D Ch-Geschäftsführung der Föderation Europäischer Chemischer Gesellschaften vorgeschlagene Gründung der Arbeitsgruppe für Analytische Chemie innerhalb dieser Föderation statt. Der Gründungsversammlung wohnten 12 Delegierte der Mitgliedsgesellschaften aus Belgien, der BRD, England, Frankreich, Holland, Jugoslawien, Österreich und Polen bei.

Aufgaben der Arbeitsgruppe werden die Koordinierung von Veranstaltungen auf dem Gebiet der analytischen Chemie in Europa sowie die Durchführung der Euroanalysis-Konferenzen sein, die in dreijährigem Turnus an wechselnden Orten in Europa jeweils in der ersten Septemberwoche stattfinden sollen. Euroanalysis 1 findet, wie bereits angekündigt, vom 28. bis 31. August 1972 in Heidelberg statt. Eine weitere Aufgabe sieht die Arbeitsgruppe in der Sammlung und im Studium analytischer Methoden, die vor allem für die Umweltanalytik auf internationaler Ebene empfohlen werden können. Es ist selbstverständlich, daß die Arbeitsgruppe eng mit anderen internationalen Gremien, vor allem der IUPAC, die auf diesem Gebiet tätig sind, zusammenarbeitet.

Professor Dijkstra, Holland, wurde zum Vorsitzenden der Arbeitsgruppe gewählt, nachdem sich die Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging bereit erklärte, die weiteren Sekretariatsarbeiten nach der Vorbereitung durch die G D Ch zu übernehmen.

Universität Fribourg), Neuere Methoden der organisch-chemischen Synthese. – 2. Mai (wird eventuell auf einen späteren Zeitpunkt verschoben): Prof. Dott. L. Canonica (Istituto di Chimica Organica della Facoltà di Scienze della Università, Milano), Biosynthese der Mycophenolsäure. – 9. Mai: Prof. Dr. A. Rabenau (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart), Hydrothermalsynthesen in sauren Medien (jeweils 17.00 Uhr im Hörsaal Nr. 102 der Chemischen Institute der Universität Zürich).

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich. 4. Mai: Dr. F. Tomamichel (Photographisches Institut der ETH Zürich), Lichtstreuung und Tonreproduktion (Neue Versuche und Erkenntnisse). – 18. Mai: Dr. R. Shaw (Ciba-Geigy Photochemie AG, Fribourg), Image Evaluation as an Aid to Emulsion Design (Neue Modellberechnungen; deutsche Zusammenfassung wird verteilt werden) (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal 22 f, Clausiusstraße 25).

Ausland

International Union of Pure and Applied Chemistry

Microsymposium on Photochemical Processes in Polymer Chemistry, Juni 12–15 1972, Louvain (Belgium). Inquiries: Prof. F. C. De Schrijver, Chemistry Department, University of Louvain, Celestijnenlaan 200 F, B-3030 Heverlee (Belgium).

IUPAC – EUCEPA

Symposium über künstliche Polymere bei der Papierherstellung in Helsinki vom 5. bis 8. Juni 1972. Anfragen: L. Neimo,

Sekretär, IUPAC – EUCEPA Symposium, Finnisches Zellstoff- und Papierforschungsinstitut, Postfach 10 136, 00101 Helsinki 10 (Finnland).

IFAC 72

Überblick über Neuentwicklungen auf dem Gebiet des Korrosionsschutzes und der Endbearbeitungstechnik: Industrial Finishing and Anti-Corrosion Exhibition vom 6. bis 9. Juni 1972 im Londoner Earls Court. Auskünfte: Brintex Exhibitions Ltd., 178-202 Great Portland Street, London W1N 6NH.

5. IFAC-Weltkongreß 12. bis 17. Juni 1972 in Paris

Veranstalter: International Federation of Automatic Control (IFAC). Auskünfte: VDI/VDE, Fachgruppe Regelungstechnik, 4 Düsseldorf 1, Postfach 1139.

8th International Congress on Clinical Chemistry

Copenhagen, 18–23 Juni, 1972. Inquiries: 8th International Congress on Clinical Chemistry, Rigshospitalet, Blegdamsvej 9, DK-2100 Copenhagen Ø, Denmark.

Bücher

Emission Spectrochemical Analysis. By *M. Slavin*. Volume 36 in *Chemical Analysis*, edited by P. J. Elving and I. M. Kolthoff. 254 pages. Wiley-Interscience, 1971. Bound £7.75. – L'analyse par spectrométrie d'émission est connue depuis fort longtemps. L'auteur présente ici le côté analytique de cette technique en insistant judicieusement sur l'instrumentation de la méthode. – Outre les généralités sur les différentes méthodes spectroscopiques, ce livre comprend deux parties bien distinctes: 1. La première partie donne les principes de base de la construction d'un spectrographe ou d'un spectromètre. On y définit les caractéristiques des monochromateurs (prismes ou réseaux) ainsi que leurs performances. Plusieurs types d'appareils commerciaux sont décrits. L'auteur précise aussi les critères qui doivent guider le choix d'un spectrographe (ou spectromètre) lors de son achat. Un chapitre est consacré aux différents types de sources spectrochimiques, comme l'arc, le laser, la torche à haute fréquence, la flamme à haute température. Une description assez détaillée du réglage d'un spectrographe permet de se rendre compte qu'en plus de l'alignement des parties optiques, il faut encore tenir compte de sa luminosité qui est un compromis entre la qualité de la lumière provenant de la source et la résolution de l'appareil (qualité du système optique). 2. La deuxième partie est plus particulièrement axée sur les méthodes analytiques qualitatives et quantitatives. – L'auteur montre qu'il suffit d'identifier relativement peu de raies parmi les centaines d'un spectre pour déterminer un élément, en vérifiant par exemple leurs intensités relatives. Il se borne à donner les principes de l'analyse quantitative car les résultats dépendent essentiellement des facteurs recherchés par l'analyste. Il y discute naturellement des problèmes inhérents aux mesures du noircissement des émulsions photographiques. – Ce livre contient en appendice les listes des livres, journaux et périodiques traitant du sujet ainsi qu'une liste de maisons fabriquant des équipements de spectroscopie. Pour les lecteurs intéressés à l'histoire de cette méthode, 303 références allant de 1861 à 1969 satisferont leur curiosité. – Ce volume est d'un niveau très général et donc accessible à tout scientifique qui désire se faire une idée de la méthode. Sans grandes explications quant aux phénomènes propre-

Second International Symposium on Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

Organised by the Chemical Society Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy Discussion Group. University of Surrey, 3–7 July, 1972. Inquiries: The Chemical Society, Burlington House, London W1V 0BN.

Second Discussion Conference on Macromolecules: Macromolecular Matrices and Carriers of Biological Functions

Prague, August 21–24, 1972. Inquiries: Secretariat, Institute of Macromolecular Chemistry, 1888 Petřín, Prague 6 (Czechoslovakia).

Entscheidung, Planung und das elektronische Rechenggerät

117. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, 5. Europäisches Symposium der Arbeitsgruppe «Routinerechenprogramme und Anwendung elektronischer Rechenanlagen in der chemischen Technik». London, 12. bis 14. September 1972. Auskünfte: D. D. C., The Institution of Chemical Engineers, 16 Belgrave Square, London SW1X 8PT (England).

ments dits et à leur interprétation, il convient particulièrement aux analystes soucieux de connaître l'instrumentation et les principes de base de la spectrochimie par émission. Il est à recommander à toute personne s'initiant à cette technique.

J.-Cl. Landry

Progress in Bioorganic Chemistry, Vol. 1. Herausgegeben von *E. T. Kaiser* und *F. J. Kézdy*. IX + 369 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £7.00. – Wie dem Vorwort der Herausgeber zu entnehmen ist, soll mit diesem Buch eine Reihe beginnen, in der die Entwicklung eines neuen Gebietes, nämlich der bioorganischen Chemie, in Form von zusammenfassenden Monographien dargestellt wird. Die bioorganische Chemie setzt sich als wichtigstes Ziel die Aufklärung der biochemischen Reaktionen im Sinne der organisch-chemischen Reaktionsmechanismen. Die ersten Arbeiten konzentrierten sich auf die Erforschung der Allgemein-Säure/Allgemein-Base-katalysierten Reaktionen, der hydrolytischen Reaktionen sowie auf das Studium der Funktion der Proteine bei der enzymatischen Katalyse. Andere Gebiete stehen erst am Anfang einer Aufklärung oder sind noch völlig unerforscht; so u. a. die Mechanismen der enzymatischen Katalyse der meisten Enzyme, der Oberflächenkatalyse auf und des Transportes durch biologische Membranen. – In diesem ersten Band der Reihe werden drei Themen behandelt: Ein von *A. S. Kirby* und *A. R. Fersht* verfaßtes Kapitel befaßt sich mit der intramolekularen Katalyse. Es wird gezeigt, wie verschiedenen funktionelle Gruppen, wie Carboxyl, Amid, Amin, Imidazol und Hydroxyl, sich innerhalb des reagierenden Moleküls katalytisch an gewissen hydrolytischen Prozessen und Umlagerungen beteiligen, was zu unerwartet hohen Reaktionsgeschwindigkeiten führt. Diese Ergebnisse werden mit Hilfe der Mechanismen der organischen Chemie erklärt und auf Grund von kinetischen Messungen auch quantitativ erfaßt. – Das Proton in biologischen Redoxreaktionen ist das Thema des zweiten Beitrages, in welchem *G. A. Hamilton* die Rolle der Coenzyme in den Reaktionsmechanismen beschreibt. Der Autor vertritt die Auffassung, daß der Mechanismus vieler enzymatischer Redoxreaktionen nahe verwandt ist mit anderen enzymatischen Reaktionen und daß sowohl die Protonenübertragung als auch die saure

und basische Katalyse wahrscheinlich die gleich große Bedeutung in den Redoxreaktionen hat wie in anderen organischen Reaktionen. – Mit dem dritten Thema, über Metallionen in der enzymatischen Katalyse, befaßte sich J. E. Coleman. Metall-Enzym-Komplexe eignen sich besonders für spektroskopische Untersuchungen. Neben der Anwendung von traditionellen Methoden wie IR- und UV-Absorption werden auch Untersuchungen mit NMR-, ESR- und Mößbauer-Spektroskopie beschrieben. Experimente mit hydrolytischen, hydratisierenden und oxydierenden Enzymen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus führen zu wichtigen Ergebnissen. – Das Buch ist sowohl dem Biochemiker als auch dem an der Biochemie interessierten Chemiker zu empfehlen. A. Cogoli

Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 14. Herausgegeben von S. J. Lippard. V + 442 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 11.75. – Der weitaus umfangreichste Beitrag des neuesten Bandes der bekannten und bewährten Fortschrittsreihe stammt von R. H. Holm und M. J. O'Connor: «The Stereochemistry of Bis-Chelate Metal-(II)-Complexes» Die Autoren geben eine umfassende Übersicht über Komplexe mit der Koordinationszahl 4, welche in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln löslich sind. Die Variation der Stereochemie wird dabei einerseits in Abhängigkeit des Metallions bei jeweils gleicher Ligandstruktur und andererseits als Funktion der Ligandstruktur bei gleichem Metallion diskutiert. K. Vrieze und P. W. N. M. van Leeuwen geben einen Überblick über die Anwendungen der kernmagnetischen Resonanzmethoden beim Studium der Dynamik von metallorganischen Verbindungen der Übergangsmetalle. Ein Beitrag von B. L. Laube und C. D. Schmulbach befaßt sich mit der Synthese verschiedener anorganischer Substanzen mittels elektrolytischer Methoden in nichtwässrigen Lösungsmitteln. D. M. Gruen diskutiert die Ergebnisse der Elektronenspektroskopie bei hohen Temperaturen, und zwar bei binären Verbindungen der 3d-Übergangsmetallionen, Lanthaniden und Actiniden. G. A. Ozin beschreibt Anwendungen der Laser-Raman-Spektroskopie in Gasphase sowie bei Einkristallen einiger anorganischer Verbindungen. G. Geier

Chimie Organique, Tome I: Chimie Organique Générale. Par A. Kirrmann, J. Cantacuzene et P. Duhamel. 328 pages. Edition Colin, Paris 1971. 53.00 F. – Dans ce texte, les auteurs ont véritablement mis «la charrue devant les bœufs». Avec une logique assez curieuse, ils nous font connaître la manière dont un étudiant français commence ses études en Chimie Organique. Apparemment, il se trouve dans un laboratoire confronté par un produit organique, dont il aimerait connaître la structure. Après avoir procédé à la vérification de sa pureté et obtenu une bonne analyse élémentaire et spectrale, il élucide finalement son architecture moléculaire. C'est seulement à ce moment là qu'il se demande comment la molécule était préparée. L'organisation de ce livre est fondée sur cette suite d'événements constituant une sorte de voyage de découvertes et, malheureusement, c'est ici que gisent les défauts. – La Chimie n'est pas un musée où les étudiants peuvent se promener à volonté et manipuler des objets chimiques avec un certain étonnement. La Chimie est une science expérimentale où celui qui la pratique devrait être créateur et non pas explorateur. On peut admettre qu'écrire un texte valable en Chimie Organique Générale est toute une affaire. La difficulté essentielle est l'organisation ainsi que la sélection de la matière. A mon avis, la logique à suivre, et qui devrait être enseignée, commence par la liaison, suivie par la stéréochimie, la réactivité, la synthèse et l'analyse. Malheureusement, cette procédure n'a pas été suivie, et beaucoup trop d'importance a été donnée à

l'analyse (chapitre 2, 60 pages). La plupart de la discussion dans le chapitre 2 traite des groupes fonctionnels, et ceci est regrettable étant donné que la signification chimique est encore à apprendre, cette matière se trouvant dans le chapitre suivant. – D'autre part, il me semble un peu inutile de discuter la résonance magnétique nucléaire du gem-difluorocyclohexane avant que l'inversion conformationnelle ait été étudiée dans le chapitre suivant sur la stéréochimie (chapitre 3). De même, il est difficile d'apprécier le chapitre 3 avant d'avoir appris quelque chose au sujet des orbitales moléculaires et de connaître comment celles-ci fixent la forme des molécules. Dans l'introduction, les auteurs se donnent la peine de nous informer que les chapitres 5 à 7 seront consacrés à l'étendue réelle du champ des espèces chimiques. En outre, ils nous disent que les macromolécules sont extrêmement importantes en technique et en biologie et c'est pour cette raison-là qu'il a fallu donner un exposé d'ensemble. Malheureusement, ces promesses n'ont guère été tenues et on note que seulement cinq pages ont été consacrées à la systématique en chimie organique (chapitre 5), cinq pages aux interactions physiques entre les espèces chimiques (chapitre 6) et cinq petites pages aux colloïdes et aux macromolécules (chapitre 7). – Les autres chapitres sont bien faits mais un peu fragmentés. Les dessins sont excellents. C. W. Jefford

Structures, Mechanisms and Spectroscopy: 120 Problems, 60 Solutions for the Organic Chemist. Von J. C. Maire und B. Waegell. Documents on Chemistry, Vol. 2. XII + 300 Seiten. Gordon & Breach Science Publishers, London/New York/Paris 1971. Gebunden £ 3.10. – Nach dem Vorwort der Autoren soll das Buch den Studenten der organischen Chemie mit Problemen konfrontieren, zu deren Lösung Kenntnisse der modernen spektroskopischen Methoden (NMR, IR, UV, MS) sowie der Reaktionsmechanismen notwendig sind, mit Problemen der Strukturaufklärung, die sich dem Organiker in der Praxis stellen können. Dementsprechend werden 120 Beispiele, die der neueren chemischen Literatur entnommen worden sind, in einem ersten Teil – nach NMR-Gesichtspunkten gegliedert – präsentiert. – Ein 1. Kapitel umfaßt 34 Aufgaben, zu deren Lösung elementare Kenntnisse über chemische Verschiebungen der NMR-Absorptionen und Kopplungskonstanten notwendig sind; ein 2. Kapitel enthält 26 Probleme, die vor allem stereochemische Gesichtspunkte betreffen. Auf einen kurzen Abschnitt (10 Übungen) über zeitabhängige Phänomene folgen 18 Beispiele mit NMR-Spektren schwerer Kerne, während im 5. Kapitel 32 Probleme gestellt werden, zu deren Lösung alle Möglichkeiten der NMR-Spektroskopie auszuschöpfen sind. – Die kurze Inhaltsangabe zeigt bereits, daß die NMR-Spektroskopie überbetont wird: Während alle Aufgaben oft mehrere Abbildungen von NMR-Spektren enthalten, beschränken sich die Autoren darauf, in etwa einem Drittel der Übungen einige IR- und UV-Banden zu tabellieren, und vernachlässigen die Massenspektrometrie fast völlig. Dies führt dazu, daß Informationen, die in der Praxis vorhanden wären, oft fehlen und durch eingehendere NMR-Diskussionen erarbeitet werden müssen. Daß dadurch der Schwierigkeitsgrad zahlreicher Probleme für den Studenten unnötig erhöht wird, liegt auf der Hand. – Die einzelnen Übungen werden im allgemeinen übersichtlich präsentiert und didaktisch geschickt entwickelt: Durch Angabe der Komponenten und Reaktionsbedingungen wird der Leser zu Überlegungen über den möglichen Reaktionsablauf veranlaßt; anhand der NMR-Spektren, die gelegentlich durch IR- und UV-Daten ergänzt werden, soll er die Struktur der isolierten Reaktionsprodukte aufklären, die oft weiter umgesetzt werden. Bei der Durcharbeitung der Beispiele würde man es begrüßen,

wenn bei allen NMR-Spektren die Magnetfeldstärke des Geräts sowie gerade bei stereochemischen Betrachtungen Dehnungen interessanter Bereiche angegeben würden, was die Ermittlung wichtiger Kopplungskonstanten wesentlich erleichtern könnte. – In einem zweiten Teil werden die Lösungen von 60 ausgewählten Beispielen kommentiert. Die Autoren erweisen sich als geschickte und versierte Interpreten spektroskopischer Ergebnisse, wobei vor allem die subtile Behandlung der NMR-Spektren polyzyklischer Aliphaten positiv auffällt. Dagegen kommen mechanistische Alternativen zahlreicher Reaktionen etwas zu kurz; dafür verweisen die Autoren auf die den Beispielen zugrunde liegende Originalliteratur. – Das Buch setzt erhebliche reaktionsmechanistische und NMR-spektroskopische Kenntnisse voraus. Es kann fortgeschrittenen Studenten und Doktoranden der organischen Chemie empfohlen werden, dürfte aber vor allem für Seminarien geeignet sein, die unter Anleitung eines Dozenten durchgeführt werden.

M. Neuenschwander

Plant Lipid Biochemistry. Von C. Hitchcock und B. W. Nichols. *Experimental Botany*, Vol. 4. Herausgegeben von J. F. Sutcliffe und P. Mahlberg. XIII + 387 Seiten. Academic Press, London/New York 1971. Gebunden £ 6.50. – Auf dem Gebiet der Biochemie der Lipide sind in den letzten zehn Jahren – dank der Entwicklung der analytischen Hilfsmittel – große Fortschritte erzielt worden. Allein das neuere Datenmaterial hat sich so sehr angehäuft, daß an eine umfassende Darstellung der gesamten Stoffklasse in enzyklopädischer Form kaum mehr zu denken ist. Nützlicher sind Werke, die von Zeit zu Zeit die neuen Ergebnisse und aktuellen Probleme auf einzelnen Teilgebieten in übersichtlicher Form darstellen. Für die Pflanzenlipide, die im letzten Jahrzehnt besonders intensiv bearbeitet wurden, war eine solche Übersicht längst fällig. Zwei kompetente, an der raschen Entwicklung des Gebietes aktiv beteiligte Autoren haben eine solche geschaffen. Die ersten vier Kapitel vermitteln auf knapp 100 Seiten die wesentlichen analytischen Tatsachen: Struktur und Verbreitung der Fettsäuren (Kapitel 1), Bau und Vorkommen der Acyl-Lipide (Kapitel 2), Lipid- und Fettsäurezusammensetzung in verschiedenen Geweben und Zellstrukturen (Kapitel 3) und die Verteilung einzelner Fettsäuren auf die diversen Lipidklassen (Kapitel 4). Durch den Einbau taxonomischer Betrachtungen ist dieser Teil weit mehr als eine bloße Aufzählung. Die Kapitel 5 und 6 behandeln ausführlich die Biosynthese der Fettsäuren und Lipide, während die Kapitel 7 und 8 sich mit dem Katabolismus, nämlich den lipolytischen Enzymen und dem Fettsäureabbau, befassen. In zwei kürzeren Kapiteln wird schließlich die allgemeine biologische Rolle der Lipide erörtert: Beziehungen zwischen Lipiden und Organbildung und Alterung (Kapitel 9) und Bedeutung der Lipide für Zellaufbau und -stoffwechsel (Kapitel 10). Als Abschluß gibt Kapitel 11 einen knappen Überblick über die Analysenmethoden. Die Grundlage dieses Buches bilden mehr als 1000 im Anhang zitierte Arbeiten, von denen die meisten in den 60er Jahren erschienen sind. Ein Nachtrag führt die wichtigen neueren Monographien über Lipide und – nach der Thematik der Kapitel geordnet – die im Buch nicht mehr verarbeiteten, neuesten Publikationen auf. Dadurch gewinnt das didaktisch geschickt gegliederte Buch noch zusätzlich an Aktualität. Das Werk bietet dem Anfänger einen guten Überblick und dem Spezialisten wertvolle Informationen über Einzelfragen und den Zugang zur neueren Literatur.

W. Eichenberger

Applications of Infrared Spectroscopy in Biochemistry, Biology, and Medicine. Von F. S. Parker. XIV + 601 Seiten. Plenum Press, New York 1971. Gebunden \$ 28.00.–. – Das

vorliegende Werk gibt eine ausgezeichnete Übersicht über die wesentlichsten Anwendungen der Infrarotspektroskopie in den biologisch orientierten Zweigen der organischen Chemie, indem jeweils einige der wesentlichsten Arbeiten der letzten fünfzehn Jahre kurz referiert werden. Aus der Reihe der behandelten Themen seien genannt: Kohlehydrate, Lipide, Aminosäuren, Proteine und Polypeptide, Porphyrine, Enzymologie, Drogen und Pharmazeutika, Mikrobiologie. Der Text gibt jeweils eine kurze Inhaltsangabe der zitierten Literaturstelle, so daß der Benutzer abschätzen kann, ob die Originalliteratur für das interessierende Teilgebiet weitere relevante Angaben und Daten liefern kann. Für den Praktiker von besonderem Wert erscheinen die Kapitel über Probenpräparation und über den Wasserstoff-Deuterium-Austausch, wobei das letztere Kapitel wegen des weitgehenden Verzichtes auf unnötige Theorie besonders knapp und straff ausgefallen ist. Das Buch erscheint gut geeignet, den auf IR-Spektroskopie spezialisierten Analytiker in die besondere Problematik der biologischen und biochemischen Anwendungen einzuführen.

J. T. Clerc

Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Von K. Nakamoto. 2. Auflage. XV + 338 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 140 s. – Die erste Auflage von Nakamotos Buch ist sehr schnell zu einem unentbehrlichen und vielzitierten Standardwerk geworden, so daß sich eine detaillierte Besprechung erübrigt. Die nunmehr vorliegende zweite Auflage behielt die ursprüngliche Einteilung in drei Kapitel bei: I. Theoretische Grundlagen, II. Anorganische Moleküle, III. Koordinationsverbindungen. Im ersten Teil werden in sehr gedrängter Form die theoretischen Grundlagen der Schwingungsspektroskopie zusammengestellt. Das zweite Kapitel bringt – nach Punktgruppen geordnet – eine Übersicht über die Normalschwingungen anorganischer Moleküle. In diesem Teil und im dritten Kapitel über Komplexverbindungen sind über 1600 Literaturzitate enthalten, wobei die Originalliteratur bis 1968 berücksichtigt wird. Der Anhang umfaßt spezielle Tabellen, wie Charakterentafeln, Listen von Gruppenfrequenzen, usw. Wie bereits der ersten Auflage, dürfte auch dem vorliegenden ergänzten Werk eine weite Verbreitung beschieden sein.

A. Ludi

Festkörperreaktionen, Chemie des festen Zustands. Von H. Schmalzried. XII + 198 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1971. Gebunden DM 44.–. – Ausgangspunkt und Zielsetzung des Buches ergeben sich aus den folgenden Sätzen des Vorwortes: «Chemische Reaktionen im festen Zustand sind mannigfaltig und häufig derart komplex, daß sowohl der fortgeschrittene Studierende als auch der forschend Tätige alles Beiläufige vergessen und das Wesentliche quantitativ einüben muß... aus diesem Grunde wurde in diesem Bande versucht, auf den Fundamenten der atomischen Fehlordnungstheorie mitsamt der Fehlstellenthermodynamik einerseits, der phänomenologischen Transporttheorie andererseits aufbauend den Leser an den heutigen Stand der Probleme heranzuführen, ihm das Handwerkzeug bereitzustellen, die Literatur des Gebietes zu verstehen, ferner neue Situationen sachgerecht zu analysieren und möglichst quantitativ zu formulieren.» Das erste Kapitel gibt eine kurze Einführung in die Probleme der Bindung, der Struktur und des Gefüges fester Körper. Im zweiten Kapitel wird zunächst festgehalten, was der Autor unter einer Festkörperreaktion versteht. Eine solche liegt vor, «wenn in kristallinen Phasen lokaler Materietransport beobachtet wird». Es folgt dann eine kurze Zusammenstellung der verschiedenen Arten von Festkörperreaktionen. Das nächste Kapitel gibt eine Klassifizierung und kurze Besprechung

der verschiedenen Arten von Kristallfehlern, wobei den Punktfehlstellen besondere Aufmerksamkeit geschenkt wird. Der Thermodynamik von Punktfehlstellen wird ein besonderes Kapitel gewidmet. Eine eingehende Behandlung erfährt die chemische Diffusion im festen Zustand. Es folgen Reaktionen im festen Zustand: Ionenkristalle, Metalle und Reaktionen zwischen festen und flüssigen bzw. gasförmigen Phasen mit festem Reaktionsprodukt. Im Schlußkapitel werden noch einige ausgewählte technisch wichtige Reaktionen im festen Zustand behandelt. – Dem Autor ist es gelungen, das eingangs erwähnte Ziel zu erreichen, und das Buch ist jedem, der sich ernsthaft in das Gebiet der Festkörperreaktionen einarbeiten will, bestens zu empfehlen. Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß nur ein Ausschnitt aus dem großen, sehr komplexen Gebiet der Festkörperreaktionen zur Behandlung kommt. So werden z. B. Reaktionen, die sich unter irreversiblen Bedingungen abspielen, wie dies z. B. bei der thermischen Zersetzung fester Körper meistens der Fall ist, nur am Rande erwähnt. Auch die topochemischen Aspekte der Festkörperreaktionen liegen außerhalb des Rahmens dieses Buches.

W. Feitknecht

Carotenoids. Herausgegeben von O. Isler. Chemische Reihe, Band 23. 932 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1971. Gebunden sFr. 118.–. – 1948 erschien bei Birkhäuser die von P. Karrer und E. Jucker verfaßte Monographie *Carotinoide*. Dieses ausgezeichnet redigierte Buch bildete bis heute ein Standardwerk der Carotinoidchemie. Nun ist im gleichen Verlag kürzlich das von O. Isler herausgegebene Werk *Carotenoids* erschienen, das dem Andenken Paul Karrers gewidmet ist. In diesem Werk sind nunmehr die neuesten Erkenntnisse der Carotinoidchemie zur Darstellung gelangt. Die vorliegende Monographie besticht schon äußerlich durch seine gediegene Aufmachung. Den farbigen Reproduktionen, den Darstellungen der Formelbilder und dem Druck schenken Herausgeber und Verleger große Aufmerksamkeit. Der rund 860 Seiten umfassende Text wurde von verschiedenen namhaften Autoren bearbeitet. Der Text ist in 12 Kapitel gegliedert. Ein Anhang enthält überdies die heute gültigen Nomenklaturregeln. Ein sorgfältig redigiertes Autoren- und Sachregister erleichtert die Literaturrecherchen in hohem Maße. – Es würde zu weit führen, die größtenteils ausgezeichnet geschriebenen Kapitel im einzelnen kritisch zu würdigen. Wir begnügen uns mit einigen Hinweisen. Die chemischen und physiko-chemischen Erkenntnisse, vor allem der letzten zwei Jahrzehnte, sind in den Kapiteln 2 bis 6 dargestellt. Das einführende erste Kapitel, das auch einen kurzen historischen Abriß der Entwicklung der Carotinoidchemie enthält, stammt von O. Isler. Das 2. Kapitel (Vorkommen) schrieb B. C. L. Weedon. Im 3. Kapitel beschreibt S. Liaaen-Jensen in epischer Breite die Isolierungsmethoden und die Reaktionen der Carotinoide. Eine etwas vermehrt kritische Betrachtungsweise hätte sich hier vorteilhaft ausgewirkt. Eine sehr schöne und kompetente Übersicht über die spektroskopischen Methoden (Kapitel 4) geben W. Vetter, G. Englert, N. Rigassi und U. Schwieter. Für den Praktiker besonders wertvoll sind die vielen Tabellen über NMR- und Massenspektren. Kapitel 5 enthält eine meisterliche Darstellung der Stereochemie von B. C. L. Weedon. Klar aufgebaut und gegliedert ist Kapitel 6 über das umfangreiche Gebiet der Totalsynthesen von H. Mayer und O. Isler. Den Abschluß dieses Kapitels bildet eine Zusammenstellung aller bis heute synthetisierten Carotinoide (total 186) mit den entsprechenden Literaturangaben und Angabe der verwendeten Methoden. – Kapitel 7 bis 9 sind mehr den biologischen Aspekten gewidmet. Von T. W. Goodwin stammt das Kapitel über «Biosynthese» (Kapitel 7). Kurz und

prägnant ist das von H. Thommen geschriebene Kapitel 8 «Metabolismus». Im von N. Y. Krinsky bearbeiteten Kapitel 9 finden wir einen guten und anregenden Überblick über die heutigen Vorstellungen der biologischen Funktionen der Carotinoide. – Sehr willkommen ist das Kapitel über «Vitamin A» von G. A. P. Pitt und der von J. C. Bauernfeind, G. B. Brubacher, H. M. Kläui und W. L. Marusich geschriebene Artikel über die Verwendung der Carotinoide. Ganz besonders wertvoll ist die in Kapitel 12 enthaltene Zusammenstellung der natürlich vorkommenden Carotinoide mit entsprechender Konstitutionsformel und Literaturhinweisen. Diese von O. Staub zusammengestellte Liste umfaßt 273 verschiedene Verbindungen. Dieses umfassende Werk, das bestens empfohlen werden kann, wird für alle, die auf dem Gebiete der Carotinoide arbeiten, ein zuverlässiger Ratgeber sein, aber auch Naturstoffchemiker und Biochemiker werden hier eine Fülle von Anregungen finden.

E. C. Grob

NMR – Basic Principles and Progress / Grundlagen und Fortschritte. Herausgegeben von P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld, Vol. 5: *Analysis of NMR Spectra*. Von R. A. Hoffman, S. Forsén und B. Gestblom. III + 165 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1971. Gebunden DM 64.–. – Das vorliegende Buch wendet sich an Chemiker, die die Kernresonanzspektroskopie in der Routine einsetzen. Dementsprechend ist die Einführung in die Theorie leicht verständlich und knapp gehalten. Einige Aspekte, die dem Chemiker erfahrungsgemäß oft Schwierigkeiten bereiten, wie magnetische Äquivalenz, kinetisch bedingte magnetische Äquivalenz sowie Austauschphänomene werden anhand einfacher Beispiele illustriert. Das Schwerkraft des Buches liegt bei der phänomenologischen Analyse von Spektren höherer Ordnung. Die quantenmechanische Beschreibung von Spinsystemen, deren Resultat die Regeln für die phänomenologische Analyse liefern, folgt erst im abschließenden Kapitel. Die Diskussion der Computermethoden zur Berechnung von Spinsystemen ist mit etwa einer Druckseite viel zu knapp ausgefallen, da heute sehr viele Chemiker Zugang zum Computer und zu entsprechenden Programmen haben. – Die Autoren haben die Zielsetzung, ein dem Chemiker so leicht wie möglich verständliches Buch über Analyse von Spektren in die Hand zu geben, sicher erreicht. Der Schwerpunkt praktischer Probleme liegt allerdings, abgesehen von Ausnahmefällen, kaum je bei derartigen Analysen von Spinsystemen. Das Buch kann dementsprechend demjenigen Chemiker empfohlen werden, der an der Berechnung von Spektren höherer Ordnung von Hand interessiert ist.

E. Pretsch

Organosilicon Derivatives of Phosphorus and Sulfur. Von S. N. Borisov, M. G. Voronkov und E. Ya. Lukevits. XIV + 343 Seiten. Plenum Press, New York/London 1971. Gebunden \$ 28.–. – Das vorliegende Buch ist der vierte Band in der Serie «Monographs in Inorganic Chemistry» (Editor: Eugene G. Rochow) und die Übersetzung einer russischen Monographie aus dem Jahre 1968. Die Befürchtung, das Werk könnte – wie das bei Übersetzungen so üblich ist – veraltet sein, erweist sich als unbegründet. Für die englische Ausgabe wurde die Literatur bis Mitte 1969 nachgeführt und der Text entsprechend ergänzt. Das verleiht dem Buch ungewöhnliche Aktualität. – Die Verfasser, selbst in diesem Metier tätig, behandeln in zwei Kapiteln Verbindungen, die neben Silicium Phosphor (SiP, SiOP, SiOSP, SiSP, SiNP, SiCP) bzw. Schwefel (SiSH, SiSC, SiSSI, SiOS, SiNS, SiCS) enthalten. Besprochen werden die Herstellungsverfahren der Verbindungen, deren physikalische Eigenschaften sowie ihr chemisches Verhalten. Es finden sich außerdem Hinweise auf Anwendungsmöglichkeiten.

Das alles wird in leicht faßlicher Form und anhand klarer Reaktionsgleichungen präsentiert. Tabellarische Zusammenfassungen des bekannten Zahlenmaterials ergänzen die einzelnen Abschnitte. – Den Autoren ging es weniger um die Diskussion der Ergebnisse als um deren gesamt-haftte Darstellung. Eine vollständige und detailliertere Zusammenfassung des Wissensstandes dieses Teilgebietes der siliciumorganischen Chemie gab es bisher nicht. – Daß die Verfasser im ersten Kapitel die allgemeingültigen und nicht nur auf der westlichen Hemisphäre angewandten Nomenklaturregeln für Verbindungen mit P–C-Bindungen außer acht ließen, ist sehr zu bedauern. So machen sie z. B. keine Unterscheidung zwischen «phosphonous-» und «phosphinous-acid», zwischen «phosphonite» und «phosphinite». Der Leser wird verwirrt, der Text fragwürdig, und man ist gezwungen, sich nur anhand der Reaktionsgleichungen zu informieren. – Kritisiert werden könnte noch die befremdend wirkende Tatsache, daß eine Aufteilung der über 1650 Literaturzitate in solche russischer und solche «ausländischer» Autoren erfolgte. Patriotismus ist m. E. hier fehl am Platze. – Alles in allem jedoch ist es ein gutes und empfehlenswertes Buch. Es dürfte als Nachschlagewerk für den auf dem Organometallgebiet tätigen Chemiker eine echte Hilfe darstellen. W. Fink

Elektronenanlagerungs-Massenspektrographie organischer Substanzen. Von M. von Ardenne, K. Steinfelder und R. Tümmeler. VIII + 403 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1971. Geheftet DM 69,-. – Wenn man als analytisch interessierter Massenspektroskopiker den Band in die Hand nimmt, freut man sich, daß endlich von zuständiger Seite eine zusammenfassende Darstellung der Massenspektrometrie organischer Verbindungen mit negativen Ionen zugänglich gemacht wird. An der Qualifikation der Autorengruppe ist nicht zu zweifeln, sind doch alle Mitglieder des einzigen Instituts, das sich in großem Stil mit dieser Art von Massenspektrometrie beschäftigt. Nach der Lektüre hat man das zwiespältige Gefühl, nicht der Adressat gewesen zu sein und eine Festschrift zu einem Jubiläumsanlaß des gern mit vollem Namen zitierten «Instituts M. v. Ardenne» vor sich zu haben. Im wesentlichen findet man die erhofften Informationen doch, aber zum Teil so verdünnt durch sehr weitgehend diskutierte Einzelheiten der Apparatur, Aufnahmetechnik, Datenbehandlung und Photoplatteauswertung, daß sie schwer aufzufinden sind. Andere als eigene Befunde oder das heutige Wissen um die Massenspektrometrie mit Kationen werden kaum berücksichtigt, das Institut ist sich weitgehend selbst genug. – Davon unabhängig stellt das Buch die umfassendste Sammlung experimenteller Daten über Anionen-Massenspektren organischer Substanzen dar, die es heute gibt. Über 700 Spektren sind in reduzierter Form als ausgewählte Massensequenzen in der Reihenfolge ihrer Intensität ohne numerische Intensitätsangaben in einem Tabellenabschnitt enthalten, zum Teil in gleicher Form den durch Elektronenanlagerung erzeugten Kationenspektren gegenübergestellt. Dazu gibt es eine Tabelle mit Verbindungen, die vorwiegend nach M⁻ ionisieren (fast 200 Eintragungen mit Strukturformeln) und eine größere Zahl kompletter Spektren in graphischer Form in den Kapiteln «Anwendungen der EA-Massenspektrographie» und «Systematik der untersuchten Verbindungen». Dieses Datenmaterial macht das Werk zu einer wichtigen Informationsquelle für interessierte Fachleute. – Der Preis scheint für eine broschiierte Ausgabe mit einer Reihe redaktioneller Fehler recht hoch. J. Seibl

Oxonium Ions in Organic Chemistry. Von H. Perst. 202 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1971, und Academic Press, New York/London 1971. Gebunden DM 55,-. – Schon lange

sind Oxonium-Verbindungen bekannt. Ihre systematische Bearbeitung und die Erschließung ihrer Anwendung ist jedoch erst mit den Forschungen H. Meerweins möglich geworden. Meerwein war es, der die starke alkylierende Wirkung der Alkyl-oxonium-Salze erkannte und auf einfache Art verwendbar machte. H. Perst stammt aus der Marburger Schule und konnte bei der Abfassung des Buches an eine gute Tradition anschließen. – Besonders wertvoll an der vorliegenden Monographie scheinen uns die Kapitel über die Darstellungsweisen der Trialkyloxoniumsalze sowie deren präparative Anwendungen und dort insbesondere die O-Alkylierungen zyklischer und offenkettiger Säureamide. – Die Literaturangaben finden sich am Schlusse jedes Kapitels. Es bleiben bei oberflächlicher Durchsicht wenig Wünsche offen, doch scheint uns der Preis für die 178 Seiten etwas hoch angesetzt. A. Marxer

Physical Methods of Chemistry. Herausgegeben von A. Weissberger und B. W. Rossiter. Teil II: *Electrochemical Methods*. Band A: XIV + 723 Seiten, gebunden £ 15.00, Band B: XIV + 425 Seiten, gebunden £ 11.-, Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. – Wie wir schon in der Besprechung des ersten Teils dieser Serie erwähnten (*Chimia* 25 [1971] 378), soll die neue Reihe die bekannten «Techniques of Organic Chemistry» ablösen. Der Band II A behandelt vornehmlich die eigentliche Elektrochemie. Die Kapitel sind die folgenden: 1. Potentiometry I. Redox. (S. Wawzonek, 60 Seiten, 70 Literaturstellen); 2. Potentiometry II. pH (R. P. Buck, 102 S., 125 Zitate); 3. Conductometry (T. Shedlovsky und L. Shedlovsky, 42 S., 80 Zitate); 4. Determination of Transference Numbers (M. Spiro, 92 S., 193 Zitate); 5. Polarography (O. H. Müller, 125 S., 215 Zitate); 6. Cyclic Voltammetry, AC Polarography, and Related Techniques (E. R. Brown und R. F. Large, 108 S., 176 Zitate); 7. Voltametry with Stationary and Rotating Electrodes (S. Piekarsky und R. N. Adams, 60 S., 266 Zitate); 8. Chronoamperometry, Chronocoulometry, and Chronopotentiometry (R. W. Murray, 54 S., 140 Zitate); 9. Controlled-Potential Electrolysis (L. Meites, 68 S., 156 Zitate); ein Stichwortindex von zehn Seiten beschließt den Band. Ein Autorenregister fehlt. Es ist uns nicht möglich, auf jedes Kapitel einzeln einzugehen, aber man kann sich fragen, an wen sich das Werk richtet. Die frühere Serie stellte sich zur Aufgabe, demjenigen behilflich zu sein, der sich über ein Gebiet und seine Anwendungsmöglichkeiten orientieren möchte und über eine chemische Grundausbildung verfügt. Dies ist leider nicht mehr der Fall. Die meisten Kapitel behandeln sehr detailliert die theoretischen Grundlagen, während die Fragen von Apparatur und Anwendung nur kurz gestreift werden. Zwischen den einzelnen Kapiteln bestehen nur wenige Beziehungen; wo andere Autoren desselben Bandes zitiert werden, bezieht sich die Referenz teilweise auf eine offenbar frühere Einteilung der Bände. Es fehlte die ordnende Hand des Herausgebers. Für den Elektrochemiker vom Fach ist der Band ein gutes und reichhaltiges Referenzhandbuch, die meisten Kapitel geben aber dem Nichtfachmann nur wenig bzw. viel zu viel. – Der Band II B hat einen vollständig anderen Charakter. Seine Kapitel sind die folgenden: 10. Electrochemical Synthesis (J. Chang, R. F. Large, G. Popp, 90 S., 400 Zitate); 11. Organic Reactions in Electrical Discharges (B. D. Blaustein und Y. C. Fu, 118 S., 553 Zitate); 12. Photoconductivity of Organic Solids (R. C. Nelson, 48 S., 60 Zitate); 13. Organic Electroluminescence (D. M. Hercules, 92 S., 109 Zitate); 14. Zone Electrophoresis (S. L. Kirschner, 22 S., 74 Zitate); 15. Electrodialysis (J. L. Eisenmann und F. B. Leitz, 48 S., 320 Zitate); ein Stichwortregister umfaßt zehn Seiten; ein Autorenregister fehlt. In diesem Band, der Gebiete umfaßt, die nur marginal zur Elektrochemie gezählt werden können, liegt das Schwer-

gewicht auf einer Zusammenfassung der Resultate, wie schon die umfangreichen Literaturzitate zeigen. Die Theorie wird soweit erklärt, wie dies zum allgemeinen Verständnis notwendig ist, Apparaturen werden kurz beschrieben, und auf Nachteile und Vorteile wird aufmerksam gemacht. Im Gegensatz zum Band II A kann dieser Band demjenigen empfohlen werden, der sich rasch über das Gebiet in zusammenfassender Weise orientieren möchte. Dies scheint mir auch der Zweck der Serie zu sein. T. Gäumann

Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Vol. 13: *Fluorine to Glycols*. Editée par F. D. Snell et L. S. Ettre. XIV + 607 pages. Wiley-Interscience, New York/Londres 1971. Relié £ 21.25, prix de souscription £ 15.50. – Le 13^e volume de cet ouvrage auquel ont collaboré 25 spécialistes des plus grandes industries mondiales débute par le fluor et comprend comme chapitres principaux: les fluorures, les fluoroacides, les dérivés organiques fluorés parmi lesquels les fréons, et les principales méthodes de détermination tant des composés eux-mêmes que de leurs dérivés. Les méthodes par gaz chromatographie sont présentées avec soin. On y trouve tous les renseignements nécessaires en ce qui concerne les colonnes, la température, la vitesse du gaz vecteur et le dispositif de détection. Puis il est question de polymères fluorés: avec leur méthode d'obtention et d'analyse telles que l'I.R. et l'analyse thermique différentielle. Un tableau des spécifications commerciales et des propriétés de ces substances (point de fusion, densité, diamètre, % d'eau, instabilité thermique, élongation etc...) permet de se documenter rapidement sur tel ou tel produit de l'industrie. – Les chapitres suivants ont pour objet la formaldéhyde, l'acide formique, et les auteurs s'en tiennent au plan de l'ouvrage: propriétés générales – préparation – identification – dosage et séparation – et bibliographie succincte. – Un chapitre original: La spectroscopie de Fourier (Fourier Transform Spectroscopy) est exposé en quelque 37 pages. Les bases théoriques y sont brièvement décrites, ainsi que l'instrumentation, et de nombreux spectres illustrent cet exposé et montrent les avantages de cette méthode. – Viennent ensuite les fumigants dont: les cyanures, les hydrocarbures halogènes, les chloronitroalcanes, les époxydes. Citons encore parmi les sujets traités les plus importants: les fongicides, le furanne, le gallium et ses alliages, les gaz nobles, naturels, la gazoline, la gélatine, le germanium et ses dérivés, les verres et céramiques, le glycérol et le glycol. – Bien que les sujets soient présentés dans l'ordre alphabétique, on peut regretter qu'il n'y ait pas dans chaque volume de cet ouvrage une table des matières, ouvrage qui par ailleurs est bien présenté et donne rapidement et de façon précise la documentation dont peut avoir besoin un chimiste analyste lorsqu'il doit doser telle ou telle substance dans un milieu donné. – C'est donc un outil précieux pour les spécialistes de l'industrie. Denys Monnier

Modern Aspects of Electrochemistry, No. 6. Herausgegeben von J. O'M. Bockris und B. E. Conway. XIV + 381 Seiten. Plenum Press, New York 1971. Gebunden \$ 21.84. – Die seit fast zwanzig Jahren in unregelmäßigen Abständen erscheinenden Bände dieser Sammelreihe bringen Übersichtsartikel aus dem Bereich der Elektrochemie und ihrer Grenzgebiete und sind Pflichtlektüre jedes Elektrochemikers. Im neuesten Band gibt H. L. Friedman (Computed thermodynamic properties and distribution functions for simple models of ionic solutions) einen anspruchsvollen Überblick über die neueren Vorstellungen der statistisch-mechanischen Behandlung von Elektrolytlösungen. – J. Llopis (Surface potential at liquid interphases) beschreibt die Messung und strukturelle Interpretation von Grenz-

flächenpotentialen $\Delta\chi$; die beiläufige Erwähnung des anomalen Wassers war bei Literaturschluß (1968) ohne weiteres *up to date*. A. J. Arvia und S. L. Marchiano (Transport phenomena in electrochemical kinetics) behandeln den konvektiven Stofftransport an Elektroden und beschränken sich dabei verdankenswerterweise nicht auf die rotierenden Scheiben. A. Hickling (Electrochemical processes in glow discharge at the gas-solution interface) stellt die wenig bekannte Glimmlichtelektrolyse vor. Der vom Thema her wichtigste Beitrag stammt von D. B. Matthews und J. O'M. Bockris (Mechanism of charge transfer from metal electrodes to ions in solution) und ist der aktuellen Diskussion um die quantenchemische Grundlage des Ladungsübergangs gewidmet. Die leicht historisierend und unter wohl lückenloser Berücksichtigung eigener Arbeiten abgefaßte Darstellung könnte die nach Lektüre des Vorworts recht hochgespannten Erwartungen des Lesers bezüglich Geschlossenheit, Kritik und Überzeugungskraft gelegentlich leicht enttäuschen. Ob es an der Gewichtung liegt? – Insgesamt darf man den Herausgebern bestätigen, daß sie bei der Zusammenstellung der Aufsätze wiederum ihre geschickte Hand bewiesen haben. E. Schmidt

Organikum. Organisch-Chemisches Grundpraktikum. 9. Auflage. Herausgegeben von einem Autorenkollektiv. XXIV + 790 Seiten. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1970. Gebunden MDN 36,-. – Die 4. Auflage des *Organikum* war 1964 erschienen und wurde in *Chimia* 19 (1965) 479 ausführlich beschrieben. Die jetzt vorliegende 9. Auflage ist gegenüber den Vorhergehenden in bezug auf Ausstattung und Inhalt ganz eindeutig verbessert worden: In der labortechnischen Einführung werden jetzt auch Dünnschichtchromatographie, Kernresonanz- und Massenspektroskopie kurz abgehandelt; das Kapitel über allgemeine Grundlagen ist durch die Hammett-Beziehung erweitert, und im organisch präparativen Teil sind die neueren Methoden (z. B. Carbonyl-olefinierung nach Wittig, Synthesen mit Hilfe von En-Aminen) an entsprechender Stelle eingebaut. Weiterhin wurde das Kapitel über molekulare Umlagerungen vervollständigt und der früher nur als Einführung gedachte Abschnitt zur klassischen Identifizierung organischer Verbindungen ist jetzt ganz wesentlich ausgebaut. – Damit hat das *Organikum* bis heute in jeder Beziehung den Erwartungen entsprochen. Es ist mit Recht zum Bestseller geworden, und es bleibt zu wünschen, daß dieses Standardwerk, dessen Preis noch immer derselbe (!) und für jedermann erschwinglich ist, auch hinkünftig Professoren, Assistenten, Studenten und in der Praxis stehenden Chemikern ein Begriff bleiben wird. H. Moll

Atomic Absorption Spectroscopy. A Practical Guide. Par R. J. Reynolds et K. C. Thompson. X + 201 pages. Edition Griffin, Londres 1970. Relié 90 s. – Il est bien spécifié dans le titre de cet ouvrage qu'il s'agit d'un guide pratique. On n'y trouve donc aucun développement théorique important. Pourtant le dernier chapitre est consacré à un exposé de bases élémentaires de l'absorption spectrophotométrique. – Ce livre n'est donc pas particulièrement destiné aux étudiants, par contre il rendra d'éminents services aux praticiens car il donne tout renseignement utile pour chaque dosage. C'est ainsi que les auteurs traitent successivement des considérations générales telles que sensibilité et limites de détection, précision et exactitude. – Un chapitre est consacré aux techniques de mesure et aux méthodes de détermination telles que l'étalon interne et l'étalon externe. Il est aussi question des processus de pré-concentration par extraction et du dosage des macro et micro constituants dans divers échantillons. L'effet du solvant et de la complexation sur le rendement sont

aussi étudiés. – Le chapitre 4 traite des propriétés des divers éléments intéressant l'absorption atomique entre autres des longueurs d'onde d'absorption, de la nature de la flamme, des conditions expérimentales, et de toutes les caractéristiques analytiques avec quelques références importantes. – Le chapitre 5 traite des applications dans les domaines les plus variés tels que la détermination des éléments métalliques dans les milieux biologiques et les produits alimentaires, le dosage de Ca, Mg, Na et K en chimie clinique, le dosage de l'or et de plomb dans le sang et l'urine, de fer dans le sang, de cuivre dans le foie etc... Un paragraphe est consacré à l'analyse métallurgique, aux silicates, verres et céramiques, aux ciments, aux applications de l'absorption atomique à la pollution de l'eau, des effluents et des pétroles. – L'avant-dernier chapitre a pour objet les techniques de l'avenir: «nébulisation» aux ultra-sons, flamme à basse et à très haute température, séparation de flamme et aussi les techniques qui présentent un grand intérêt... les dispositifs sans flamme. – Les auteurs n'ont pratiquement pas traité de la fluorescence atomique qui ne fait l'objet que de trois pages en fin d'ouvrage. – Excellent guide pour les chimistes de l'industrie qui pourront se documenter sans perte de temps.

Denys Monnier

Makromoleküle. Struktur – Eigenschaften – Synthesen – Stoffe. Von *H.-G. Elias*. XXX + 856 Seiten. Verlag Hüthig & Wepf, Basel/Heidelberg 1971. Gebunden sFr. 93.–. – In seinem Vorwort schreibt der Verfasser, daß das Lehrbuch «aus den Bedürfnissen des Unterrichts entstanden» ist, der für Chemiker und Werkstoffkundler des 3. bis 7. Semesters in Zürich gehalten wurde. Die klare Gliederung in die vier Hauptteile Struktur, Eigenschaften, Synthese und Stoffe demonstriert die Routine des Autors, der im letzten Kapitel am Beispiel ausgewählter, technisch bedeutungsvoller Substanzen das vorher Gesagte untermauert und erläutert. – In den ersten Seiten (S. 28) findet sich ein kurzes Kapitel «Der Begriff der Struktur». Hier werden in ausgezeichneter Weise die Definitionen für Konstitution, Konfiguration, Konformation, Orientierung und Kristallinität bei Berücksichtigung der Bedeutung für Chemie und Physik gegeben. Da ein Verständnis dieser Begriffe und der damit verbundenen Aussagen für die makromolekularen Verbindungen und die Relation zu ihren technischen und biologischen Eigenschaften entscheidend ist, demonstriert schon dieser Fakt die fundierte Konzeption des Buches. Der Teil Struktur erscheint dem Besprechenden ausgezeichnet und richtungweisend, während die folgenden Kapitel eine Fülle von Fakten zusammenfassen; dabei wird einer mathematischen Darstellung des Stoffes der Vorzug gegeben. Der Text liest sich schwierig und verlangt ein Studium, wobei der Umfang des quantitativ Gebotenen weit über die Erfordernisse eines diplomierenden Studenten hinausgeht. – Das Buch ist eine alle Faktoren des Fachgebietes makromolekulare Chemie und physikalische Chemie berücksichtigende Zusammenfassung; es geht über ein Lehrbuch weit hinaus und bietet auch für den in diesem Gebiet tätigen Wissenschaftler neben der Möglichkeit zum Nachschlagen eine Fülle von anregenden vergleichenden Hinweisen. Die präparativen organisch-chemischen Gesichtspunkte kommen vielleicht etwas zu kurz. Das Buch wird bestens empfohlen.

H. Batzer

Hochschulchemiker in der Industrie. Herausgegeben von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie, Zürich 1971. 56 Seiten. Broschiert. – Diese Schrift (auch in französischer Sprache erhältlich) wendet sich hauptsächlich an junge Leser, die vor der Berufswahl stehen. An der gepflegten Gestaltung – stark an Firmenprospekte

verschiedener Chemiekonzerne erinnernd – erkennt man leicht den Hauptzweck: Werbung für das Chemiestudium. Rund ein Dutzend Artikel von namhaften Fachleuten über verschiedene Teilgebiete der chemischen Industrie und über das Chemiestudium in der Schweiz ergeben ein recht vielfältiges Bild. Den neuen Tendenzen im Chemie-Unterricht ist Rechnung getragen worden, soweit das im jetzigen Zeitpunkt, wo an vielen Schweizer Universitäten die Chemie-Studienpläne neu gestaltet werden, überhaupt möglich ist. Die vorliegende Schrift scheint geeignet, frühere Schriften mit dem gleichen Zweck, die nicht mehr ganz den heutigen Verhältnissen entsprechen, abzulösen.

Hj. Buser

Color and Symmetry. Von A. L. Loeb. XIV + 179 Seiten. Verlag Wiley/Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 7.00.–. – Der Autor leitet in dem Buche alle ein- und zweifarbigen Gruppen mit einer bzw. zwei Translationen ab und veranschaulicht sie in ausgezeichneter Weise durch Wiedergabe von schwarzweißen und farbigen Mustern (maximale Zahl der verschiedenen Farben = 12). Er bedient sich dabei eines Algorithmus, der für die Rotationen auf der Lösung zweier diophantischer Gleichungen beruht. Durch Hinzunahme von Spiegelungen und Gleitspiegelungen (ein- und mehrfarbig) wird die Gesamtheit aller Möglichkeiten erhalten. Es ist begrüßenswert, daß auch der Begriff des Fundamentalbereiches eingeführt wird und seine ihm zukommende Bedeutung erhält. – Das Studium dieser unkonventionellen Darstellung der Ableitungen kann sehr empfohlen werden.

W. Nowacki

Modern Methods of Geochemical Analyses. Herausgegeben von *R. E. Wainerdi* und *E. A. Uken*. XVIII + 397 Seiten. Plenum Press, New York/London 1971. Gebunden \$ 25.20. – Analytische Methoden sind bei der Lösung geochemischer Probleme nach wie vor von ausschlaggebender Bedeutung. Das vorliegende Buch enthält Beiträge von Autoren aus spezialisierten Laboratorien verschiedener Kontinente. Der Leser soll in erster Linie über die Vielfalt sich anbietender chemischer und physikalischer Methoden, ihre Vorteile und Grenzen orientiert werden. Es kann jedoch nicht darum gehen, gleichzeitig alle Details der Arbeitstechnik zu erfahren. Dazu helfen aber die jedem Kapitel beigegebenen, meist recht ausführlichen Literaturhinweise. Die drei ersten Kapitel behandeln abrißartig die Rolle geochemischer Analysen, statistische Probleme und die vielschichtigen Fragen der Vorbehandlung der Proben, was gerade bei der Analyse von Mineralien, Gesteinen und Erzen besondere Beachtung verdient. Die weiteren neun Kapitel sind folgenden Methoden gewidmet: Ionenaustausch, Chromatographie, Kolorimetrie, Infrarot-Spektrometrie, optische Emissionsspektroskopie, Atomabsorption, Röntgenanalyse (insbesondere auch Diffraktion, Röntgenemissionsspektroskopie), Radiometrie und radiometrische Prospektion, Aktivierungsanalyse und Massenspektrometrie. Diese Übersichtsdarstellung vermittelt sicherlich dem Chemiker und Geochemiker wertvolle Informationen und Anregungen. Möge das Buch, trotz des relativ hohen Preises, zahlreiche Leser finden.

Th. Hügi

Zwei Basler Pioniere. Fritz Hoffmann-La Roche 1868–1920. Heinrich Eduard Gruner 1873–1947. Schweizer Pioniere der Wirtschaft und Technik, Band 24. 88 Seiten, illustriert. Verein für wirtschaftshistorische Studien, Zürich 1971. Broschiert Fr. 8.–. – Der bekannte Basler Publizist *Dr. Gustaf Adolf Wanner* hat in treffender Form das Leben und Wirken des Begründers der Weltfirma F. Hoffmann-La Roche & Co. AG beschrieben. Im zweiten Teil findet der Pionier auf dem Gebiet des Wasserbaus, Eduard Gruner, durch seinen Na-

mensvetter eine ebenso treffende Würdigung. Die Veröffentlichung, wie übrigens alle aus der Serie der «Schweizer Pioniere der Wirtschaft und Technik», verdient die Aufmerksamkeit jeder Generation.

M. Lüthi

The Chemistry of Functional Groups. Buchfolge von S. Patai. Wiley-Interscience, 1969/1970. In den letzten Monaten sind weitere drei Bände von Saul Patais umfangreichen Werken herausgekommen. Sie sollen, da wir schon acht solche Werke an dieser Stelle besprochen, gemeinsam kurz erwähnt werden. *I. The Chemistry of the Hydroxyl Group*, Part I, Herausgeber: S. Patai, Wiley-Interscience 1971. *II. Dito*, Part II, I und II zusammen 1236 Seiten, 190 s. – *III. The Chemistry of the Azido Group*, 626 Seiten, Herausgeber: S. Patai, Wiley-Interscience, 1971, 125 s. – *I und II*: Die Chemie der Hydroxylgruppe glaubt der Chemiker à fonds zu kennen. Welch ungeheures Wissen über eine einzige funktionelle Gruppe dieser Art sich im Laufe der Zeit aufgespeichert hat, erfährt man erst beim Durchblättern der beiden Bände. (Freilich, wer – außer Bibliotheken – wendet für die Hydroxylgruppe allein 190 Franken auf!) Nach den üblichen theoretischen Aspekten kommen die Darstellungsmethoden zum Zuge: a) durch nukleophilen Angriff auf alle möglichen Arten von gesättigten, einfach und zweifach ungesättigten Kohlenstoffketten (C. A. Fyfe, Otario); b) für den Laborchemiker noch wichtiger: aus aromatischen Systemen (leider sind fast ausschließlich Polynitrosysteme besprochen; die heterozyklischen Systeme scheinen vollständig zu sein, mit Ausnahme, der N-Oxid-Umlagerungen); c) durch Radikal- und durch elektrophile Hydroxylierung (D. F. Sangster); d) durch Oxyometallierung (I. R. L. Barker), ein sehr brauchbares Kapitel: Hg-acetat-, Thalliumacetat-, Sedendioxid-Methoden; etwas zu kurz gekommen: die Grignard-, Meerwein-Ponndorf- und Metallhydrid-Reaktion. – Nachweis und Bestimmung werden von S. Siggia, J. G. Hanna, T. R. Stengle gebracht. Ein weiterer Abschnitt (C. H. Rochester) handelt über Acidität – bzw. intramolekulare H-Brücken (die biologischen Systeme werden allerdings nicht behandelt). Es berichten über dirigierende Effekte D. A. R. Happer und J. Vaughan, über elektrophilen Angriff auf die Hydroxylgruppe P. Salomaa, A. Kankaanperä, K. Pihlaya, über Oxydation und Reduktion von Phenolen Mihailović und Čekovic, über den Ersatz der Hydroxylgruppe G. W. Brown, über die Dehydratation von Alkoholen H. Knözinger. Über Umlagerungen schreiben Marvell und Whalley, über biologische Bildung und Reaktion Erickson und Staudinger, über ^{18}O -Verbindungen S. Oae und S. Tamagaki. Die Fotochemie der Alkohole wird von H.-D. Becker, die Radiochemie von R. A. Basson zusammengefaßt. Zusammen mit einigen nicht erwähnten Kapiteln wie Schutz der OH-Gruppe, Massenspektroskopie eine reichhaltige Auswahl. – *III*: Die Chemie der Azidogruppe ist vom synthetischen Standpunkt aus der gewichtigere Beitrag, wobei als wichtigste Kapitel die Einführung der Azidogruppe (M. E. C. Biffin, J. Miller, D. B. Paul), die Zersetzung der organischen Azide (R. A. Abramovitch, E. P. Kyba) mit all den vielen synthetischen Anwendungen, die Azide als synthetisches Ausgangsmaterial (T. Sheradsky) – eine Zusammenstellung, deren Studium sich lohnt –, die vielen Umlagerungen der Azidogruppe (D. V. Banthorpe) und die Acylazide (W. Lwow-ski) besonders lebenswert erscheinen.

A. Marxer

Catenanes, Rotaxanes, and Knots. Von G. Schill. Organic Chemistry, Voll 22, herausgegeben von A. T. Blomquist. X + 192 Seiten. Academic Press, London/New York 1971. Gebunden \$ 11.00. – Catenane sind molekulare Strukturen, bei denen zwei oder mehrere zyklische Verbindungen wie die Glieder einer Kette ineinanderhängen, d. h. ohne im üblichen Sinne chemisch aneinander gebunden zu sein. Bei Rotaxa-

nen umschließt ein Ring ein Fadenmolekül, das durch genügend große Endgruppen am Herausschlüpfen gehindert wird. Makrozyklische Verbindungen mit Knoten in der Kette wurden in die Erörterung einbezogen, weil die damit verbundenen theoretischen und experimentellen Probleme denen der vorgenannten Strukturtypen sehr ähnlich sind. – Mit dieser zusammenfassenden Darstellung wird dem Leser ein faszinierendes Kapitel der organischen Chemie nahegebracht. Der Autor, selbst maßgeblich an den beschriebenen Arbeiten beteiligt, geht in den einleitenden Kapiteln auf geschichtliche, topologische und stereochemische Aspekte, Nomenklaturfragen und in der Natur vorkommende Catenaverbindungen aus zyklischen DNA ein. Im anschließenden Hauptteil erfährt der Leser, welche Synthesewege ins Auge gefaßt und experimentell angegangen wurden, wie und warum einer nach dem anderen scheiterte und durch neue Konzepte ersetzt werden mußte, bis schließlich Vertreter der Catenane und der Rotaxane hergestellt werden konnten. All diese Irrwege wurden zu Recht in die Darstellung einbezogen, ergaben sich aus ihnen doch wertvolle Erkenntnisse über oft subtile Aspekte der präparativen Chemie, die dem Buch eine allgemeinere, über die speziellen Verbindungstypen hinausgehende Bedeutung verleihen. Zum Schluß beschreibt der Autor, wie er sich die Synthese eines Knotens, doppeltgewundener Catenane und Rotaxane und höherer linearer Catenane, ausgehend von einer gemeinsamen Schlüsselverbindung, vorstellt. Die experimentelle Arbeit dazu war allerdings noch nicht weit gediehen; sie füllt das letzte Kapitel, dessen Überschrift, Text und Abbildungen je eine halbe Seite einnehmen, und erschöpft sich in der Synthese einer Modellspezies zu besagter Schlüsselverbindung. – Tabellen isolierter Verbindungen mit Literaturzitaten ergänzen den Text. Darin sind 51 Di- und Triansaverbindungen, 4 Catenanvorstufen, 14 Catenane (davon 6 in der Natur gefundene) und 2 Rotaxane angegeben. Ein Vergleich dieser Zahlen mit den insgesamt über 500 im Text nummerierten und durch sehr klar gestaltete Formelbilder veranschaulichten Verbindungen gibt ein grobes Maß für den besprochenen synthetischen Aufwand. – Von wenigen und unwesentlichen Fehlern abgesehen fallen einige Unsicherheiten in der Nomenklatur auf: so sollte z. B. Azacyclododecan nicht als Cycloundecylamin bezeichnet werden (S. 69 und 150), Brenzcatechin nicht einmal mit *catechol*, ein anderes Mal mit *pyrocatechol* und Dicarbonsäure nicht mit *dicarbonic acid* (S. 105) übersetzt sein. – Diese kritischen Bemerkungen sollen aber das sehr positive Urteil über diese besonders für stereochemisch und präparativ Interessierte wertvolle Monographie keineswegs schmälern, gibt sie doch einen ausgezeichneten Überblick über das behandelte Gebiet und in Ergänzung zur zitierten Literatur Einblick in viele noch unveröffentlichte Arbeiten.

H. H. Westen

Der «Ullmann» in der 4. Auflage! Jedem Chemiker und Ingenieur in der chemischen Industrie ist der «Ullmann» ein Begriff. Seit Jahrzehnten ist *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie* das Standard-Nachschlagewerk, wenn man sich über einen Gegenstand der chemischen Technik nicht nur stichwortartig, sondern umfassend orientieren will. Diese bekannte und unentbehrliche Enzyklopädie erscheint jetzt in einer vierten, völlig neubearbeiteten Auflage, die 23 Bände umfassen wird. Damit erhält der Chemiker ein Werk, das die großen Fortschritte des letzten Jahrzehnts in Chemie und Technologie widerspiegelt und alles zusammenfaßt, was bisher in der Literatur nur weit verstreut vorlag. – Den besonderen Fortschritten der Verfahrenstechnik wird durch eine auf drei Bände erweiterte Darstellung dieses Gebietes Rechnung getragen. Der Um-

fang des enzyklopädischen Teils bleibt unverändert, der Wegfall veralteter Verfahren schafft genug Platz für das heute Wichtige. – In fast allen Besprechungen der 3. Auflage ist der lange Erscheinungszeitraum beklagt worden, stets war der gerade benötigte Band noch nicht erschienen. Bis zu einem gewissen Grade ist dies ein unvermeidliches Übel eines so umfangreichen Werkes. Der Verlag Chemie hat aber Vorsorge getroffen, daß die Bände der 4. Auflage in rascher Reihenfolge erscheinen. 1972 erscheinen bereits zwei Bände. Im Frühjahr Band 1: *Allgemeine Grundlagen der Verfahrens- und Reaktionstechnik*. Im Herbst Band 2: *Verfahrenstechnik* (Grundoperationen). Der Preis dieser Bände beträgt für Subskribenten je DM 285,-, der endgültige Ladenpreis mindestens je DM 315,-. Nähere Informationen, z. B. ein ausführlicher Prospekt, sind beim Verlag Chemie, Weinheim, erhältlich.

Thermische Trennverfahren. Begriffe, Formelzeichen und Einheiten. VDI-Richtlinie 2761 (Entwurf). Diese Richtlinie enthält rund 300 Begriffe, vornehmlich aus den Sachgebieten der Destillation, Absorption und Extraktion. Sie wurde vom Telog-Arbeitskreis, sechs Mitgliedern des VTG-Fachausschusses (Thermische Zerlegung von Gas- und Flüssigkeitsgemischen, Obmann: Prof. Dr.-Ing. H. Glaser) erarbeitet und vom Gesamtausschuß mit großer Mehrheit gebilligt. Die Verfasser hatten sich das Ziel gesetzt, ein Arbeitsmittel zu schaffen, das sowohl für den Hochschulbereich und die Industrie als auch für Verlags- und Dokumentationswesen von praktischem Nutzen ist und das ferner der internationalen Zusammenarbeit dienen soll. Wegen dieser Zielsetzung setzte sich der Telog-Arbeitskreis paritätisch aus Vertretern von Lehre und Forschung, Chemieindustrie sowie Anlagen- und Apparatebau zusammen. Wissenschaftler aus dem In- und Ausland haben durch Einzelbeiträge wertvolle Mitarbeit geleistet. Die Begriffe sind sachlich nach den Hauptabschnitten: Allgemeines – Allen Trennverfahren gemeinsame Begriffe – Destillation, Absorption, und geeigneten Unterabschnitten gegliedert. Für die Auswahl der Begriffe waren deren allgemeine Bedeutung, das Ausräumen von Verwechslungsgefahr, und die Festlegung von Formelzeichen und Einheiten häufig vorkommender Größen ausschlaggebend. Folgende Merkmale werden zu den einzelnen Begriffen in Tabellenform angegeben: Benennung (deutsch und englisch), Definition oder Erklärung, Formelzeichen, Empfohlene Einheit. Diese Kombination von Merkmalen übersteigt den üblichen Rahmen terminologischer Festlegungen und macht den besonderen Wert der VDI-Richtlinie 2761 aus, die als «Gründruck» voraussichtlich ab 25. März 1972 vom Beuth-Vertrieb, Friesenplatz 16, Köln, bezogen werden kann. Die Entwurfsveröffentlichung soll einem breiten Kreis von Fachleuten die Möglichkeit zu ergänzenden Beiträgen bieten. Sie enthält neben einer Erläuterung den tabellarischen Hauptteil. Der «Weißdruck» wird zusätzlich alphabetische Verzeichnisse der Begriffe in Deutsch, Englisch, Französisch und Russisch sowie ein alphabetisches Formelverzeichnis enthalten.

Anorganische Chemie. Von K. Westermann, K. H. Näser und K. H. Gruhl. 7., durchgesehene Auflage. 708 Seiten. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1969. Gebunden MDN 29,80. – Dieses Buch ist vom Institut für Fachschulwesen der DDR als «verbindliches Fachschullehrbuch» deklariert worden. Es handelt sich um ein Lehrbuch der allgemeinen und anorganischen Chemie. Im ersten Teil werden die allgemeinen Grundlagen behandelt, nämlich Stoffbegriff, Massenverhältnisse, Atombau, Periodensystem, Chemische Bindung, Säure-Basen-Lehre, chemisches Gleichgewicht einschließlich elementare Kinetik, Elektrochemie, Phasengesetze, Kolloide, Mineralogie und Kristallographie,

Atomkern und Radioaktivität. – Im zweiten Teil werden chemische Elemente und ihre Verbindungen behandelt, wobei die Marschordnung durch Vertikalreihen gegeben ist und die sogenannten Hauptgruppenelemente den Nebengruppenelementen (Übergangsreihen) vorangestellt werden. Die technischen Verfahren der chemischen Industrie nehmen einen relativ breiten Raum ein. – Man kann dieses Buch nur mit einiger Konsternation zur Seite legen. Es scheint ein Sondergut wirklich deutscher Lehrbücher in Ost und West zu sein, daß alte Gebäude immer wieder neu angestrichen werden, das Mauerwerk aber in seinem Kern unerschütterlich stehengelassen wird. Es wirkt wie eine Persiflage der Entwicklungen seit 1920, wenn einige wellenmechanische Verbeugungen (Benutzerwünschen entsprechend) eingebaut werden. – Oxidation ist zunächst – so will es die Ehrfurcht – Sauerstoffzufuhr, Wertigkeit gibt zunächst an, wieviel Wasserstoffatome ein Atom binden oder ersetzen kann, Salze sind zunächst Verbindungen, die aus Säuren und Basen unter Wasseraustritt entstehen, usf. Der dreidimensionale Raum scheint etwas unglaublich Gefährliches zu sein, d. h. räumliche Strukturen werden kaum durchgeführt. Natürlich stehen auch viele Richtigkeiten da. Aber diese allein genügen gerade, um einem Leser überzeugend beizubringen, daß – wie Ernst Fischer trefflich sagte – Tatsachen die zu Sachen abgestorbenen Taten seien. Das Buch soll ein unentbehrliches Hilfsmittel für Ingenieurschulen sein. Es ist ein eindruckliches Beispiel für eine Darstellung, welche abgesehen von den rücktreibenden Kräften, welche einer gesunden Begriffsbildung entgegenwirken, jedes künstlerische Element vermissen läßt. Ohne dieses entsteht jedoch nie ein stimulierendes Lehrbuch, und auf ein solches dürften auch Ingenieure Anspruch erheben.

W. Schneider

Modern Aspects of Ligand Field Theory. Von C. K. Jørgensen. VIII + 538 Seiten. North-Holland Publishing Company, Amsterdam/London 1971. Gebunden Hfl. 100,-. – Der Titel ist, um einen anderweitig nützlichen Ausdruck des Verfassers zu gebrauchen, durchaus «non-innocent». Vielleicht sollte man Teil V (The world as a theatre) oder mindestens Kapitel 47 (Time is going-fixists and mobilists) vor dem kurzen Vorwort lesen, um eine Idee vom Anliegen des Verfassers zu bekommen. Es geht hier nicht einfach darum, die Entwicklung der sogenannten Ligandenfeldtheorie von 1951 (bzw. 1946) bis heute zu schildern. Obwohl sehr viel zu diesem Thema gesagt wird, ist die Kulisse, vor der sich Jørgensen mit der Natur einerseits und mit dem Leser andererseits in dynamischer Weise auseinandersetzt, viel reichhaltiger und komplexer. Wenn Quantenchemie als ein großangelegter Versuch bezeichnet werden darf, die Beziehung zwischen atomaren und molekularen Systemen in den Griff zu bekommen, so stellt hier Jørgensen Thematik und Problematik des Unterraumes «Ligandenfeldtheorie» ganz in den größeren Rahmen hinein, sowohl was theoretische Konzepte wie relevante Phänomenologie anbetrifft. Charakteristischerweise wird früh (S. 6) Herzbergs Bemerkung zitiert, Ligandenfeldtheorie sei just M. O.-Theorie. – Der erste Teil (One-electron properties) beginnt mit einem kritischen Résumé über Orbitale in Einzentrensystemen (Spherical symmetry), woran konsequent die Diskussion über zweiatomige und kubische Chromophore anschließt. Die Frage von relevanten und irrelevanten Symmetriekomponenten geht weiteren Kapiteln, so u. a. über Hückel-Modell, Wolfsberg-Helmholz-Modell, kinetische Energie in der Bindungsregion, voraus. Dann wird das sogenannte «angular overlap model» vorgeführt, welches einen Versuch darstellt, die Idee eines «Ligandenfeldes» bzw. die Parametrisierung von Orbitalenergien auf Annahmen über antibindende Effekte der Liganden auf partiell gefüllte *d*- bzw.

f-Schalen zu basieren. Der zweite Teil (Two-electron properties) zielt besonders auf wichtige Begriffe wie Spin-Paarungsenergie und nephelauxetischen Effekt hin, die in der Diskussion von Elektronentransferspektren bzw. *d-d*- und *f-f*-Banden in Komplexen unerlässlich sind. Man erfährt dabei signifikanterweise, daß Jørgensen wohl zu den aufmerksamsten Lesern von Watsons wichtigen Hartree-Fock-Rechnungen über höhere Atome zählt, obwohl er «mehr an Fauteuils und Wandtafeln als an hochgezüchtete Computer glaubt». – Im dritten Teil (Specific effects induced from experience) werden u. a. die wesentlichsten Aspekte der spektrochemischen Reihe, der vom Autor selbst eingeführten optischen Elektronegativität, des Jahn-Teller-Effekts, der Ligandfeldstabilisierung sowie der Intensität und Breite von Absorptionsbanden aufgerollt. Als natürliche Ausdehnung werden auch Gillespie-Effekt und ungewöhnliche Oxidationsstufen in Festkörpern und in kalten Matrizen einbezogen. Der Ausbruch aus Grenzen, welche man dem Titel entnehmen könnte, wird besonders deutlich in Kapitel 38 und 39, die chemischen Effekten auf den Atomrumpf (Photoelektronenspektroskopie) bzw. der Bedeutung von Kontinuumeffekten gelten, ebenso in Kapitel 42 im vierten Teil (relativistic effects), welches sich u. a. mit den Elementen 114, 126, 164 und 184 befaßt. Die individuellen Akzente erreichen dann ihre Kulmination im Ausblick (Teil V), in dem eine für Jørgensens Auseinandersetzung typische Bemerkung fällt: «Die Natur spielt eine Maskerade und verhält sich, als ob Elektronenkonfigurationen meistens sinnvoll wären. Sie sind taxologisch nützlich bzw. gültig. Wir wissen nicht, warum.» – Angesichts der skizzierten Vielfalt ist die Gliederung in nahezu 50 Kapitel sehr zu begrüßen; der Aufbau erscheint zwingend. Die rasche Folge von Argumenten, Beispielen und Bemerkungen, in Kombination mit zum Teil recht großzügigen Ansprüchen an den Leser, zwingen diesen zu intensiver Mitarbeit. Diese setzt Jørgensen ja allgemein voraus, weil es doch paradox erschiene, eine unermüdliche Auseinandersetzung mit den hintergründigen Aspekten molekularer Systeme quasi in Wegwerfpackung aufbereitet vorzulegen. Im Bereich der strukturellen Probleme von Atomen und Molekeln ist Jørgensen eindeutig ein motivierter Systematiker eigenster Prägung. Über alle Unterschiede in Stil und Temperament hinweg wird man an markante Persönlichkeiten wie N. V. Sidgwick und L. Pauling erinnert. Es sei nachgetragen, daß

die meisten Literaturzitate neuesten Datums sind, somit auch in dieser Beziehung moderne Aspekte vermittelt werden.
W. Schneider

Weitere eingegangene und angekündigte Bücher

- Progress in Total Synthesis*, Vol. 1. Von S. E. Danishefsky und S. Danishefsky. XIV + 265 Seiten. Appleton-Century-Crofts, Meredith, New York 1971. Gebunden \$ 13.20.
- Indoles*, Part I. Edited by W. J. Houlihan. The Chemistry of Heterocyclic Compounds, edited by A. Weissberger and E. C. Taylor. XIV + 587 pages. Wiley-Interscience, New York/London 1972. Bound £ 23.00.
- Selective Ion Sensitive Electrodes*. By G. J. Moody and J. D. R. Thomas. VIII + 140 pages. Mellow, Watford (Herts.) 1971. Bound £ 2.25
- Die chemische Affinität*. Von E. Wiberg. 2., umgearbeitete Auflage. de Gruyter Lehrbuch. 327 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin/New York 1972. Kartiert DM 34,-.
- Nie den Mut verlieren*. Erinnerungen an Schicksalsjahre der Deutschen Chemie. Von K. Winnacker. 528 Seiten. Econ-Verlag, Düsseldorf/Wien. Gebunden DM 28,-.
- Einführung in die metallorganische Chemie*. Von G. E. Coates, M. L. H. Green, P. Powell und K. Wade. Übersetzt aus dem Englischen. XII + 266 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1972. Kartiert DM 29,70.
- Birch Reduction of Aromatic Compounds*. Von A. A. Akhrem, I. G. Reshetova und Yu. A. Titov. VI + 125 Seiten. Plenum Press, New York/Washington/London 1972. Gebunden \$ 16.80.
- Enzyme*. Eine Einführung in die Chemie ihrer Wirkung. Von A. Williams. Übersetzt aus dem Englischen. 139 Seiten. Hippokrates-Verlag, Stuttgart 1972. Broschiert DM 26,-.
- Photographic Gelatin*. Proceedings of the Second Symposium on Photographic Gelatin Held at Trinity College, Cambridge 1970. Edited by R. J. Cox, XIV + 312 pages. Academic Press, London/New York 1972. Bound £ 5.00.
- Bromine Compounds as Flame Retardants*. A Bibliographic Study Covering the Years from 1959 to 1967 and from 1968 to 1969. 2 Volumes. By E. Em. Lupu. Editor: Dead Sea Bromine Co. Ltd., Department of Research and Development, Beer-Sheva (Israel) 1971/1972.

Zeitschriften

Angewandte Chemie. Herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Redaktion: H. Grunewald, O. Smrekar, G. Kruse, 6940 Weinheim (Bergstraße), Boschstraße 12. Verlag Chemie GmbH, 6940 Weinheim (Bergstraße), Pappelallee 3.

Nr. 4, 84. Jahrgang, Zweites Februar-Heft 1972: Die Struktur solvatisierter Ionenpaare, J. Smid. – ESCA: Elektronen-Spektroskopie für chemische Analyse, C. Nordling.

Chemie-Ingenieur-Technik. Herausgeber: Gesellschaft Deutscher Chemiker. DECHEMA Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen. Verein Deutscher Ingenieure: Verfahrenstechnische Gesellschaft. Hauptschriftleitung: D. Moegling und K. Steffes, 6940 Weinheim (Bergstraße), Boschstraße 12. Verlag Chemie GmbH, 6940 Weinheim (Bergstraße), Pappelallee 3.

Nr. 3, 44. Jahrgang, Februar 1972: Experimentelle Spannungsanalyse temperaturbelasteter Bauteile durch Deh-

nungsmessungen, H. F. Mäder. – Automatische Kontrolle und Steuerung von Aufarbeitungsprozessen für Kernbrennstoffe durch Spektralphotometrie und Leitfähigkeitsmessung, H. Schmieder und E. Kuhn. – Interpretation differentialkalorimetrischer Meßkurven von Lösungsreaktionen und ihre Auswertung durch Analogrechner, E. Koch. – Impuls- und Wärmeübertragung bei der Strömung von Flüssigkeits-/Dampf-Gemischen, J. Mohan Chawla. – Interkama 1971: Neuere Entwicklung der Meß- und Regelgeräte für den chemischen Betrieb (Teil 1).

Nr. 4, 44. Jahrgang, Februar 1972: Neue Erfahrungen bei der Aluminium-Elektrolyse, S. Fattorini. – Lithium vom Standpunkt der Elektrochemie, R. Bauer. – Festelektrolytzellen auf ZrO₂-Basis und deren Anwendungen, R. Steiner. – Ionenaustauscher-Membranen bei technischen Elektrodialysen zur Aufbereitung konzentrierter Elektrolyte, K. Mund. – Transport von Ionen entgegen ihrem Konzentrationsgefälle durch Kationenaustauscher-Membranen mit endlicher

mechanischer Permeabilität, D. Woermann. – Konzentrationmessungen mit Ionenaustauscher-Membranen, A. Winsel. – Perfluorierte Ionenaustauscher-Membrane von hoher chemischer und thermischer Stabilität, W. Grot. – Elektrochemische Synthese von Übergangsmetall-Komplexen mit Cyclooctatetraen, H. Lehmkuhl und Mitarbeiter. – Zur Protonierungsproblematik bei Elektrodenprozessen – Untersuchungen mit Diazoaminobenzolen und ungesättigten Ketonen, L. Holleck und Mitarbeiter. – Stereochemische Aspekte bei der anodischen Acetoxylierung – gibt es irgendeinen Effekt der Elektrodenoberfläche? J. Dirlam und Mitarbeiter. – Elektrolyse heterozyklischer Verbindungen, H. Lund. – The Elucidation and Study of the Mechanism of Chemical Surface Reactions Using Linear Potential Sweep Voltammetry, E. Laviron. – Anodische Dimerisierung und Funktionalisierung von Olefinen, H. Schäfer und E. Steckhan. – The Partial Anodic Oxidation of Aliphatic Hydrocarbons, M. Fleischmann and D. Pletcher. – Die anodische Oxidation von Isobutylen an Gold, H. Isler, P. M. Robertson und N. Ibl. – Chinone als Redoxsysteme für Sauerstoff-Kathoden oder Sekundärzellen-Kathoden, H. Alt und Mitarbeiter. – Reaktionstypen der organischen Elektrochemie, B. Kastening. – The pre-exponential factor and its importance in determining mechanism: the bromine electrode, K. D. Allard and R. Parsons. – Zum Kristallisationsmechanismus bei der elektrolytischen Metallabscheidung, H. Fischer. – Chirale Leitsalze als Hilfsmittel zur Aufklärung der «Struktur» der elektrischen Doppelschicht bei elektrochemischen Reduktionen, L. Horner und Mitarbeiter. – The Influence of Polyvalent Ions on Interfacial Impedance, G. C. Barker and A. W. Gardner. – Pressure and Temperature Coefficients of Electrode Processes, G. Hills and St. Hsieh. – Some Thermodynamic and Kinetic Aspects of Superficial Transitions, N. Vanlaethem-Meurée und Mitarbeiter. – Optische Methoden zur Untersuchung von Elektrodenprozessen, W. J. Plieth. – Bestimmungsmöglichkeit von Einzelionen-Aktivitätskoeffizienten aus nichtisothermen potentiometrischen Messungen, G. Milazzo. – Elektrochemische Phänomene an biologischen und künstlichen Membranen, U. F. Franck. – Die Bedeutung der Ionenpumpe für das Rezeptorpotential der Lichtsinneszelle, H. Stieve.

Chemiker-Zeitung, Chemie / Technische Chemie / Chemie-wirtschaft. Herausgeber: Dr. phil. Alfred Hüthig. Redaktion: PD Dr. rer. nat. Klaus Maas, Dr. rer. nat. Heinz Möllinger, Prof. Dr. Ing. Hermann Vollbrecht und Dipl.-Ing. Erik Zimmer. Dr. Alfred Hüthig Verlag GmbH, 6900 Heidelberg 1, Wilckenstraße 3/5.

Nr. 2, 96. Jahrgang, Februar 1972: Stand und Entwicklung der industriellen Fluorchemie, J. Massonne. – Fluorchloralkylsulfenylchloride und -pseudohalogenide: Ausgangsverbindungen zur Synthese neuer fluorierter Substanzen, A. Haas und W. Hinsch. – Substitution von Benzol durch elementares Fluor in der Gasphase, K. Bottenberg. – Untersuchungen über den Zusammenhang von Reaktivität und thermischer Stabilität von Fluorokomplexen [2], P. E. Horn. – Synthese und Eigenschaften von Fluorpolymeren, H. Fitz. – Die Quantitative Fluor-Bestimmung mittels Röntgenfluoreszenz-Analyse, U. Jeht. – Die Bestimmung von Fluorid mittels einer fluoridionenempfindlichen Elektrode, J. C. Bast.

CZ Chemie – Technik. Verfahrenstechnik, Chemische Apparatur, Betriebs- und Laborpraxis. Redaktion: CZ-Chemie – Technik, 6900 Heidelberg 1. Dr. Alfred Hüthig Verlag GmbH, 6900 Heidelberg 1.

Der Verlag Dr. Hüthig veröffentlicht mit dem 96. Jahrgang die *Chemiker-Zeitung*, die sich mehr an den wissenschaftlich arbeitenden Chemiker wendet, und neu eine technisch gerichtete Ausgabe, die *CZ Chemie – Technik*, die vor allen Dingen den Praktiker ansprechen will.

Nr. 1, 1. Jahrgang 1972: Zweiphasen-Rohrströmung, F. Mayinger. – Rohrleitungsbau mit Borosilikatglas, G. Springer. – Polytetrafluoräthylen im Rohrleitungsbau, F. Langer. – Pneumatische Förderverfahren, R. Mergelsberg. – Rohrverbindungen für Betriebsdrücke bis zu 15 000 bar. – Pumpen aus Borosilikatglas, G. H. Dörr. – Zu den Anwendungsmöglichkeiten kleinerer Membranverdichter und -vakuumpumpen, J. Böhme. – Druckluftantriebe für Labor und Technikum, G. Wloch. – Interkama '71. 5. Internationaler Kongreß mit Ausstellung für Meßtechnik und Automatik, F. Rüb.

Nr. 2, 1. Jahrgang, Februar 1972: Wälzkolbenpumpstände zur Vakuumherzeugung in der chemischen Industrie, H. Lang. – Vakuumherzeugung mit Dampfstrahl-Vakuumpumpen im Vergleich zu anderen Pumparten, W. Hummel. – Technische Aufdampfanlagen, G. Kienel. – Apparative Grundlagen der schnellen Flüssigkeits-Chromatographie – ein Beispiel, Helge Schrenkel. – Zur Standardisierung und Anwendung von Adsorbentien in der Säulen-, Trocken-Säulen-, Hochdruck- und Schicht-Chromatographie, G. Wohlleben. – Gaschromatographische Dampfraumanalyse («Head Space Analysis») und ihre Einsatzmöglichkeiten, B. Kolb. – Interkama '71 (Teil II), Analysentechnik, F. Rüb.

Die Naturwissenschaften. Organ der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte. Herausgeber: Hansjochem Autrum und Friedrich L. Boschke. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York.

Nr. 2, 59. Jahrgang, Februar 1972: Geochemical Evidence for the Origin of the Moon, J. A. O'Keefe. – Biomathematik – ein neuer Zweig der biologischen Forschung, W. Bühler. – Sublines of the Ehrlich-Létré Mouse Ascites Tumour. A New Tool for Experimental Cell Research, R. Lettré, N. Paweletz, D. Werner and C. Granzow. – Struktur, Biosynthese und Heterogenität der Chondroitinsulfatproteine, T. O. Kleine. – Psychopathologische Forschung der Gegenwart, P. Matussek.

Neuerscheinung

International Journal of Sulfur Chemistry. Original Experimental and Theoretical Studies. Part A. Editor: Norman Kharasch. Gordon & Breach Science Publishers, London. No. 1, Volume 1, 1971: Acid-Catalyzed Oxygen Exchange and Racemization Reactions of Diaryl Sulfoxides, T. Numata and coll. – Novel Intramolecular Oxygen Migration Reaction of o-Alkylthiophenyl Aryl Sulfoxides in Sulfuric Acid, T. Numata and S. Oae. – A Molecular Orbital Study on the Effect of Sulfur 3d Orbitals on the Conformation and Ultraviolet Spectrum of Methyl Allyl Sulfide, G. H. Schmid and J. Bertram. – 2-Chloroethaneselenenyl Chloride, 2-Chloroethaneselenenyl Chloride and Related Compounds, C. D. Hurd and O. Francher. – Red-Ox Behavior of Thiotri-thiazyl Halides, D. K. Padma and A. R. Vasudeva Murthy. – Photochemical and Thermal Reductions of Thiobenzophenone, A. Ohno and N. Kito. – Organosulfur Derivates of Azulene, IV: 1-Azulylsulfonium Salts, L. L. Replogle and coll. – Sulfur Heterocycles from Ring Closure of Bis-arylalkyl Disulfides, E. Campaigne and coll. – Alkyl Exchange Reaction between Alkyl Sulfide and Methyl Carboxylate, T. Migita and coll. – Phenylation of Substituted Aromatics by Photolysis of Diphenyl Sulfone, T. Nakabayashi and coll.

Forschung Wissenschaft

Über die Solvation von Ionen und Metallkomplexen in organischen Lösungsmitteln*

Von H. MICHAEL WIDMER

Department of Chemistry, University of Massachusetts-Boston, 100 Arlington Street, Boston (Mass.) 02116 (U.S.A.)**

Summary

Solvent extraction and other two-phase partition techniques are a powerful and convenient method to investigate hydration and solvation phenomena of ionic, molecular and complex species. The possibilities and limitations of these techniques are stressed. In particular the hydration and solvation of some mineral and complex metal acids in various solvent extraction systems are discussed. It is shown that the structural arrangement of the ionic hydration shell has a definite influence on the distribution properties of the solvated species and on their tendency to form complexes or ion associates in the aqueous and organic phase.

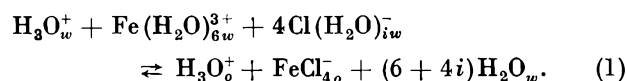
Einleitung

Das Interesse an der Solvation, insbesondere aber an der Hydratation von Ionen, ist eines der ältesten Anliegen der anorganischen und physikalischen Chemie. Das bedeutet jedoch keineswegs, daß dieses Problem obsolet sei. Im Laufe der letzten zwei Jahrzehnte hat das Studium der Chemie von wäßrigen Lösungen mit Hinblick auf die Solvationsverhältnisse der gelösten Substanzen bedeutende Fortschritte erzielt. Diese neuern Erkenntnisse sind zum Teil zurückzuführen auf die Anwendung neuerer Methoden, wie etwa die Isotopenverdünnung und kernmagnetische Resonanz. Wertvolle Impulse zur Untersuchung der Hydratation von Ionen und Komplexen mit Hilfe dieser Methoden stammen aus dem Gebiet der Kinetik. Hier sind zur Abklärung von Reaktionsmechanismen, wie etwa bei Elektrontransfer-Reaktionen, gewisse Kenntnisse der Hydratationsverhältnisse notwendig, da der Austausch der solvatisierenden Moleküle zwischen der Solvathülle der beteiligten Ionen und Komplexe und dem freien Lösungsmittel der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des ganzen Redoxvorganges sein kann. Dies ist beispielsweise der Fall bei Elektrontransfer-Reaktionen, in denen Vanadium (II) Ionen beteiligt sind.

In Komplexbildungs- und Ionenassoziationsprozessen, die sich in Lösungen abspielen, sind die beteiligten Ionen gewöhnlich nicht nackt, sondern treten als solvatisierte Gebilde auf. Demzufolge stellt die Komplexbildung im allgemeinen nicht eine einfache Additions-, sondern vielmehr eine Substitutionsreaktion dar. Auch bei der ionischen Assoziation wird meistens beobachtet, daß sich im Assoziat (Ionenpaar oder höhere Aggregate) die Solvathüllen der Anionen und Kationen gegenseitig durch-

dringen, so daß der eigentliche Assoziationsprozeß von einem Austritt von Lösungsmittelmolekülen aus der primären oder sekundären Solvathülle der ursprünglichen Ionen begleitet ist. Die ionische Assoziation kann daher in vielen Fällen als Kondensation beschrieben werden. In den eben geschilderten Vorgängen, die zu den am häufigsten auftretenden Prozessen in Lösungen gehören, beeinflußt die Aktivität des Lösungsmittels den Gleichgewichtsvorgang, und sie findet deshalb Eingang in die entsprechende Massenwirkungsgleichung.

In komplexchemischen Studien wird dieser Effekt des Lösungsmittels gewöhnlich dadurch vermieden, daß bei konstanter ionaler Stärke gearbeitet wird. Damit wird bezweckt, daß die Aktivitätskoeffizienten der gelösten Stoffe, aber auch die Aktivität des Lösungsmittels (in wäßrigen Lösungen die Wasseraktivität a_w) konstant bleiben, und man braucht die Komplexbildungskonstanten bloß mit den Konzentrationen der gelösten Stoffe, nicht aber mit derjenigen des Lösungsmittels auszudrücken. Dies ist jedoch eine nicht immer befriedigende Methode, weil durch die Änderung der Elektrolytzusammensetzung eine, wenn auch meist geringe Änderung der Lösungsmittelaktivität verursacht wird. Solche Effekte können in verstärktem Maße auftreten in Flüssigkeitsextraktionssystemen, weil hier in der wäßrigen Phase oft ein anderer, meist niedrigerer Komplex dominierend auftritt als in der damit im Gleichgewicht stehenden organischen Phase. Folgendes Beispiel vermag dies eindrücklich zu demonstrieren¹:



Die Indizes w beschreiben die in der wäßrigen Phase auftretenden Teilchen und o die in der organischen Phase gelösten Stoffe. Die dieses Gleichgewicht beschreibende Verteilungskonstante K_D ist formuliert durch (2):

* Vorgetragen am 26. April 1971 im Seminar des Institutes für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern.

** Die experimentellen Arbeiten wurden zum Teil ausgeführt am Brookhaven National Laboratory, Upton (New York, U.S.A.), unter dem Patronat der U.S. Atomic Energy Commission.

¹ H.M. WIDMER, *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, The Hague* (1971), paper No. 129, S. 37.

$$K_D = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_o [\text{FeCl}_4^-]_o a_w^{6+4i}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_w [\text{Fe}^{3+}]_w [\text{Cl}^-]_w^4} \quad (2)$$

In dieser Gleichung tritt die Wasseraktivität a_w mit einer sehr hohen Potenz auf, wenn angenommen wird, daß das freie Chlorion in verdünnter wäßriger Lösung eine Hydratationszahl von 3 bis 4 aufweist²⁻⁶ und in einer solchen Lösung das Eisen(III)ion über alle andern Eisen(III)verbindungen dominiert. Diese Effekte sind aber nicht auf heterogene Gleichgewichtssysteme beschränkt, sondern können auch in homogenen Lösungssystemen auftreten. Tatsächlich ist in einer kürzlich erschienenen Publikation über die Bildung des Eisen(III)monochlorides, dessen Komplexbildungskonstante stark abhängt von der Ionenstärke der Lösung, auf einen solchen Einfluß der Wasseraktivität hingewiesen worden⁷.

Obwohl die Initiative zur Untersuchung der Solvation von Ionen und Komplexen aus den verschiedensten Gebieten der Chemie stammen mag, konzentriert sich das Interesse an der Solvation und Hydratation vor allem auf die folgenden drei Aspekte:

- Stöchiometrie des Solvatkomplexes (gewöhnlich beschrieben durch die sogenannte Solvations- oder Hydratationszahl)
- Struktur der Solvathülle
- Labilität des Solvatkomplexes (meist beschrieben durch die Austauschgeschwindigkeit, mit der die solvatisierenden Moleküle mit dem freien Lösungsmittel ausgetauscht werden)

Im allgemeinen ist es nicht leicht, direkte Informationen über die Solvationsverhältnisse eines gelösten Stoffes zu gewinnen, weil es nur wenige Methoden gibt, die sowohl qualitativ wie auch quantitativ Unterschiede feststellen zwischen den freien und gebundenen Lösungsmittelmolekülen. Solche direkten Methoden, wie etwa die Isotopenverdünnung, kernmagnetische Resonanz und Absorptionsspektroskopie, lassen sich aber lange nicht auf alle interessanten Systeme anwenden. Die verschiedenen Vor- und Nachteile dieser Methoden sind vorzüglich geschildert worden in einer kürzlich erschienenen Monographie von H. TAUBE⁸.

Gewisse Informationen über die Hydratations- und Solvationsverhältnisse lassen sich aber auch durch Untersuchungen von Zweiphasensystemen gewinnen. Dies ist ja bereits ersichtlich geworden bei der Besprechung des Gleichgewichtes (1) und der Formulierung der Verteilungskonstanten K_D (2). Die dabei verwendbaren Methoden und ihre Grenzen sollen im folgenden zur Sprache kommen, und von uns gesammelte Resultate sollen in dieser Hinsicht diskutiert werden.

Die Solvation des Protons in wäßriger Lösung

An Hochschulen ist es heute üblich geworden, die Hydratation des Protons bereits in der Anfängervorlesung zu besprechen. Aber schon BORN⁹ hat gezeigt, daß eine beachtliche Energie gewonnen wird bei der Hydratation

von kleinen Ionen. Auf das Proton bezogen, ergibt die Bornsche Rechnung eine außergewöhnlich hohe Hydratationsenergie. Als primäres Solvat entsteht dabei das Hydroniumion H_3O^+ . Im Unterricht wird zudem häufig Gewicht darauf gelegt, daß der Student in der Formulierung von Gleichgewichten das Hydroniumion einführt, wobei ihm eingeschärft wird, daß in Lösungen das unsolvatisierte, freie Proton nicht existieren kann. Es wird dann vielfach für den Studenten schwer, die verschiedenen Symbole des Wasserstoffions, wie H^+ , H_3O^+ , H_9O_4^+ oder die allgemeineren Formen $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_i^+$ und H_{aq}^+ , oder anderer Ionen, wie Fe^{3+} und $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ oder Cr^{3+} und $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, auseinanderzuhalten. Diese Unsicherheit wird noch verstärkt, wenn er lernt, daß der Wasseraustausch am hydratisierten Wasserstoffion sehr viel rascher erfolgt als beispielsweise am relativ inerten Aquokomplex des Chromium(III)ions, daß aber trotzdem insistiert wird, die Schreibweise H_3O^+ an Stelle von H^+ zu verwenden, während aber in Gleichungen, in denen Metallionen vorkommen, Symbole wie Fe^{3+} und Cr^{3+} häufiger verwendet werden als die entsprechenden Hydratformen $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ und $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.

Die Nichtexistenz des Protons in Lösungen wird meist im gleichen Sinne behandelt wie die Nichtexistenz von NH_4OH oder H_2CO_3 in wäßriger Lösung. Auch hier begegnet der Student ähnlichen Schwierigkeiten, wenn er lernt, daß Ammine und auch Ammoniak in wäßriger Lösung Hydrate bilden, so daß die Formulierung NH_4OH zumindest in der Form $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ korrekt erscheint¹⁰. Diese Widersprüche in der Schreibweise hydratisierter Ionen ist zum Teil die Folge einer gewissen Unsicherheit und Unkenntnis, die immer noch herrschen in bezug auf die oben erwähnten Aspekte der Solvation und Hydratation von Ionen und molekularen Gebilden. Die Konfusion ist teilweise auch zurückzuführen auf die Tatsache, daß es keine scharfen Grenzen gibt zwischen der Komplexbildung, Solvation und ionischen Assoziation. Das Ammoniumion NH_4^+ z. B. kann auch als ein Solvat aufgefaßt werden, nämlich dem mit Ammoniak solvatisierten Proton, für dessen Formulierung der Amminkomplex $\text{H}(\text{NH}_3)^+$ in Analogie zu $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ als absurd erscheint. In der Tat nehmen die Wasserstoffatome in NH_4^+ und H_3O^+ äquivalente Positionen ein, während man im Aquokomplex H_9O_4^+ verschieden gebundene Wassermoleküle und somit verschiedene Wasserstoffstellungen unterscheiden kann, so daß der Ausdruck $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ die Situation und Struktur am hydratisierten Proton wohl am besten beschreibt.

Die eindrucklichsten Arbeiten über die Hydratation des Protons in verdünnten wäßrigen Lösungen stammen wohl von WICKE, EIGEN und ACKERMANN¹¹⁻¹³. In diesen Publikationen, in denen Untersuchungen über die scheinbare Molwärme und das scheinbare Molvolumen von Säuren besprochen sind, wird gezeigt, daß das Hydroniumion H_3O^+ in verdünnten Lösungen eine innere, temperaturunabhängige Hydrat-schale $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ besitzt, an die sich eine lockere

äußere, temperaturabhängige Hydratschale anlagert, die bei 0°C aus etwa 4, bei 130° nur noch aus einem Wassermolekül besteht. Diese Arbeiten waren nicht leicht durchzuführen und stellten beachtliche Anforderungen an die Präzision in der Messung der Molwärmen. Es ist aber ein leichtes, die Aquokomplexe des Wasserstoffions in einer organischen Phase nachzuweisen, die in Kontakt steht mit einer entsprechenden wäßrigen Säurelösung. Solche Untersuchungen sind auch deshalb instruktiv, weil sie zeigen, daß die Hydrat- und Solvatschalen der Ionen tatsächlich aus mehreren Schichten bestehen müssen. Es wird nämlich gefunden, daß je nach der Natur der organischen Phase verschiedene Hydratationszahlen betätigt werden und daß im allgemeinen die Solvatationszahl eines bestimmten Ions und seine Koordinationszahl nicht identisch sein müssen¹⁴.

Die Hydratation und Solvation des Protons in Flüssigkeitsextraktions-Systemen

Es ist bekannt, daß schwach basische, organische Lösungsmittel – meistens sind dies Verbindungen, die funktionelle Gruppen mit Sauerstoffatomen besitzen, also Alkohole, Äther, Aldehyde, Ketone oder Ester darstellen – das Wasserstoffion in Form eines mehrschichtigen Aquokomplexes und natürlich in Kombination mit einem geeigneten Anion, in die organische Phase zu extrahieren vermögen^{15–18}. Die extrahierte Säure liegt dann im organischen Extraktionsmittel je nach den gewählten Umständen in dissoziierter Form, als assoziiertes Ionenpaar oder als Tripelion vor^{1,6,19}. Das freie hydratisierte Hydroniumion ist gewöhnlich mit drei weiteren organischen Molekülen solvatisiert, so daß der voluminöse Komplex $[H_3O(H_2O)_3 \cdot S_3^+]$ vorliegt, dessen Struktur am besten wohl gemäß Abb. 1 wiedergegeben wird. In der Formulierung des Solvatkomplexes symbolisiert S das solvatisierende, organische Lösungsmittelmolekül.

In Ionenpaaren und Tripelionen sind häufig infolge der sich gegenseitig durchdringenden Hydratschalen der Kationen und Anionen oder als Folge sterischer Hinderung durch ein entsprechend voluminöses Anion die äußeren Solvathüllen des Protons nicht in vollständiger Form erhalten, und die so gefundenen Solvatationszah-

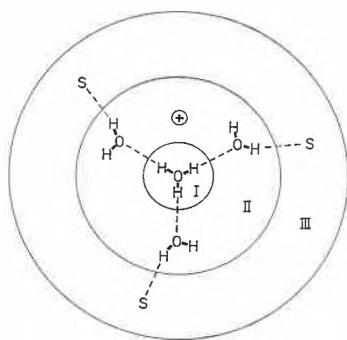


Abb. 1. Modell des hydratisierten und solvatisierten Hydroniumions, wie es in einem schwach basischen Extraktionsmittel S (z. B. MIBK) auftreten kann

len dürfen nicht ohne Berücksichtigung dieser Umstände interpretiert werden¹⁹. Es ist daher wichtig, daß die Assoziationsordnung und die Assoziationszahl des Extraktionssystems¹ bekannt sind, bevor versucht wird, die Solvatationszahlen der extrahierten Ionen zu bestimmen.

Um die Solvatkomplexe beobachten und analysieren zu können, darf die Affinität des Lösungsmittels zum Wasser nicht allzu groß sein, weil sonst ein homogenes Lösungsgemisch an Stelle des erwünschten Zweiphasensystems entsteht oder eine so große Löslichkeit des freien Wassers im organischen Lösungsmittel resultiert, daß es erneut schwierig ist, die gelösten Wassermoleküle vom hydratisierenden Wasser zu unterscheiden.

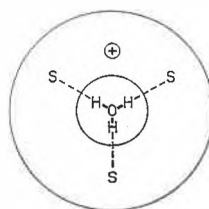


Abb. 2. Modell des solvatisierten Hydroniumions, wie es in einem mäßig basischen Extraktionsmittel S (z. B. TBP) auftreten kann

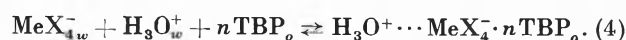
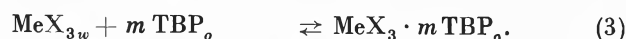
Aber auch die Basizität des organischen Lösungsmittels darf nicht zu groß sein, weil sonst Wassermoleküle aus der temperaturunabhängigen Hydratschale des Wasserstoffions verdrängt und durch das Lösungsmittel S ersetzt werden, wie dies bei einigen Phosphorsäureestern und Phosphinoxiden beobachtet wird. Der dabei entstehende Solvatkomplex könnte mit $[H_3O \cdot S_3^+]$ beschrieben werden (siehe Abb. 2). Es ist auch bekannt, daß solche Extraktionsmittel so stark basische Eigenschaften aufweisen können, daß sie, wie Ammoniak und die Ammine, das unhydratisierte Proton an Stelle des Hydroniumions an sich binden. Man kann somit die organischen Lösungsmittel in drei verschiedene Kategorien einteilen, wo das Wasserstoffion in Form der folgendermaßen beschriebenen Komplexe vorliegt:

- ² A. M. AZZAM, *Z. Elektrochem.* 58 (1954) 889.
- ³ G. W. BRADY, *J. Chem. Physics* 28 (1958) 464.
- ⁴ A. J. RUTGERS und Y. HENDRIKX, *Trans. Faraday Soc.* 58 (1962) 2184.
- ⁵ A. J. RUTGERS, W. RIGOLE und Y. HENDRIKX, *Chem. Weekblad* 59 (1963) 33.
- ⁶ H. M. WIDMER, *J. Physic. Chem.* 74 (1970) 3251.
- ⁷ J. K. ROWLEY und N. SUTIN, *J. Physic. Chem.* 74 (1970) 2043.
- ⁸ H. TAUBE, *Electron Transfer Reactions of Complex Ions in Solution*, Academic Press, New York/London 1970.
- ⁹ M. BORN, *Z. Physik* 1 (1920) 45.
- ¹⁰ E. GRUNWALD und E. K. RALPH, *Accounts Chem. Res.* 4 (1971) 107.
- ¹¹ E. WICKE, M. EIGEN und TH. ACKERMANN, *Z. physik. Chem.* 1 (1954) 340.
- ¹² TH. ACKERMANN, *Disc. Faraday Soc.* 24 (1957) 180.
- ¹³ TH. ACKERMANN, *Z. Elektrochem.* 62 (1958) 411.
- ¹⁴ W. E. MORF und W. SIMON, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 794.
- ¹⁵ D. G. TUCK und R. M. DIAMOND, *Proc. Chem. Soc.* 1958, 236.
- ¹⁶ R. M. DIAMOND, *J. Physic. Chem.* 63 (1959) 659.
- ¹⁷ D. G. TUCK und R. M. DIAMOND, *J. Physic. Chem.* 65 (1961) 193.
- ¹⁸ YU. A. ZOLOTOV, I. V. SERYAKOVA, A. V. KARYAKIN, L. A. GRIBOV und M. E. ZUBRILINA, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 145 (1962) 100.
- ¹⁹ H. M. WIDMER, *J. Physic. Chem.* 74 (1970) 3618.

- Komplexe, in denen das Proton direkt solvatisiert ist. Dieses liegt stark kovalent gebunden vor und ist nicht mehr der exklusive Träger der ganzen positiven elektrischen Ladung. Weil die Energie zur Ausübung einer zweiten kovalenten Bindung zu groß ist, wird eine solche nicht betätigt. Aber auch die Elektronegativität des Heteroatoms (N, C, P usw.), an das das Wasserstoffatom gebunden ist, ist gewöhnlich zu gering, als daß ausgeprägte Wasserstoffbrücken mit weitem Extraktionsmittelmolekülen gebildet werden könnten. Das Proton tritt daher mit der Koordinationszahl 1 und einer identischen Solvatationszahl 1 auf. Die gegenüber wäßrigen Lösungen neu gebildete Solvatbindung zum Wasserstoffatom entspricht der innersten Solvatschale (I) des Modells in der Abb. 1. Ein Beispiel dieser Kategorie ist das Ammoniumion NH_4^+ .
- Komplexe, in denen das Hydroniumion solvatisiert ist. Dabei tritt das Proton mit einer Koordinationszahl 1 auf, doch müssen diese Komplexe dadurch charakterisiert werden, daß das zentrale Hydroniumion eine Solvatationszahl 3 aufweist (siehe Abb. 2). Die Solvatbindung entspricht der zweiten Solvatschale (II) des Modells in der Abb. 1. In Tributylphosphat (TBP) sind solche Komplexe gefunden worden.
- Komplexe, in denen das Hydroniumion sowohl hydratisiert als auch solvatisiert ist. Das Proton tritt mit einer Koordinationszahl 1 auf, doch beläuft sich die Hydratationszahl auf 4; das zentrale Hydroniumion ist in einer primären Schale mit 3 Wassermolekülen umgeben und in einer sekundären Schale durch 3 weitere Extraktionsmittelmoleküle solvatisiert (Abb. 1). Die neue Bindung entsteht in der dritten (III) äußersten Solvatschale des entsprechenden Modells. Solche Komplexe sind beispielsweise in Methyl-isobutylketon (MIBK) gefunden worden.

Im folgenden soll ein solches System etwas detaillierter beschrieben werden. Es handelt sich um die Extraktion von komplexen Metallsäuren mit Tributylphosphat (TBP). Bereits vor einiger Zeit ist in unserem Laboratorium TBP dazu benutzt worden, um Thallium(III)-halogenide aus wäßrigen Lösungen in eine Oktanphase zu extrahieren²⁰. Mit dieser Methode war es möglich, die Komplexbildungskonstanten von Thallium(III)chlorid^{20, 21} und -bromid²² zu bestimmen. Bevor jedoch dieses Ziel erreicht werden konnte, mußte abgeklärt werden, in welcher stöchiometrischen Form das Thallium in der organischen Phase vorliegt. Es hat sich dann gezeigt, daß sich, je nach den gewählten Bedingungen, das neutrale Trihalogenid TlX_3 oder das negativ geladene Tetrahalogenid TlX_4^- , in Kombination mit einem geeigneten Kation (H^+ , Li^+ , Na^+ usw.), vor allem aber als Säure, extrahieren lassen. Die in der organischen Phase auftretenden Metallkomplexe sind solvatisiert, und es können folgende allgemein formulierte Gleichgewichte aufgestellt werden, wobei in Gl. (4) angenommen ist, daß die Säure in der organischen Phase als ein mit TBP

solvatisiertes Ionenpaar $\text{H}_3\text{O}^+ \cdots \text{MeX}_4^-$ vorliegt. Entsprechende Gleichungen könnten selbstverständlich auch für die in der organischen Phase dissoziierte Säure aufgestellt werden.



Die Zweiphasengleichgewichte werden am besten durch die Verteilungskonstanten $K_D^{\text{MeX}_3}$ und $K_D^{\text{HMeX}_4}$ beschrieben:

$$K_D^{\text{MeX}_3} = \frac{[\text{MeX}_3 \cdot m \text{TBP}]_o}{[\text{MeX}_3]_w \cdot [\text{TBP}]_o^m}, \quad (5)$$

$$K_D^{\text{HMeX}_4} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+ \cdots \text{MeX}_4^- \cdot n \text{TBP}]_o}{[\text{H}_3\text{O}^+]_w \cdot [\text{MeX}_4^-]_w \cdot [\text{TBP}]_o^n}. \quad (6)$$

In der Extraktionschemie ist es gebräuchlich, die Verteilung von Metallverbindungen zwischen zwei Phasen mit dem sogenannten Verteilungsquotienten D zu beschreiben. Mit radiochemischen Methoden, die auch in unsern Experimenten angewandt wurden, ist D einfach zu ermitteln:

$$D = \frac{\text{totale Metallkonzentration in der organischen Phase}}{\text{totale Metallkonzentration in der wäßrigen Phase}}. \quad (7)$$

Somit ergibt sich für die Extraktion der zwei verschiedenen Metallkomplexe MeX_3 und MeX_4^- :

$$D = D_3 + D_4, \quad (8)$$

wobei

$$D_3 = \alpha_3 \cdot K_D^{\text{MeX}_3} \cdot [\text{TBP}]_o^m \quad (9)$$

und

$$D_4 = \alpha_4 \cdot K_D^{\text{HMeX}_4} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_w \cdot [\text{TBP}]_o^n. \quad (10)$$

In diesen Gleichungen bezeichnen α_3 und α_4 die Verhältnisse der in der wäßrigen Phase auftretenden Konzentrationen der extrahierbaren Komplexe (MeX_3 bzw. MeX_4^-) zur totalen Metallkonzentration in dieser Phase:

$$\alpha_3 = \frac{[\text{MeX}_3]_w}{[\text{Me}]_{w, \text{total}}}, \quad (11)$$

$$\alpha_4 = \frac{[\text{MeX}_4^-]_w}{[\text{Me}]_{w, \text{total}}}. \quad (12)$$

Wird α_3 und α_4 konstant gehalten, d.h. wird innerhalb einer Versuchsserie eine fixe, freie Halogenionenkonzentration $[\text{X}^-]_w$ gewählt, so ergibt sich der folgende logarithmische Ausdruck:

$$\log D_3 = \text{const} + m \cdot \log [\text{TBP}]_o \quad (13)$$

und sofern auch bei konstant gehaltenem pH gearbeitet wird:

$$\log D_4 = \text{const} + n \cdot \log [\text{TBP}]_o. \quad (14)$$

Wird daher in einer logarithmischen Darstellung der experimentell leicht zugängliche Verteilungsquotient D gegen die Extraktionsmittelkonzentration $[TBP]_o$ aufgetragen, so werden die Solvationszahlen m bzw. n als Neigung der entsprechenden Geraden erhalten:

$$\frac{d \log D_3}{d \log [TBP]_o} = m, \quad (15)$$

$$\frac{d \log D_4}{d \log [TBP]_o} = n. \quad (16)$$

Ein solches Resultat ist in einer früheren Publikation²¹ erwähnt, wo die Extrahierbarkeit der Thalliumchloridkomplexe beschrieben wurde. Es zeigte sich, daß das Trichlorid mit 2 TBP-Molekülen, die Säure $HTlCl_4$ aber, die als Ionenpaar in der organischen Phase auftritt, mit 4 TBP-Molekülen solvatisiert ist. Die so ermittelte Solvationszahl der Säure erscheint unerwartet hoch, da man aus den obigen Ausführungen erwarten würde, daß das Wasserstoffion höchstens mit 3 Molekülen solvatisiert werden kann. Es stellt sich daher die Frage, ob das vierte Molekül eine zusätzliche Solvation (z.B. Anionensolvation) anzeigt oder ob eine zu hohe Solvation dadurch vorgetäuscht wurde, daß im Verdünnungsprozeß Änderungen der TBP-Aktivitätskoeffizienten auftreten. Solche Effekte wären zu erwarten, wenn durch die Verdünnung starke Änderungen der dielektrischen Eigenschaften der organischen Phase hervorgerufen würden, oder wenn das aktive Extraktionsmittel (TBP) Assoziationen mit sich selbst, mit dem in dieser Phase gelösten Wasser oder dem Verdünnungsmittel (Oktan) einging. Tatsächlich ist bekannt, daß TBP in konzentrierten Lösungen ein Dimeres bildet und demzufolge beachtliche Änderungen der Aktivitätskoeffizienten auftreten müssen^{23,24}. In verdünnten TBP-Lösungen ist dieser Effekt allerdings unterdrückt. Solvationszahlen sollten daher nur in solchen Phasen bestimmt werden, in denen die TBP-Konzentration den Grenzwert von etwa 5 Volumen-% nicht übersteigt²⁵. In derart verdünnten Lösungen ist aber die gleichzeitige Extraktion des Trichlorides nicht zu vermeiden, und es beginnt unter diesen Bedingungen die Extraktion der Säure zu überschatten, so daß die experimentell bestimmte Solvationszahl von $HTlCl_4$ unsicher wird.

Es war daher von Interesse, das Thalliumbromidsystem näher zu betrachten, das gegenüber dem Chloridsystem mehrere Vorteile mit sich bringt. Einmal sind die Bromkomplexe des Thalliums(III) wesentlich stärker als die entsprechenden Chloride, und das Verhältnis der Komplexbildungskonstanten K_3/K_4 ist fast dreimal so groß wie bei den entsprechenden Chloriden. Dadurch ist ein besseres Auseinanderhalten der zwei verschiedenen Extraktionsmechanismen möglich. Ferner sind die Bromkomplexe beachtlich besser extrahierbar, so daß eine Untersuchung der Extraktion noch in extrem verdünnten TBP-Oktan-Lösungen möglich ist. Die Dielektrizitätskonstante der organischen Phase bleibt somit

über den ganzen in den Experimenten gewählten TBP-Konzentrationsbereich praktisch konstant (vergleichbar mit reinem Oktan), und es kann angenommen werden, daß sich unter diesen Bedingungen die Aktivitätskoeffizienten von TBP nicht wesentlich ändern. Die Resultate von Extraktionsversuchen mit $HTlBr_4$, $LiTlBr_4$, $NaTlBr_4$ und $TlBr_3$, die später besprochen werden, geben keinerlei Anlaß, an dieser Annahme zu zweifeln.

Für die komplexe Säure $HTlBr_4$ beobachtet man wie bei $HTlCl_4$ eine Solvationszahl 4, die als Neigung der Geraden auf der rechten Seite der Abb. 3 auftritt und nicht von der Koextraktion von $TlBr_3$ beeinflusst ist. Der Solvatkomplex wird aber in stark verdünnten organischen Phasen instabil, und er verliert in kurz aufeinanderfolgenden Schritten die 4 solvatisierenden TBP-Moleküle (linke Seite von Abb. 3).

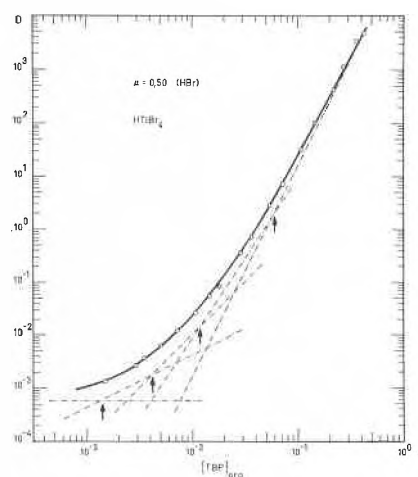


Abb. 3. Extraktion von $HTlBr_4$ aus einer wäßrigen 0,5-m-HBr-Lösung. Der Extraktionsquotient D ist als Funktion der TBP-Konzentration in einer Oktanphase aufgetragen

○ experimentelle Werte
 - - - Beiträge der verschiedenen solvatisierten Säuren $HTlBr_4 \cdot i TBP$,
 wo $i = 0, 1, 2, 3$ und 4

Strukturaussagen von Verteilungsgleichgewichten

Die Extraktion von $HTlBr_4$ ist ein instruktives Beispiel für die Möglichkeit, aus Gleichgewichtsmessungen Aussagen über die Struktur der untersuchten Verbindungen zu gewinnen. Solche Rückschlüsse sind aber nur unter günstigsten Bedingungen zu machen. Ausgehend von der oben beschriebenen Modellvorstellung über die Solvation des Wasserstoffions, müßte erwartet werden, daß die 3 das Ion solvatisierenden TBP-Moleküle che-

²⁰ R. M. WALTERS und R. W. DODSON, *Solvent Extraction Chemistry*, North-Holland, Amsterdam 1967, S. 71.

²¹ H. M. WIDMER und R. W. DODSON, *J. Physic. Chem.* 74 (1970) 4289.

²² H. M. WIDMER, in Vorbereitung.

²³ K. ALCOCK, S. S. GRIMLEY, T. V. HEALY, J. KENNEDY und H. A. C. MCKAY, *Trans. Faraday Soc.* 52 (1956) 39.

²⁴ D. DYRSSEN und D. J. PETKOVIC, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27 (1965) 1381.

²⁵ E. HESFORD und H. A. C. MCKAY, *Trans. Faraday Soc.* 54 (1958) 573.

misch gleich gebunden sind, während jede weitere Solvation sich davon sowohl in der Bindungsstärke als auch in der Position am Komplex unterscheiden würde. Die einzelnen Stabilitätskonstanten K_1 , K_2 , K_3 usw., generell ausgedrückt als K_i , wo

$$K_i = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+ \cdots \text{TiBr}_4 \cdot i \text{ TBP}]_o}{[\text{H}_3\text{O}^+ \cdots \text{TiBr}_4 \cdot (i-1) \text{ TBP}]_o \cdot [\text{TBP}]_o}, \quad (17)$$

drücken daher eine Änderung der freien Energie ΔG_i aus, und folgende Beziehungen bestehen:

$$\Delta G_i = \Delta H_i - T \cdot \Delta S_i = -R \cdot T \cdot \ln K_i, \quad (18)$$

wo $i = 1, 2, 3$ usw. und wo R die Gaskonstante bedeutet.

Die Entropieänderung ΔS_i kann berechnet werden über die Beziehung zur Wahrscheinlichkeit W_i , mit der Lösungsmittelmoleküle die i -te Solvationsstelle besetzen und verlassen:

$$S_i = R \cdot \ln W_i. \quad (19)$$

Da aber für die i äquivalenten Solvationsstellen die Beziehung $\Delta H_i = \Delta H_1 = \Delta H_2 = \Delta H_3$ gilt, resultiert der Zusammenhang:

$$\frac{K_i}{K_{i+1}} = \frac{W_i}{W_{i+1}}. \quad (20)$$

Die entsprechenden Wahrscheinlichkeiten lassen sich leicht berechnen. Für einen Komplex mit 2 gleichwertigen Solvationsstellen ergibt sich:

$$K_1 : K_2 = 4 : 1 \quad \text{oder} \quad K_1/K_2 = 4. \quad (21)$$

Für 3 gleichwertige Solvationsstellen resultiert

$$K_1 : K_2 : K_3 = 9 : 3 : 1 \quad \text{oder} \quad K_1/K_2 = K_2/K_3 = 3 \quad (22)$$

und für 4 gleichwertige Positionen

$$K_1 : K_2 : K_3 : K_4 = 48 : 18 : 8 : 3$$

$$\text{oder } K_1/K_2 = K_3/K_4 = 2,67 \quad \text{und} \quad K_2/K_3 = 2,25. \quad (23)$$

Aus Abb. 3 können die verschiedenen Stabilitätskonstanten erhalten werden über die Beziehung $1/K_i = [\text{TBP}]_{o,i}$ im Schnittpunkt i . Folgende Werte werden so erhalten:

$$K_1 = 7,7 \cdot 10^2, \quad K_2 = 2,5 \cdot 10^2, \quad K_3 = 8,3 \cdot 10^1$$

$$\text{und } K_4 = 1,7 \cdot 10^1.$$

Diese Werte können in gute Übereinstimmung gebracht werden mit der Beziehung, die in Gl. (22) ausgedrückt ist, nicht aber mit denjenigen von Gleichungen (21) und (23). Sie zeigen aber, daß im beobachteten Ionenpaar nur drei äquivalente Solvationsstellen existieren, die sicher der Solvathülle des Wasserstoffions zugeordnet werden müssen (K_1 , K_2 und K_3). Das vierte

TBP-Molekül ist schwächer gebunden und kann wohl entweder der Solvatsphäre des Anions angehören oder übt auf das gesamte, dipolare Ionenpaar solvatisierende Eigenschaften aus, die durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen erklärt werden können.

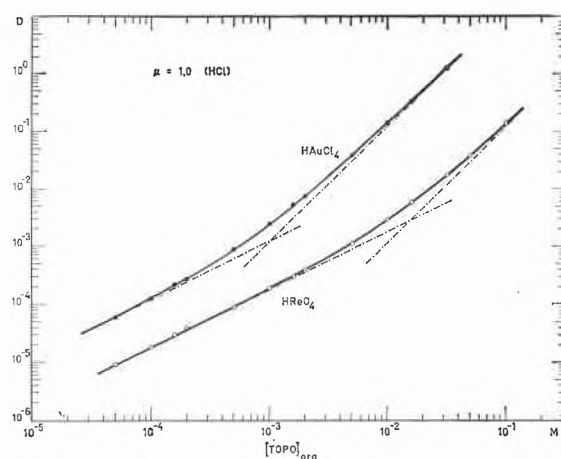


Abb. 4. Extraktion von HAuCl_4 bzw. HReO_4 durch TOPO in Chloroform aus einer wäßrigen 1,0-m-HCl-Lösung. Der Verteilungsquotient D ist als Funktion der TOPO-Konzentration aufgetragen

Ein Spezialfall, der in einer ersten Betrachtung nicht in die drei besprochenen Kategorien paßt, ergibt sich bei der Extraktion von gewissen komplexen Säuren mit Triäthylphosphinoxid (TOPO), wenn beispielsweise Chloroform als Verdünnungsmittel verwendet wird. In Abb. 4 ist die Extraktion von HAuCl_4 und HReO_4 beschrieben. In diesen Systemen lassen sich über weite TOPO-Konzentrationsbereiche die Solvationszahlen 2 beobachten. Dies ist unerklärlich auf Grund der dem Proton oder Hydroniumion zugeordneten Solvations- und Koordinationszahlen. Analytische Untersuchungen an diesen Systemen haben gezeigt, daß die extrahierten Komplexe – die beiden Säuren liegen in der organischen Phase unter den gegebenen Bedingungen als Ionenpaare vor – nicht hydratisiert sind. Zusätzlich wird festgestellt, daß die Solvationszahlen auf 1 reduziert werden, wenn die TOPO-Konzentration unterhalb etwa 10^{-3} m liegt. Diese Solvationszahl bleibt bestehen über einen beachtlichen Konzentrationsbereich, und bis zur untern Grenze der im Experiment verwendeten TOPO-Konzentration (10^{-5} m) zeigen die Systeme keinerlei Anzeichen, daß sie das restliche Solvatmolekül abgeben würden.

Dies ist ein Hinweis darauf, daß das erste TOPO-Molekül sehr viel stärker gebunden ist als das zweite und daß somit im Disolvat nicht gleichwertige Solvationsstellen besetzt werden. Das Proton muß stark kovalent gebunden sein, so daß im protonierten Gebilde HTOPO^+ das Wasserstoffatom nicht mehr der exklusive Träger der positiven Ladung sein kann. Das Kation ist dann in einem weiteren Schritt mit einem zweiten TOPO-Molekül solvatisiert. Diese sekundäre Solvation kann nicht so stark sein wie die primäre, und sie muß vergli-

Tabelle 1. Gleichgewichts- und Löslichkeitsdaten für das $\{\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}\}$ -MIBK-System, gültig für 25°C

Nr.	Zugefügtes $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Zugefügtes reines MIBK	Zugefügte MIBK-Phase von vorherigem Experiment	Volumen der Gleichgewichtsphasen		Gleichgewichtskonzentrationen				Mol-Verhältnisse in der organischen Phase		
				wässrig	organisch	wässrig [Fe]	organisch [Fe] ^c	[Cl]	[MIBK]	[Cl] : [Fe]	[MIBK] : [Fe]	
	g	ml	ml	ml	ml	m	m	m	m			
1.1	23,44	40,0	—	5,3 ^{a, h}	49,0	2,81	1,46	4,41	6,49 ^f	3,02	4,45	
1.2	22,0	—	40,0	8,5 ^a	45,8	4,19	2,29	6,92	5,67 ^f	3,03	2,48	
1.3	19,8	—	30,0	11,1 ^b	30,1	5,81 ^d	2,81	7,69	5,65 ^f 5,59 ^g	2,98	2,19 ^f	2,17 ^g
2.1	20,0	45,0	—	3,2 ^{a, h}	53,3	2,67	1,25	3,70	6,71 ^f	2,96	5,37	
2.2	20,0	—	45,0	7,8 ^a	49,0	3,73	2,05	6,14	6,17 ^f	3,00	3,01	
2.3	20,0	—	40,0	9,1 ^b	42,1	5,72 ^d	2,47	7,49	5,86 ^f	3,03	2,37	
2.4	20,0	—	35,0	10,5 ^b	35,6	6,31 ^d	2,61	7,84	5,76 ^f	3,00	2,21	
2.5	20,0	—	15,0	11,1 ^c	15,1	6,61 ^d	2,67	8,01	5,72 ^f 5,58 ^g	3,00	2,14 ^f	2,09 ^g

a) Homogene Lösung

b) Heterogenes Fest-flüssig-Gemisch.

c) Feste Phase.

d) Die schwere Phase wurde auf 37°C erwärmt, so daß eine homogene Lösung erhalten wurde.

e) Durchschnittswerte von acidimetrischen Titrationen von Lösungen, die eine Kationentauschersäule (H-Form) passiert hatten, und von direkten komplexometrischen Titrationen. Die Resultate stimmten innerhalb von 2% miteinander überein. Das zeigte, daß der extrahierte Komplex kein Wasserstoffion enthält.

f) Berechnet aus der Volumenzunahme.

g) Experimentell bestimmt durch eine volumetrische Phasenanalyse.

h) Im ersten Schritt einer Serie (1.1 und 2.1) wurden 71,54 bzw. 66,63 Millimole FeCl_3 in die organische Phase extrahiert. Dies entspricht 429,2 bzw. 399,8 Millimolen Wasser, die im ursprünglichen Festkörper gebunden waren. Wäre alles Wasser in der schweren Phase zurückgeblieben, so würden damit 7,73 bzw. 7,20 ml der schweren Phase belegt. Die Volumen der wässrigen Gleichgewichtsphasen sind aber viel kleiner. Es kann jedoch gezeigt werden, daß nur 30 bis 33% des im Festkörper gebundenen Wassers in der schweren Phase zurückbleibt. Der extrahierte Komplex entspricht daher der Formel $\text{FeCl}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{MIBK}$.

chen werden mit der Hydratation des Hydroniumions ($\text{H}_3\text{O}^+ + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3^+$), die unvergleichlich viel schwächer ist als die primäre Hydratation des Protons ($\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$). Die sekundäre Solvation des protonierten TOPO braucht nicht auf Wasserstoffbindungen zu beruhen, da es durchaus möglich erscheint, daß das Phosphoratom die positive Ladung trägt und damit mit dem negativen Ende des dipolaren TOPO in Wechselwirkung gerät. Diese Solvation würde dann auf ähnlichen Effekten beruhen wie die Solvation von Metallionen und positiv geladenen Metallkomplexen. Es ist bekannt, daß TOPO, aber auch weniger basische Extraktionsmittel neutrale und positiv geladene Komplexe solvatisieren können. Solche Beobachtungen werden im folgenden Abschnitt besprochen.

Die Solvation von ungeladenen Metallkomplexen

Die Solvation von neutralen oder molekularen Metallverbindungen sei vorerst am Beispiel des Eisen(III)-chlorides diskutiert. Diese Verbindung ist käuflich in Form des Anhydrides FeCl_3 , aber auch als Hexahydrat $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ erhältlich. Die Löslichkeit der beiden Verbindungen in organischen Lösungsmitteln sind ganz verschieden. In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, daß die anhydrische Säure HFeCl_4 , die man z.B. als Äthersolvat in fester Form herstellen kann, in Äther nahezu unlöslich ist²⁶. Wird dagegen Wasser zugefügt, so zeigt sich, daß das sich bildende Hydrat ätherlöslich wird. Dieser Umstand kann dazu benutzt werden, die Hydratationszahl mittels einer einfachen Titration zu bestimmen. Eine klare Lösung tritt nämlich nur auf, wenn die zur Hydratation der Säure notwendige Menge Wasser zugefügt ist, während bei einem Überschuß von

Wasser ein Zweiphasensystem mit einer wässrigen Schicht entsteht.

Versucht man das anhydrische Eisen(III)chlorid in Methyl-isobutylketon (MIBK) zu lösen, so beobachtet man eine geringe Löslichkeit, und das schwach basische organische Lösungsmittel wird zersetzt. Diese Zersetzung kann leicht umgangen werden, wenn das Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat für die Löslichkeitsbestimmungen verwendet wird. Eine Sättigung wird allerdings nicht in einem einzigen Schritt erreicht, da ein Teil des ursprünglichen Hydratwassers in der schweren Phase zurückbleibt und sich der dort verbleibende Festkörper darin auflöst. Wird aber die resultierende organische Phase dazu verwendet, um sukzessive weitere Portionen des Festkörpers zu äquilibrieren, so wird schließlich ein Fest-flüssig-Zweiphasensystem erhalten und Sättigung in der organischen Phase erreicht. Unter den Bedingungen der Sättigung entspricht die organische Phase der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{FeCl}_3 \cdot 2 \text{MIBK}$. Aus der gesättigten Lösung kristallisieren nach einiger Zeit Kristalle dieser Zusammensetzung aus, doch zersetzen sich diese in relativ kurzer Zeit. Aus der Änderung der Phasenvolumen kann man sogar den Anteil des Wassers berechnen, der mit dem Eisenkomplex in die organische Phase extrahiert wird. Es zeigt sich, daß 4 der ursprünglich 6 Wassermoleküle in die organische Phase gehen. Es sind somit 2 der ursprünglichen Solvatomoleküle durch das organische Lösungsmittel ersetzt worden. Dies weist darauf hin, daß die 6 Wassermoleküle im Hexahydrat nicht gleichwertige Stellungen einnehmen (siehe Tabelle 1).

²⁶ A. H. LAURENE, D. E. CAMPBELL, S. E. WIBERLEY und H. M. CLARK, *J. Physic. Chem.* 60 (1956) 901.

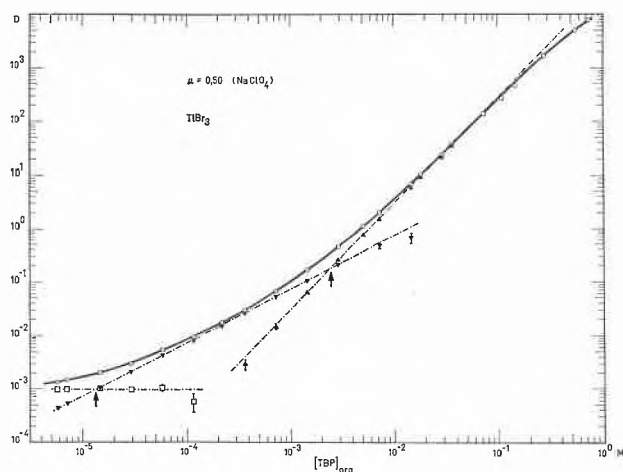


Abb. 5. Extraktion von TlBr_3 aus einer wäßrigen Phase der ionalen Stärke $\mu = 0,5$. Der Extraktionsquotient D ist als Funktion der TBP-Konzentration in einer Oktanphase aufgetragen

In Abb. 5 ist die Extraktion des bereits früher erwähnten TlBr_3 beschrieben. Die Solvation kann beschrieben werden durch die Konstanten K_i

$$K_i = \frac{[\text{TlBr}_3 \cdot i \text{ TBP}]_o}{[\text{TlBr}_3 \cdot (i-1) \text{ TBP}]_o \cdot [\text{TBP}]_o}, \quad (24)$$

wo $i = 1, 2$.

In Analogie zur Bestimmung der Solvationskonstanten der Säure HTlBr_4 werden für TlBr_3 die folgenden Konstanten erhalten:

$$K_1 = 8,3 \cdot 10^4 \quad \text{und} \quad K_2 = 4,0 \cdot 10^2.$$

Daraus ergibt sich das Verhältnis $K_1/K_2 = 2,1 \cdot 10^2$. Dieser Wert ist überraschend groß und paßt nicht ins Konzept, ausgedrückt durch Gl. (21). Die beiden TBP-Moleküle können aber trotzdem gleichwertige Stellungen einnehmen. Der große Unterschied von K_1 und K_2 kann dadurch entstanden sein, daß der extrahierbare Komplex in der wäßrigen Phase hydratisiert ist ($\text{TlBr}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) und in der organischen Phase Hydratwasser verliert und somit als $\text{TlBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{TBP}$ und $\text{TlBr}_3 \cdot 2 \text{TBP}$ vorliegt. Die Solvation müßte dann als Substitution aufgefaßt werden, für die die speziellen Verhältnisse, ausgedrückt in den Gleichungen (20) bis (23), nicht mehr zutreffen.

Die Solvation von Anionen

Von den in wäßrigen Lösungen untersuchten ionischen Hydratationen sind die Vorstellungen über die Hydratation von Anionen weit weniger vollständig als diejenigen von Kationen. Dies kann eindrücklich demonstriert werden anhand des Perchloration, über dessen Hydratation widersprüchliche Resultate vorliegen.

Gewisse physikalisch-chemische Untersuchungen, zu denen u. a. die kernmagnetische Resonanz gehört, müs-

sen in konzentrierten Lösungen vorgenommen werden, damit auswertbare Signale erhalten werden. Sie zeigen, daß das Perchloration nicht wesentlich hydratisiert ist. Andere Resultate dagegen deuten unmißverständlich darauf hin, daß das Perchloration in verdünnten wäßrigen Lösungen mit einer außerordentlich großen Zahl von Wassermolekülen hydratisiert sein muß. Verschiedene Hinweise sind gefunden worden, die zeigen, daß die Hydratation dieses Ions nicht nur stark konzentrationsabhängig ist, sondern auch von der Temperatur beeinflusst wird. So ist es nicht verwunderlich, daß unter verschiedenen experimentellen Bedingungen auch unterschiedliche Resultate erhalten werden. Dies kann dahin interpretiert werden, daß das Perchloration zwar zahlreiche Moleküle an sich binden kann, diese aber nur relativ schwach gebunden sind. Dieser Befund kontrastiert mit dem Phänomen der Hydratation von kleinen, monatomaren Anionen, wo die Wassermoleküle stärker gebunden sind, die primäre Hydratschale aber weniger Moleküle aufweist. Offenbar liegen bei der Hydratation von Anionen mindestens 2 verschiedene Hydratationsmechanismen vor^{2, 27, 28}, was sich auch in andern Eigenschaften der entsprechenden Elektrolyte zeigt. Abb. 6 macht diese Unterschiede anschaulich durch die Hydratationsmodelle a), b) und c), wobei auch die strukturformenden und -brechenden Eigenschaften verständlich werden. Die Anordnung in Abb. 6a entspricht einem strukturformenden, diejenigen in Abb. 6b und 6c einem strukturbrechenden Elektrolyten. Das unterschiedliche Verhalten zeigt sich auch in Extraktionsprozessen und sei an den Beispielen der Verteilungskonstanten von Salzsäure, Perchlorsäure und der komplexen Säure HFeCl_4 demonstriert. Die dabei erwähnten Zahlen beziehen sich auf das H_2O -MIBK-System bei 25°C (Tabelle 2).

Der enorme Unterschied in den Verteilungskonstanten von Salz- und Perchlorsäure muß im wesentlichen auf den Unterschieden in der Hydratation und der Größe der zwei Anionen beruhen, da ja beide Säuren in der wäßrigen Phase komplett dissoziiert sind und sich in den Extraktionssystemen das gleiche Kation (Wasserstoffion) befindet. Das hydratisierte Chlorion besitzt struk-

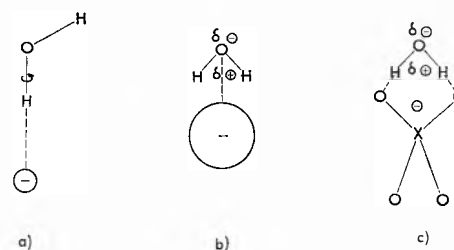


Abb. 6. Modell der Hydratation von Anionen

- a) Struktur gemäß BERNAL und FOWLER²⁷: energetisch günstig²⁹
- b) Struktur beschrieben durch AZZAM² und BUCKINGHAM²⁸; energetisch ungünstig²⁹
- c) Struktur b) stabilisiert durch Wasserstoffbrücken: energetisch günstig

Tabelle 2. Verteilungskonstanten verschiedener Säuren, ermittelt für das H₂O-MIBK-Extraktionssystem, gültig für 25 °C

Betrachtete Teilchen in der organischen Phase	Verteilungskonstanten	HCl	HClO ₄	HFeCl ₄ ^d	
				e	f
Dissoziierte Ionen H ⁺ und X ⁻	log K _{D1} ^a	-9,85	-3,92	-3,3	-0,1
Ionenpaar HX	log K _{D2} ^b	-3,79	-0,87	-1,0	2,2
Tripelion HX ₂ ⁻ und H ⁺	log K _{D3} ^c	-11,9	-3,1	-2,4	3,9

a) $K_{D1} = \frac{[H^+]_o \cdot [X^-]_o}{a_{HX}^2}$, wo a_{HX} die Aktivität der Säure in der wäßrigen Phase bedeutet:
 $a_{HX}^2 = [H^+]_w \cdot [X^-]_w \cdot \gamma_{\pm}^2$.

b) $K_{D2} = \frac{[HX]_w}{a_{HX}^2}$.

c) $K_{D3} = \frac{[H^+]_o \cdot [HX_2^-]_o}{a_{HX}^4}$.

d) Die Aktivität von HFeCl₄ in der wäßrigen Phase ist experimentell nicht zugänglich, da FeCl₄⁻ in wäßrigen Lösungen nicht als vorherrschendes Teilchen auftreten kann. Die Verteilungskonstanten müssen daher anders definiert werden. Zwei Möglichkeiten sind in e) und f) besprochen. Die angegebenen Zahlen sind daher nur bedingt für Vergleiche mit HCl und HClO₄ heranzuziehen.

e) [FeCl₄⁻] ist ersetzt durch [Fe]_{w, total}. Dies ist erlaubt, weil die ionale Stärke konstant gehalten wurde (die Extraktion des Eisens erfolgte aus einer 2,0-m-HCl-Lösung). Es gilt [FeCl₄⁻] = α₄ · [Fe]_{w, total}, wo α₄ für die gegebenen Verhältnisse eine Konstante darstellt. Der Aktivitätskoeffizient γ_± von HFeCl₄ ist mit dem Wert 1,0 angesetzt. Dies ist nicht unrealistisch, da auch HCl und HClO₄ in diesem Bereich der Ionenstärke Aktivitätskoeffizienten um 1,0 besitzen.

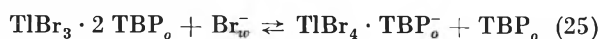
f) α₄ ist auf 7 · 10⁻⁴ geschätzt, und γ_± ist auf 1,0 angesetzt. Die so erhaltenen Verteilungskonstanten eignen sich besser für Vergleiche mit HCl und HClO₄.

turformende Eigenschaften und ist offensichtlich in der energetisch günstigeren Form a) hydratisiert²⁹, wo das Hydratwasser sowohl über das noch ungebundene Wasserstoff- als auch über das Sauerstoffatom Bindungen mit dem strukturierten, freien Wasser eingehen kann, so daß die Struktur des Lösungsmittels infolge der induzierenden Wirkung der negativen Ladung verstärkt wird. In dieser Hydratform besitzt das solvatisierende Wasser größere Beweglichkeit (freie Rotation um die OH-Bindung) als in der Form b) oder c), und es kann sich infolge dieser größeren Freiheit nach den bestehenden unbesetzten Bindungsstellen des freien Wassers ausrichten. Um ein derart hydratisiertes und mit dem freien Wasser stark verknüpft Anion aus dem Wasserverband herauszulösen (Extraktionsprozeß), müssen verschiedene primäre und starke sekundäre Bindungen gebrochen werden, so daß der Elektrolyt schlecht extrahierbar ist.

Im zweiten Modell b) ist die Stellung des Hydratwassers mehr oder weniger fixiert. Dies ist besonders dann der Fall, wenn die beiden dem Anion zugekehrten Wasserstoffatome in Wechselwirkung mit stark elektronegativen Atomen eines komplexen Anions geraten können (in Abb. 6 c z. B. Sauerstoffatome). Gemäß EVERETT und COULSON²⁹ ist zwar diese Anordnung (Modell b) an

sich weniger günstig als die Modellvorstellung a), doch tritt durch die Ausbildung der Wasserstoffbindungen (Modell c, das offenbar dem Perchloration entspricht) eine Stabilisierung ein. Infolge der starren Lage des Sauerstoffatoms im hydratisierenden Molekül ist die Bindung zur Struktur des freien Lösungsmittels sehr erschwert, und das Hydrat paßt nicht in den bestehenden Wasserverband und wirkt als Strukturbrecher. Das relativ große Anion ist ein Hindernis und kann relativ leicht aus einer wäßrigen Phase in ein organisches Lösungsmittel extrahiert werden, ohne daß starke sekundäre Bindungen gelöst werden müssen. Natürlich ist ein großes nicht hydratisiertes Anion, wie etwa FeCl₄⁻, wo nur schwache Wasserstoffbindungen zwischen dem Wasser und dem weniger elektronegativen Chloratom betätigt werden können, noch viel besser extrahierbar. Dies zeigt sich in den Zahlen, die in Tabelle 2 wiedergegeben sind.

Anionische Metallkomplexe können prinzipiell auch noch mit einem dritten Mechanismus solvatisiert werden. Wir haben bereits früher gesehen, daß neutrale Moleküle, wie etwa TlBr₃, TlCl₃ und FeCl₃, mit 2 Molekülen eines basischen Lösungsmittels solvatisiert werden können. Offensichtlich betätigt der basische Sauerstoff (wohl in der Enolform) kovalente Kräfte gegenüber dem zentralen Metallion des extrahierten Komplexes, und es ist daher nicht ganz von der Hand zu weisen, daß auch höhere Komplexe, wie TlBr₄⁻, bei gleichbleibender Koordinationszahl auf diese Art solvatisiert werden können. In einem solchen Solvatkomplex würde das Lösungsmittel als zusätzlicher Ligand im heterogenen Komplex auftreten. Dieser Ansicht tritt bloß die Erfahrung entgegen, daß oft beobachtet wird, daß die Koordinationszahl eines Komplexes beim Übergang eines kationischen zu einem neutralen und des neutralen zum anionischen Komplex abnimmt. Eine solche Solvation entspräche der Substitution



und würde ohne weiteres die bereits vorher besprochene zusätzliche Solvationszahl von HTlCl₄ und HTlBr₄ im H₂O-TBP/Oktan-System erklären.

Einfluß der Solvation auf die Komplexbildung und ionische Assoziation

Eine Betrachtung über die ionische Solvation wäre unvollständig, würde man nicht die Effekte der Hydratation und Solvation auf die Komplexbildung von Metallionen und die Ionenassoziation einschließen. Wird die Solvation als Alternative und Konkurrenzreaktion zur Komplexbildung aufgefaßt, so wird es klar, daß die

²⁷ J. D. BERNAL und R. H. FOWLER, *J. Chem. Physics* 1 (1933) 515.

²⁸ A. D. BUCKINGHAM, *Disc. Faraday Soc.* 24 (1957) 151.

²⁹ D. H. EVERETT und C. A. COULSON, *Trans. Faraday Soc.* 36 (1940) 633.

Metallionen mit starker Tendenz zur Hydratation in wäßrigen Lösungen nur dann höhere Komplexe bilden, wenn die freie Ligandkonzentration relativ groß ist. Dabei spielt natürlich auch die Hydratation des Liganden, vor allem bei monoatomaren Anionen, eine wichtige Rolle. Die gleichen höheren Komplexe können aber in einem organischen Lösungsmittel bereits unter weit weniger drastischen Bedingungen vorherrschen, falls dieses die Ionen nur schwach oder überhaupt nicht solvatisieren kann. In Extraktionssystemen steht aber eine solche organische Phase im Gleichgewicht mit einer wäßrigen Phase, in der der extrahierbare Komplex nur in Mikrokonzentrationen vorzuliegen braucht, während bei der gewählten Ligandkonzentration die hydratisierten Formen der Ionen oder niedrigeren Komplexe dominant auftreten. Extraktionschemische Untersuchungen können aus diesem Grunde zum analytischen Nachweis von Metallionen und auch zur bequemen Bestimmung von Stabilitätskonstanten herangezogen werden. Ein Beispiel für den analytischen Nachweis von Metallionen ist das Erscheinen des blauen $\text{Co}(\text{CNS})_4^{2-}$ -Komplexes in der organischen Phase (z. B. Amylalkohol) eines Zweiphasensystems, in dem das Kobalt in der wäßrigen Phase als Hydrat $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ auftritt. Beispiele für die einfache Bestimmung von Stabilitätskonstanten (Thalliumhalogenide) sind schon erwähnt worden, und diese sind anderswo ausführlicher besprochen²⁰⁻²².

Wird die Hydratation und Solvation als Alternative und Konkurrenzreaktion zur ionischen Assoziation aufgefaßt, so eröffnen sich einige verheißungsvolle Perspektiven zum Studium der ionischen Assoziation. Durch die Solvation nehmen die freien Ionen einen weit größeren effektiven Radius ein, als in Festkörpern gefunden wird, wo die Ionen gewöhnlich nackt auftreten (Kristallradius). Der in der Lösung wirksame Ionenradius, aber auch die hohe dielektrische Konstante des Wassers sind schuld daran, daß unter normalen Bedingungen die Ionenassoziate von einfach geladenen Ionen in wäßrigen Lösungen kaum beobachtet und studiert werden können. Solche Assoziate müssen jedoch in konzentrierten Elektrolytlösungen auftreten, weil das zur Verfügung stehende Wasser nicht ausreicht, die vorhandenen Ionen vollständig zu hydratisieren. Der effektive Radius nähert sich deshalb bei der Erhöhung der Elektrolytkonzentration mehr und mehr dem Kristallradius an. Zusätzlich muß es infolge der kleinen interionischen Abstände auch zum Zusammenbruch der effektiven Dielektrizitätskonstanten kommen³⁰, so daß die Coulomb-Kräfte, die verantwortlich für die Bildung der Ionenassoziate sind, viel wirkungsvoller werden. Für einen einfach geladenen Elektrolyten muß diese Reduktion der dielektrischen Konstante dann erfolgen, wenn die Elektrolytkonzentrationen Werte zwischen 6- und 12-m annehmen, wo die durchschnittlichen Ionenabstände nur noch 5,2 bzw. 4,1 Å betragen und gemäß LANDIS und SCHWARZENBACH³⁰ die effektiven dielektrischen Konstanten bei etwa 20 bzw. 10 liegen. Diese Werte sind vergleichbar

mit den Konstanten einiger organischer Lösungsmittel wie MIBK, das im trockenen Zustand bei 25°C eine dielektrische Konstante von 12,8 aufweist, die jedoch eine Erhöhung auf rund 19 erfährt, wenn das MIBK mit Wasser gesättigt ist. Es ist daher verlockend, gewisse Phänomene der ionischen Assoziation in der MIBK-Phase eines Zweiphasensystems zu untersuchen, wo bei einer idealen Konzentration gewisse Kationen und Anionen in mehr oder weniger hydratisiertem Zustande auftreten, also in einer Form existieren, die einer konzentrierten wäßrigen Lösung entspricht. Salzsäure und Perchlorsäure, neben komplexen Säuren wie HFeCl_4 und HTiCl_4 , sind besonders geeignet für solche Untersuchungen, da die Anionen dieser Säuren verschiedene Hydratationsmodelle repräsentieren. Die komplexen Anionen FeCl_4^- und TiCl_4^- werden unhydratisiert extrahiert, neigen jedoch infolge ihrer Größe nur bei erhöhten Konzentrationen zur Bildung von Ionenpaaren. Das relativ kleine Chlorion gelangt mit einer stark dezimierten Hydrathülle in die MIBK-Phase und weist deshalb eine große Tendenz auf zur Bildung von Ionenpaaren. Diese treten in der organischen Phase bereits bei sehr kleinen Konzentrationen (10^{-6} -m) auf. Das Perchlorat ion koextrahiert eine ansehnliche Menge Hydratwasser in die MIBK-Phase und nimmt dort eine Mittelstellung ein in der Neigung, Ionenpaare zu bilden, obwohl es in der effektiven Größe als Hydrat den komplexen Anionen FeCl_4^- und TiCl_4^- kaum nachsteht. Es wird jedoch beobachtet, daß Perchlorsäure ein Ionenpaar bildet, das weniger Solvatmoleküle aufweist, als der Summe der Solvationszahlen des freien Wasserstoff- und Perchlorations entspricht.

Die Ionenpaarbildung ist aber nicht der einzige Ionenassoziationsprozeß, der beobachtet werden kann. Alle von uns untersuchten Säuren waren charakterisiert durch die asymmetrische Bildung von Tripel-Anionen, die am einfachsten symbolisiert werden durch den Ausdruck HX_2^- , wo X^- das einfache Anion verkörpert, während HX das entsprechende Symbol des Ionenpaares H^+X^- beschreibt. Es ist an anderer Stelle gezeigt worden, unter welchen Bedingungen das negativ geladene Tripelion HX_2^- gegenüber dem positiv geladenen Tripelion H_2X^+ vorherrschen muß¹. Bei den komplexen Metallsäuren (HFeCl_4 oder HTiBr_4) wird das Tripel-Anion sogar von größerer Wichtigkeit als das entsprechende Ionenpaar, wenn die totale Metallkonzentration in Betracht gezogen wird (siehe Abb. 7). Dies ist um so mehr der Fall, wenn die totale Elektrolytkonzentration in der wäßrigen und organischen Phase groß ist und den Sättigungswert erreicht. Bei der Bildung von Tripelionen wird erneut festgestellt, daß im Ionenassoziat eine geringere Anzahl von Solvatmolekülen auftritt als im Ionenpaar, oder als der Summe der entsprechenden freien Ionen entspricht. Die relative Solvationsinstabilität des Anions zeigt sich in der relativen Größe der entsprechenden Ionenpaar-Bildungskonstanten. Das Wasserstoffion besitzt gewöhnlich eine größere Hydratations-

Tabelle 3. Assoziationskonstanten verschiedener Säuren in wäßrigen und nichtwäßrigen Lösungen, gültig für 25 °C

	HIO ₃ ^a	H ₃ PO ₄ ^b	HF ^c	HOAc ^d	Verschiedene Säuren ^e	HCl ^f	HClO ₄ ^g	HFeCl ₄ ^h
log K _A	0,79	0,12	3,17	5,01	5,5 bis 8,9	6,1	3,1	2,3
log K _T	0,60	0,48	0,59	— 0,34	2,2 bis 3,0	1,8	1,7	1,7
Medium	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	Acetonitril	MIBK	MIBK	MIBK
Dielektrikum	78,5	78,5	78,5	μ = 3,0 NaClO ₄	37,5 bei 20 °C	etwa 19	etwa 19	etwa 19
Gurney-Hammett Modell	keine Kovalenz	keine Kovalenz	keine Kovalenz	25% Kovalenz				

- a) Siehe Literaturstelle 34.
b) Siehe Literaturstelle 35.
c) Siehe Literaturstelle 36.
d) Siehe Literaturstelle 37.

- e) Beschrieben sind HBr, H₂SO₄, HNO₃ und HCl (siehe Literaturstelle 38).
f) Siehe Literaturstelle 6.
g) Siehe Literaturstelle 19.
h) Siehe Literaturstelle 22.

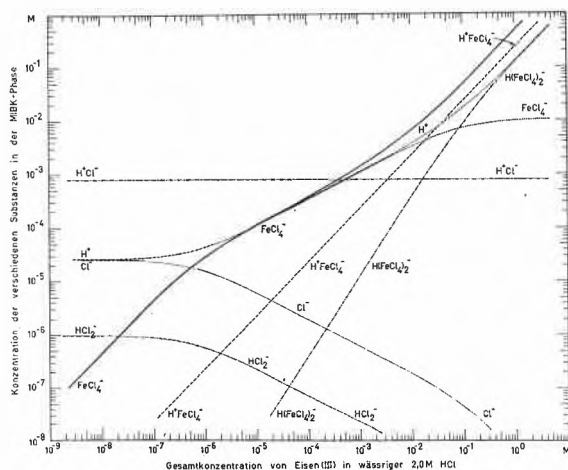


Abb. 7. Konzentration der verschiedenen Teilchen und Ionen, die in der MIBK-Phase auftreten, wenn Fe(III) aus einer wäßrigen 2,0-m HCl-Lösung extrahiert wird

und Solvatationsenergie als die zugehörigen Anionen. Die Ionenpaarbildung ist daher in den meisten Fällen eine Folge des Abbaues der Solvathülle des Anions, während das Wasserstoffion die gesamte Hydrat- und Solvathülle im Ionenpaar beibehält (Ausnahmen sind beobachtet worden). Erst in einem weiteren Schritt, nämlich der Tripelionbildung, werden Solvatmoleküle aus der Solvatationssphäre des Wasserstoffions entfernt, das dann im Tripelion wohl als unhydratisiertes und unsolvatisiertes Hydroniumion oder als Proton (Festkörper) vorliegt und nun gewissermaßen mit zwei Anionen an Stelle der in Schalen angelagerten Lösungsmittel (H₂O und S) solvatisiert ist. Es ist dabei ohne weiteres verständlich, daß der Abbau der Solvathülle des Wasserstoffions bevorzugt am Ionenpaar und nicht am freien Wasserstoffion erfolgt, weil dort durch die induzierende Wirkung des Anions die Solvatationsbindungen polarisiert und daher geschwächt werden.

Es wird ferner beobachtet, daß die Tripelionen-Bildungskonstante K_T, beschrieben durch Gl. (26),

$$K_T = \frac{[HX_2]}{[HX] \cdot [X^-]}, \quad (26)$$

im Gegensatz zur Ionenpaar-Bildungskonstante K_A, beschrieben durch Gl. (27),

$$K_A = \frac{[HX]}{[H^+] \cdot [X^-]}, \quad (27)$$

für alle im gleichen Lösungsmittel untersuchten Säuren von gleicher Größenordnung ist. Diese Beobachtung ist nicht auf MIBK beschränkt, sondern ergibt sich auch in andern Lösungsmitteln und wäßrigen Lösungen. In Tabelle 3 sind solche K_T- und K_A-Werte wiedergegeben. In wäßriger Lösung weichen nur Essigsäure und die übrigen Carbonsäuren vom erwarteten K_T-Wert etwas ab. Diese Abweichung kann aber dadurch erklärt werden, daß in den entsprechenden Ionenpaaren ein kovalenter Anteil in der Wasserstoffbindung besteht, wie mit dem Gurney-Hammett-Modell³¹⁻³³ ohne weiteres gezeigt werden kann, und damit bei der Anlagerung des zweiten Anions an das Ionenpaar nicht die volle Protonladung zur Geltung kommt, so daß die Tripelionbildung schwächer ausfallen muß.

Zwischen dem Ionenpaar und dem Tripelion besteht folgendes Gleichgewicht:



das durch die entsprechende Gleichgewichtskonstante K_{eq} ausgedrückt werden kann:

$$K_{eq} = K_T / K_A = \frac{[H^+] \cdot [HX_2^-]}{[HX]^2}. \quad (28)$$

Aus dieser Beziehung ist ersichtlich, daß die Konzentrationen des Tripelions und des Ionenpaares in konstantem Verhältnis zueinander stehen, wenn das Wasserstoffion als einzig wichtiges Gegenion das Tripelion (und nicht etwa das einfache Anion X⁻) zugeordnet hat. Die beiden assoziierten Teilchen besitzen dann die gleiche Assoziationsordnung¹.

³⁰ TH. LANDIS und G. SCHWARZENBACH, *Chimia* 23 (1969) 146, mit verschiedenen Literaturstellen zu älteren Arbeiten.

³¹ R. W. GURNEY, *Ionic Processes in Solution*, McGraw-Hill, 1953.

³² L. P. HAMMETT, *J. Chem. Physics* 4 (1936) 613.

³³ G. ANDEREGG, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 1856.

Tabelle 4. Extraktion von HFeCl_4 mit MIBK bei 25 °C zur Bestimmung der begrenzenden Konzentrationsverhältnisse^a

Nr.	HFeCl ₄ - MIBK Lösung		MIBK von vorher ml	Volumen der Phasen		Gleichgewichtskonzentrationen wäßrig			organisch			[MIBK] m	Mol-Verhältnisse in der organischen Phase	
	ml	ml		wäßrig ml	organisch ml	[Fe] m	[Cl] m	[H] m	[Fe] m	[Cl] m	[H] m		[Fe] : [H] : [Cl] : [MIBK]	
3.1 ^b	24,0	30,0	–	14,2	39,1	1,97	9,22	3,37	1,50	6,01	1,56	6,10	1,0 : 1,04 : 4,02 : 4,08	
3.2	25,0	–	30,0	19,0	36,0	2,89	12,56	4,03	2,25	8,96	2,34	5,09	1,0 : 1,04 : 3,99 : 2,27	
3.3	25,0	–	25,0	20,8	29,3	3,31	14,18	4,26	2,69	10,86	2,82	4,34	1,0 : 1,05 : 4,03 : 1,61	
3.4	23,0	–	25,0	22,9	25,1	3,50	14,84	4,38	2,91	11,74	2,83	4,32	1,0 : 0,98 : 4,04 : 1,49	
3.5	20,0	–	20,0	20,0	20,0	3,60	15,25	4,53	2,92	11,75	2,91	4,32	1,0 : 1,00 : 4,03 : 1,48	
4.1 ^c	25,0	25,0	–	16,2	33,8	2,74	10,95	2,42	1,69	6,81	1,60	5,88	1,0 : 0,95 : 4,04 : 3,49	
4.2	25,0	–	25,0	20,5	29,5	3,47	13,85	3,30	2,40	9,63	2,36	4,99	1,0 : 0,99 : 4,02 : 2,08	
4.3	25,0	–	25,0	23,0	27,0	3,76	15,12	3,69	2,69	10,72	2,77	4,62	1,0 : 1,03 : 3,98 : 1,71	
4.4	23,0	–	23,0	21,9	24,1	3,90	15,58	3,84	2,86	11,51	2,89	4,41	1,0 : 1,01 : 4,02 : 1,54	
4.5	20,0	–	20,0	19,9	20,1	3,93	15,65	3,88	2,89	11,58	2,85	4,38	1,0 : 0,99 : 4,01 : 1,52	

a) Die begrenzenden Konzentrationsverhältnisse wurden in zwei verschiedenen Versuchsserien bestimmt, durch sukzessive Extraktionen mit Lösungen in b) und c) beschrieben.

b) Die ursprüngliche wäßrige Lösung bestand formal aus 3,63-m HFeCl_4 in 1,0-m HCl.

c) Die ursprüngliche Lösung wurde hergestellt durch das Lösen einer äquivalenten Menge $\{\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}\}$ in konzentrierter HCl. Die Lösung bestand formal aus 3,96-m HFeCl_4 .

In der obigen Gleichgewichtskonstanten (Gl.28) sind natürlich die Aktivitäten des Lösungsmittels und von Wasser weggelassen. Sie wird aber stark beeinflusst von den Änderungen der Lösungsmittelaktivitäten. Die Produkte (Stoffe, die in Gl. (28) im Zähler auftreten) besitzen eine geringere gesamte Solvatationszahl als die Edukte (Stoffe, die in Gl. (28) im Nenner auftreten). Je höher die Konzentration der Elektrolyte ausfällt, um so geringer werden die Lösungsmittelaktivitäten, so daß eine Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten des Tripelions auftritt. Daß in ganz konzentrierten Lösungen von HFeCl_4 das Tripelion fast exklusiv auftritt, geht aus der Stöchiometrie der extrahierten Verbindung hervor (siehe Tabelle 4). Es kann gezeigt werden, daß bei der Sättigungskonzentration in der organischen Phase gegenüber MIBK eine Solvatationszahl von 1,5 auftritt, unabhän-

gig von der Zusammensetzung (Verhältnis von FeCl_3 zu HCl) der konzentrierten wäßrigen Phase. Dies weist darauf hin, daß das neben dem Tripelion auftretende freie Wasserstoffion immer noch voll solvatisiert ist, das Wasserstoffion im Tripelion aber kein MIBK-Molekül mehr trägt und das Ionenpaar unter diesen Konzentrationsbedingungen nur noch eine untergeordnete Rolle spielen kann.

³⁴ A. D. PETHYBRIDGE und J. E. PRUE, *Trans. Faraday Soc.* 63 (1967) 2019.

³⁵ M. SELVARATNAM und M. SPIRO, *Trans. Faraday Soc.* 61 (1965) 360.

³⁶ H. H. BROENE und T. DE VRIES, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 1644.

³⁷ D. L. MARTIN und F. J. C. ROSSOTTI, *Proc. Chem. Soc.* 1959, 60.

³⁸ I. M. KOLTHOFF, S. BRUCKENSTEIN und M. K. CHANTOONI, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 3927.

Some Physical-chemical Transitions in Fibre Structure*

By J. W. S. HEARLE

University of Manchester Institute of Science and Technology (England)

Fibres are partially crystalline, partially oriented linear polymer materials, which can exist in a variety of metastable states. This, and the diversity of possible structural forms, is the reason why there are many transitions, which often have interesting features. The structural complexity arises from the many forms which give partial crystallinity, ranging from a uniform intermediate state to a mixture of crystalline regions of particular shapes, separated by and linked with and through chain segments in non-crystalline regions. The diversity of structure has been reviewed by HEARLE and GREER¹.

This paper will comment on several transitions which are both of scientific interest and of technological importance.

The dependence of mechanical properties of wool on a crystal lattice transition

Wool, as part of an immense complexity of structure at all levels from the chemical composition of the proteins to the gross features of the fibre, is thought to contain

* Lecture given at the University of Geneva on January 14, 1972.

crystalline microfibrils, about 7.5 nm in diameter, spaced at intervals of about 10 nm in a matrix which can be regarded as a rubber so highly cross-linked that it contains about two random links between network points.

In the unstrained state, the crystal lattice in the fibrils is a slightly distorted α -helix, with hydrogen bonding between the chains of the helix, but under axial stress it transforms into an extended chain lattice with hydrogen bonding between chains. Except for the fact that it is initiated by a directional stress, this is like any other crystalline phase transition and will be characterised by an equilibrium stress at which the two forms exist together, as described by CIFERRI², and a critical stress for the nucleation of the new lattice. In current work, we have found, as would be expected, that the equilibrium stress is temperature dependent, but is substantially independent of rate, and the critical stress is both temperature and rate dependent.

In an isolated fibre, the stress would drop from the critical value to the equilibrium value once the transition had started, and a single zone of the extended chain lattice would grow as extension proceeded further. But in the fibre system as a whole, HEARLE and CHAPMAN^{3,4,5,6} have shown that stress transfer from the fibril to the matrix limits the size of zone which can

grow without forcing the stress to rise above the value for fresh nucleation elsewhere. The transition thus proceeds in separate zones along the fibril. The elucidation of this behaviour, which explains the observed mechanical properties of wool and replaces some older, rather artificial theories, demonstrates the need for combining realistic study of the physical-chemical behaviour of the structural elements of fibres with realistic study of the mechanics of composite systems. The stress-strain curves of the structural elements, of the whole system, and of an actual fibre are shown in figure 1.

"Second-order transitions" in synthetic fibres

In simple amorphous polymers there is a well defined glass-to-rubber transition, which occurs without change of structure, but reflects a change in response of the system from rigid to flexible. The thermodynamic nature of this transition is debatable.⁷ Fundamentally, it seems possible to postulate a sharp second-order transition for an isolated chain which occurs when there is a catastrophic mutual failure of barriers to rotation all along the chain. This demonstrates indeed a weakness of the rotational isomerism model of VOLKINSTEIN⁷, in that the barriers which define the separate isomeric states are no longer present when there are appreciable jumps between the isomeric positions.

However, in real solid polymers, there is a variable local environment and so the transition is less sharp. In practice it is a time-dependent phenomenon, reflecting the situation when there is sufficient mobility in the system to be apparent at the time-scale of any particular experiment.

In polyamides, which are typical synthetic fibre materials, and also in polyesters, the situation is more complicated first because the transition is only in the non-crystalline part of the whole fibre (and there may be other transition in the crystal) and secondly because transition gets split into two parts as shown in figure 2. The first loosening of the very low temperature rigidity occurs below room temperature in two minor transitions when the $-\text{CH}_2-$ chain sequences develop freedom of bond rotation. The more severe loosening comes when the hydrogen bonds between the $-\text{CO}\cdot\text{NH}-$ groups cease to hold and go into a state of dynamic equilibrium. The latter transition is not very cooperative—the bonds can break individually—and so gives a broad transition region, akin to a dissociation phenomenon.

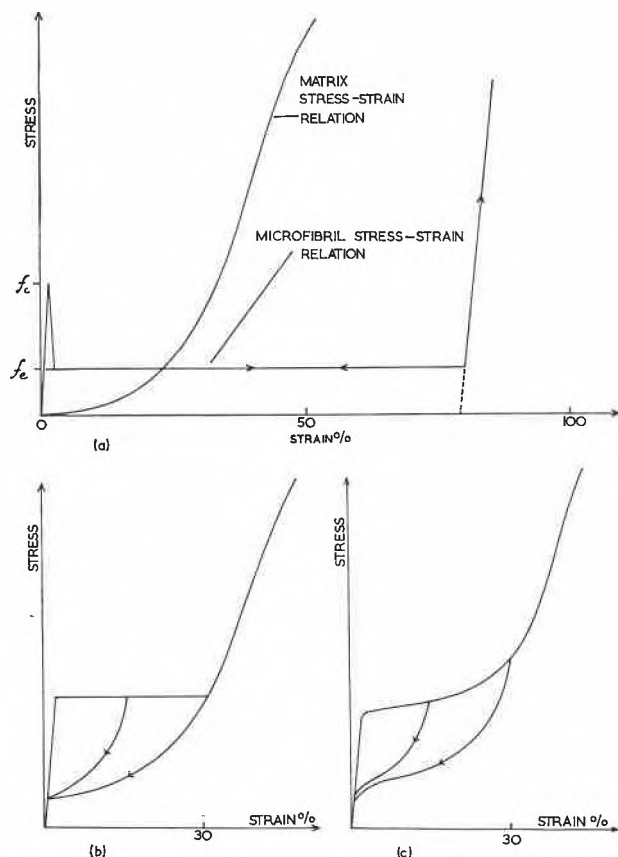


Figure 1. (a) Stress-strain properties of individual structural elements of wool. (b) Stress-strain curve predicted by model. (c) Typical stress-strain curve of wool fibre: some of the differences from the predicted curve are due to fibre irregularity

¹ J. W. S. HEARLE and R. GREER, *Textile Progr.* 2 (Dezember, 1970) No. 4.

² A. CIFERRI, *Trans. Faraday Soc.* 59 (1963) 562.

³ J. W. S. HEARLE, *J. Polymer Sci. C* 20 (1967) 215.

⁴ B. M. CHAPMAN, *Textile Res. J.* 39 (1969) 1102.

⁵ J. W. S. HEARLE and B. M. CHAPMAN, *J. Macromol. Sci. Physics B* 5 (1971) 633.

⁶ J. W. S. HEARLE, B. M. CHAPMAN, and G. S. SENIOR, *Applied Polymer Symposia* 18 (1971) 775.

⁷ M. V. VOLKINSTEIN, *Configurational statistics of polymeric chains*, Interscience, 1963.

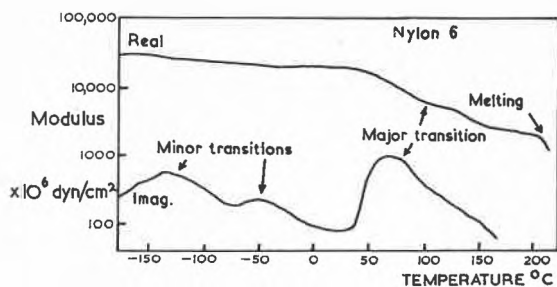


Figure 2. Transitions in nylon 6 as observed by TAKAYANAGI¹⁰

Transitions of this sort are important in fibre technology. The freedom of movement at room temperature gives toughness, without too much softness, to the structure. Any transition also gives possibilities of setting, either advantageously or as a nuisance since the structure will lock into a deformed position if it is cooled down through a transition zone into a rigid state. Since there is no change in basic structure, the set is reversible and temporary.

Melting behaviour

Permanent setting is brought about by changes in the crystal size and morphology within the fibres. The small, imperfect crystals forced by rapid quenching or drawing can be melted at lower temperatures, with growth of larger and better crystals. This is the annealing process. Treatment at successively higher temperatures, melting gradually larger, more perfect crystals, can be used where several setting processes are needed in a complete manufacturing sequence.

As would be expected the melting (setting) temperature is highly dependent on the moisture content of the fibre. There is also an effect of directional stress, due to the influence of an additional term in the entropy change. In the ordinary way, one writes an expression for melting temperature T_m as:

$$T_m = \Delta U / \Delta S,$$

where ΔU is the internal energy change and ΔS is the entropy change for material going from crystal to melt.

But in the polymer system we have the situation indicated in figure 3. The entropy change must be taken as:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2,$$

where ΔS_1 is the entropy change for the actual material going from crystal to melt, and ΔS_2 is the entropy change of the linked chain proceeding to another crystalline region, and able to take up a more disordered conformation.

The term ΔS_2 will be dependent on the stress-strain state of the material.

There have been many reports of two different forms of polyamide and other polymer structures, dependent

on their heat treatment. The experimental evidence, based on the work of BELL⁸, is reviewed by HEARLE and GREER¹. Briefly, rapid quenching yields form I, while slow cooling or annealing yields form II. Form I has a single temperature (256°C in nylon 66) at which a melting endotherm appears, but the endotherm for form II, which might be expected to be more stable, occurs at a lower temperature (234°C or less), although prolonged annealing causes it to rise eventually to a value higher than for form I.

The results have recently been criticised as being due to recrystallisation in the differential scanning calorimeter⁹, but there are, without doubt, very distinct differences between the forms.



Figure 3

There is also controversy over interpretation. HEARLE and GREER¹ have pointed out that the observed transitions in different circumstances would be explained by a free energy diagram as shown in figure 4, with the rider that there was a large barrier to be surmounted before form II could be obtained, but only a low barrier between the melt and form I.

The different lines for form II represent the usual effect of changing size and perfection of crystals, and it is suggested that form II is a fairly typical assembly of separate crystalline regions.

The suggestion for form I is that it is a more uniform structure in which many individual chain segments are in crystallographic register with neighbours, but there are no separate crystalline regions. Viewed in terms of formation from the melt, it would be seen as a lowering of internal energy, by chain segments "grabbing" their neighbours without long-range movement. Viewed in terms of formation from form II, as can occur on annealing above the form II melting-point, it might be seen as a "shuffling" of chains past one another as thermal

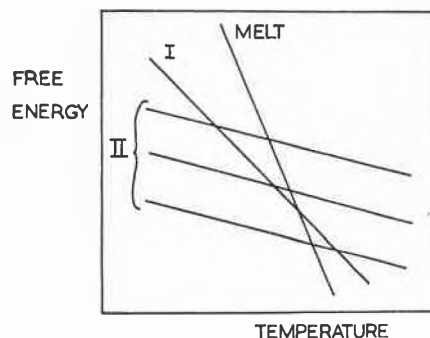


Figure 4



Figure 5

vibrations increase, with some preferred increase in entropy, but without too much loss of internal energy. The situation may be compared to a line of separate packs of cards as in figure 5 (a): there would be little loss

of surface contact, but considerable increase in disorder, if the layers of cards were randomly translated with respect to one another, as in figure 5 (b).

Whatever explanations emerge in future, and whatever new experiments show up, the melting behaviour of fibrous polymers like the other transitions, is certainly a matter of interest and complexity.

⁸ J. P. BELL, P. E. SLADE, and J. H. DUMBLETON, *J. Polymer Sci. A-2*, 6 (1968) 1798.

⁹ P. J. HOLDSWORTH and A. TURNER-JONES, *Polymer* 12 (1971) 195.

¹⁰ M. TAKAYANAGI, *Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ.* 23 (1963) 41.

Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen. Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen)

Système spectromètre de masse – ordinateur pour l'analyse de mélanges H_2 , HD, D_2 *

Abstract

A method is described that allows to measure small quantities ($< 1 \mu\text{mol}$) of H_2 , HD, D_2 -mixtures. A residual gas analyzer is coupled with a small computer programmed as signal averager. The different sources of errors are discussed.

Dans une publication précédente nous avons décrit l'analyse de faibles concentrations de D_2 et HD dans H_2 par chromatographie gazeuse¹. Dans ce travail nous voulons décrire une méthode que nous avons mise au point pour l'analyse des produits gazeux en faible quantité ($< 1 \mu\text{mole}$), en particulier H_2 , HD, D_2 formés lors de la radiolyse d'hydrocarbures². Elle est basée sur le couplage d'un spectromètre de masse quadripolaire avec un mini-ordinateur. Cette technique permet une exploitation rapide des résultats et l'élimination des problèmes posés par les différences de vitesse de diffusion des constituants. Le système fonctionne en fait comme un analyseur multicanaux travaillant en «signal-averager».

1. Appareillage

Le spectromètre employé est un analyseur de gaz résiduels Balzers QMG 111. On lui associe un ordinateur Hewlett-Packard 2114A (8 K mots de 16 bits). L'interface entre ces deux appareils (figure 1) se compose des instruments suivants:

- Un convertisseur analogique-digital (A/D) de 10 bits (gamme dynamique ± 512) à deux niveaux d'entrée possibles (1 et 8 V). Il est branché sur la sortie de l'amplificateur électrométrique du spectromètre.
- Quatre relais programmables (temps de basculement 1 ms) utilisés pour un changement de sensibilité sur le convertisseur. Cela permet de porter la gamme dynamique à ± 4096 (équivalente à 13 bits).
- Une source de tension digitale (DVS) de résolution 1 mV sur 10 V est employée pour le balayage externe du spectromètre. Une variation linéaire de la tension de 0 à 10 V correspond au domaine de masse 0 à 100.

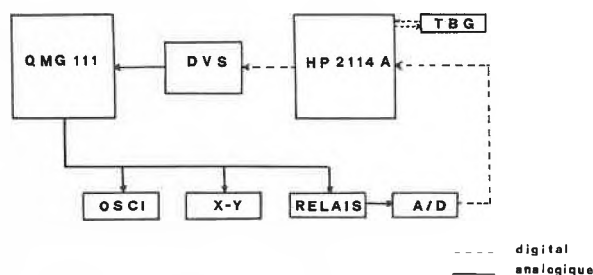


Fig. 1. Représentation schématique du couplage

- Une horloge en temps réel (TBC) fixe le rythme du balayage et des mesures.
- Un oscilloscope (OSCI) et un enregistreur rapide (X-Y) donnent la possibilité de suivre visuellement l'évolution du système.

Le système d'introduction des gaz dans le spectromètre constitue une autre partie importante de l'appareillage. Il est conçu de telle sorte que la totalité de l'échantillon serve à la mesure. Toute l'information contenue dans le produit est ainsi utilisée, ce qui rend la sensibilité maximale. Le gaz contenu dans l'ampoule irradiée est transféré à l'aide d'une pompe Töpler dans un volume calibré ou l'on mesure la pression totale avec un manomètre à membrane. Le mélange est ensuite détendu dans le spectromètre à travers une frite. Les balayages se font pendant tout le temps d'effusion. La figure 2a montre la variation de la pression totale en fonction du temps. Elle suit la loi $p(t) = p_0 \cdot \exp(-t/\tau_R)$, τ_R représentant la constante de temps globale du système de pompage. La figure 2b montre l'évolution de la composition du mélange dans le temps. On détermine le nombre optimal de balayages N_b comme suit: soient τ_a la constante de temps de l'amplificateur électrométrique, n_p le nombre de

* Reçu le 23 mars 1972.

¹ T. GÄUMANN, O. PIRINGER et A. WEBER, *Chimia* 24 (1970) 112.

² M. BALLENEGGER, A. RUF et T. GÄUMANN, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 5, 1373-9.

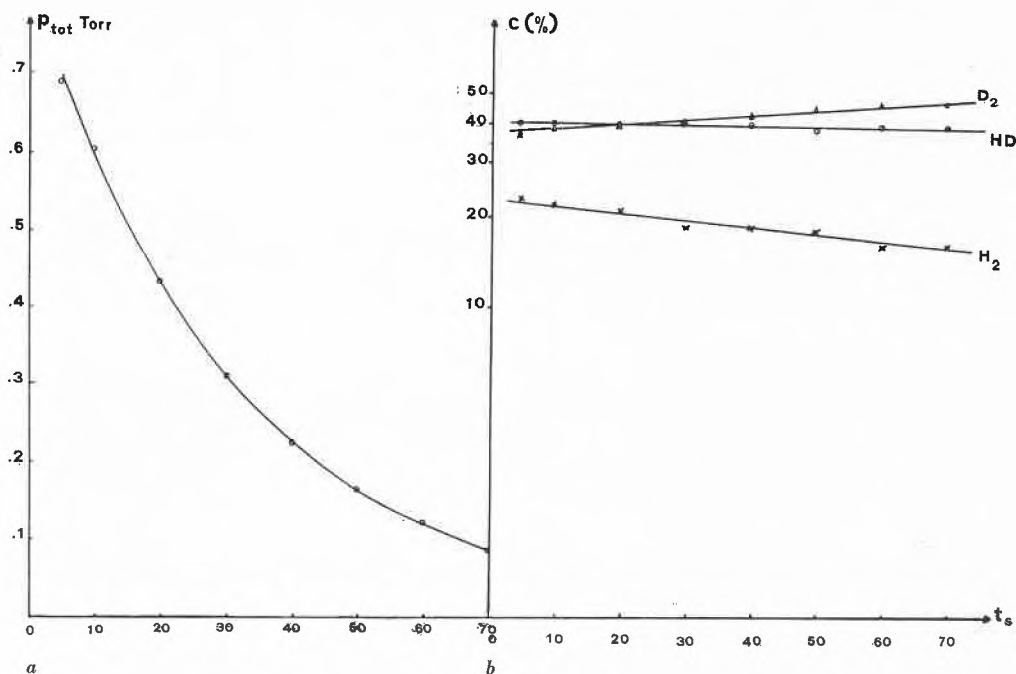


Fig. 2. *a* Variation de la pression dans le temps
b Evolution de la composition du mélange

points mesurés par pic et n_m le nombre de masses à explorer par balayage. N_b est donné par la formule

$$N_b = k \cdot \tau_R / k' \cdot \tau_a \cdot n_p \cdot n_m$$

avec $k, k' = 0, 1, \dots$

$k \cdot \tau_R$ représente le temps pendant lequel on considère l'information comme significative. Par exemple $k \cdot \tau_R$ peut être le temps au bout duquel le signal devient comparable au bruit de fond.

$k' \cdot \tau_a$ est le temps nécessaire à l'amplificateur pour donner une réponse correcte en amplitude. Avec les valeurs $k = k' = 5$, $\tau_a = 2$ ms, $n_p = 20$ et n_m on obtient $N_b = 150$.

2. Description du programme

2.1. Principe de base. Lors de l'analyse de mélanges H_2 , HD , D_2 il est nécessaire de balayer les masses 2, 3 et 4. Pour déterminer la position de la ligne de base il faut en plus explorer un domaine où il n'y a pas de pic. Nous balayons le domaine de masse 0,5 à 5,5 ce qui correspond à une variation de la tension de balayage de 50 à 550 mV. Cette tension sera donnée au spectromètre à la vitesse d'un pas de 5 mV toutes les 10 ms ($5\tau_a$), ce qui représente un intervalle de 0,05 unité de masse. Pour chacune des 100 valeurs de cette tension le signal de sortie du spectromètre est mesuré sur les deux sensibilités du convertisseur et stocké dans la mémoire. Ce procédé est équivalent à un analyseur à 100 canaux (chaque canal correspondant à 0,05 unité de masse), car on ne retient qu'une seule des deux valeurs mesurées. L'analyse complète consiste en la sommation canal par canal de 150 balayages successifs. Le système fonctionne alors en «signal-averager». On peut schématiser les opérations dans le temps selon la figure 3. Soit une tension V_i fournie au

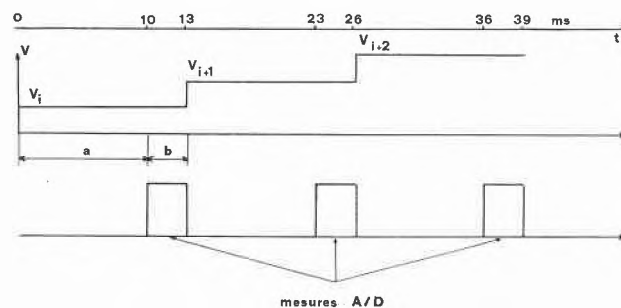


Fig. 3. Diagramme des opérations

spectromètre par la source de tension au temps t_i . Après un délai $a = 10$ ms imposé par la constante de temps de l'amplificateur on mesure successivement le signal sur les deux entrées du convertisseur. Cela correspond à un temps $b = 3$ ms. Immédiatement après on fournit une nouvelle valeur V_{i+1} de la tension de balayage égale à $(V_i + 0,005)$ V. Pendant le nouveau délai de 10 ms qu'il faut respecter on traite les données de la mesure précédente. Les calculs sont faits en virgule flottante de façon à augmenter la capacité numérique de chaque canal. Cela peut d'ailleurs introduire une contrainte supplémentaire sur la vitesse de balayage ($10^3/k' \cdot \tau_a$ point/s) dans le cas où le traitement des données est effectué *on-line*. C'est par exemple la contrainte la plus importante si le convertisseur A/D est branché directement sur le multiplicateur d'électrons secondaires. On remarquera sur la figure 3 que la vitesse de balayage est en fait d'un point par 13 ms. Cela présente d'ailleurs l'avantage que le plus petit commun multiple entre la période du réseau (20 ms) et celle des mesures devient

égal à 260 au lieu de 20 pour des mesures à 1 pt/10 ms. L'effet du 50 Hz sur la ligne de base se présente atténué sous forme de battement à une fréquence voisine de 26 Hz (courbe 1 de la figure 4). Après 150 balayages la détermination des teneurs en H_2 , HD, D_2 se fait par sommation des canaux représentatifs des masses 2, 3 et 4.

2.2. Structure du programme. On peut décomposer le programme de la manière suivante:

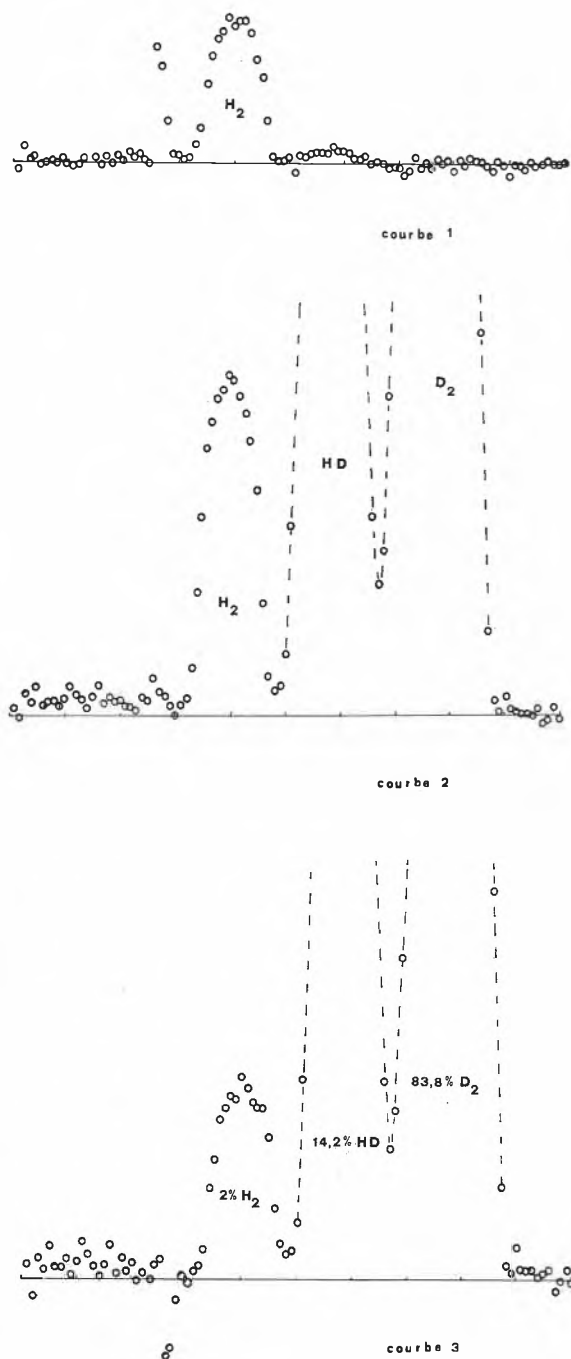


Fig. 4. Courbe 1: spectre du bruit de fond
 Courbe 2: spectre brut d'un mélange H_2 , HD et D_2
 Courbe 3: spectre du mélange après correction du bruit de fond

1. Entrée des paramètres: date, n° de l'analyse, nombre de scans, etc.
2. Mesure du bruit de fond: avant l'introduction de l'échantillon on effectue sur 150 balayages la mesure du bruit de fond. Le niveau du zéro est déterminé sur les canaux 90 à 100 non représentatifs d'une masse. Après correction de la ligne de base on connaît la teneur en hydrogène résiduel de l'appareil avant l'analyse (courbe 1 de la figure 4). La limite inférieure en hydrogène n'est pas fixée par la vitesse de pompage de la pompe à diffusion, mais par son taux de compression par étage. C'est pourquoi l'adjonction d'une deuxième pompe à diffusion en série avec celle initialement prévue sur le spectromètre nous a permis d'abaisser cette grandeur d'un facteur égal à 2.
3. Mesure de l'échantillon avec réajustement du niveau de zéro (courbe 2 de la figure 4).
4. Soustraction du bruit de fond au spectre de l'échantillon (courbe 3 de la figure 4).
5. Calculs et impression des résultats après les corrections nécessaires.

On doit en effet tenir compte des phénomènes suivants:

- Contribution des réactions de fragmentation.
 Par exemple la réaction $D_2^+ \rightarrow D^+ + D^+$ influence la masse 2 représentative de H_2 . Nous avons mesuré ce phénomène pour un vaste domaine de pression à l'entrée du spectromètre. Il est nécessaire de retrancher systématiquement 0,8% du signal de la masse 4 à celui de la masse 2.
- Contribution des réactions ion-molécule.
 Les réactions de ce type, récemment étudiées en spectrométrie ICR³, comprennent par exemple la réaction $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H^+$ qui augmente l'intensité de la masse 3 représentative de HD. Ces phénomènes varient avec la pression. Cependant dans notre cas où la pression dans le spectromètre est toujours inférieure à 10^{-4} Torr nous avons déterminé un facteur moyen pour la réaction précitée entraînant une correction sur la masse 3 égale à 0,3% de la masse 2.
- Contribution des réactions d'échanges.
 Nous avons constaté lors d'analyses de D_2 pur un pic à la masse 3 d'intensité égale à 2% de celle de la masse 4. On peut attribuer ce phénomène à une réaction d'échange dans la source du spectromètre du type



3. Résultats

La méthode exposée ici s'applique pour l'analyse de mélanges dont la composition varie entre 1 et 100% pour chaque constituant. La limite inférieure de la sensibilité est pratiquement fixée par la teneur en hydrogène rési-

³ ROGER P. CLOW et JEAN H. FUTRELL, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Physics* 8 (1972) 119-42.

duel dans l'appareil. La figure 4 illustre un cas où la quantité d'hydrogène présente dans le mélange est du même ordre de grandeur que celle permanente dans le spectromètre. La reproductibilité des mesures pour un domaine de pression à l'entrée du spectromètre de 0,05 à 1,5 Torr (1 Torr correspond dans notre système d'introduction à 0,7 μ mole) est de 0,1%. La précision est d'ailleurs difficile à déterminer sur différents mélanges car la reproductibilité des mesures est nettement supérieure à la précision avec laquelle on peut préparer les mélanges. L'utilisation du quadrupole garantit une sensibilité identique pour H_2 , HD et D_2 , ce qui n'est pas le cas pour des spectromètres d'autres types, magnétique

par exemple. Cette technique peut facilement se généraliser pour des mélanges gazeux contenant des constituants plus lourds (par ex. CH_4 , C_2H_6). Il sera cependant nécessaire de tenir compte de la discrimination de masse inhérente au quadrupole sur de plus larges domaines de masses que ceux envisagés dans ce travail et d'interférences possibles plus importantes des réactions de fragmentation.

Nous remercions le Fonds National de l'aide apportée dans la réalisation de ce travail.

DANIEL STAHL, RAYMOND HOURIET et TINO GÄUMANN
Institut de chimie-physique, EPF-L, Lausanne

8-Methyl-F-norsteranthren* Polyzyklische Verbindungen, XX¹

Summary

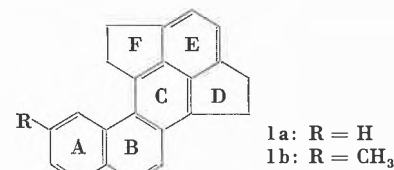
The substitution of hydrogen by the methyl group in position eight of the extremely potent carcinogen F-nor-steranthrene (1a) leads to the inactive hydrocarbon 1b.

Werden in einem polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoff, der keine, eine schwache oder eine starke cancerogene Aktivität besitzt, ein oder mehrere Wasserstoffatome durch die Methylgruppe ersetzt, so wirkt sich das verschieden aus. Maßgebend ist die Eintrittsstelle des Substituenten². In der Anthracenreihe sind z. B. die 1,2-, 1,4- und 2,3-Dimethyl-Derivate ebenso unwirksam wie der Grundkohlenwasserstoff, während die Substitution in der *meso*-Stellung eine aktivitätssteigernde Wirkung hervorruft, was auch für den Übergang vom 1,2-Benzanthracen zum 9- und 10-Monomethyl-Derivat und zum 9,10-Dimethyl- und 5,9,10-Trimethyl-Derivat sowie vom 1,2;5,6-Dibenzanthracen zur 9,10-Dimethyl-Verbindung zutrifft. Ebenso bekannt ist, daß 3-Methylcholanthren wirksamer ist als Cholanthren. In der 3,4-Benzpyren-Reihe bleibt die Aktivität durch Substitution in 5-Stellung erhalten, während sie beim 6- und 4'-Derivat absinkt und die 3'-Verbindung unwirksam ist. Die Regel, daß Methylsubstitution in der *meso*-Stellung von tri-, tetra- und pentazyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen aktivitätssteigernd ist, gilt für die beiden hochwirksamen hexazyklischen Kohlenwasserstoffe, das 3,4;8,9- und das 3,4;9,10-Dibenzpyren, nicht mehr. 10-Methyl-3,4;8,9-dibenzpyren und 5-Methyl-3,4;9,10-dibenzpyren sind nur noch schwach wirksam, 5,10-Dimethyl-3,4;8,9-dibenzpyren und 5,8-Dimethyl-3,4;9,10-dibenzpyren völlig unwirksam.

Um eine Aussage machen zu können, wie sich die Methylsubstitution im cancerogen hochwirksamen F-Norsteranthren (1a)^{3,4,5} auswirkt, haben wir das 8-Derivat (1b) dargestellt und im Radiuminstitut der Uni-

versität Paris an männlichen und weiblichen Mäusen prüfen lassen. Bei keinem der Versuchstiere traten nach subkutaner Injektion von Lösungen in Olivenöl Carcinome oder Sarkome auf.

Zur Darstellung von 8-Methyl-F-norsteranthren (1b) haben wir 8-Oxo-2a,3,4,4a,8,9,10,10a,11,12-decahydro-F-norsteranthren³ mit Methylmagnesiumjodid umgesetzt und das gebildete rohe Carbinol mit Pd/Kohle unter gleichzeitiger Dehydratisierung dehydriert.



Das UV-Spektrum von 1b (in Äthanol) stimmt praktisch mit den Spektren von 3-Methylcholanthren⁶ und 1a³ überein.

Experimenteller Teil

8-Methyl-F-norsteranthren (1b)

In einen 500-cm³-Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit aufgesetztem $CaCl_2$ -Rohr versehen ist, gibt man 0,5 g Magnesiumspäne und 50 cm³ absol. Äther, verdrängt die Luft durch Stickstoff und läßt dann unter

* Eingegangen am 27. März 1972.

¹ XIX. Mitteilung: E. BUCHTA und D. KIESSLING, *Liebigs Ann. Chem.* 709 (1967) 219.

² Siehe N.P. BUU-HOÏ in K. FR. BAUER, *Medizinische Grundlagenforschung*, Band II, S. 465 ff., Verlag Thieme, Stuttgart 1959.

³ E. BUCHTA und D. KIESSLING, *Liebigs Ann. Chem.* 709 (1967) 209.

⁴ A. LACASSAGNE, E. BUCHTA, D. KIESSLING, F. ZAJDELA und N.P. BUU-HOÏ, *Nature* [London] 200 (1963) 183.

⁵ A. LACASSAGNE, F. ZAJDELA, N.P. BUU-HOÏ, E. BUCHTA und D. KIESSLING, *Naturwiss.* 53 (1966) 583.

⁶ L.F. FIESER und E.B. HERSHBERG, *J. Amer. Chem. Soc.* 60 (1938) 2542.

Rühren langsam die Lösung von 2,9 g Methyljodid in 30 cm³ absol. Äther zutropfen. Anschließend wird 20 Minuten unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Nun wird mit Eis gekühlt und unter Rühren die Lösung von 5 g 8-Oxo-2a,3,4,4a,8,9,10,10a,11,12-decahydro-F-norsteranthren³ in 100 cm³ absol. Tetrahydrofuran zugetropft. Dann erhitzt man 1,5 Stunden unter Rühren und Rückfluß und läßt erkalten. Unter Eiskühlung wird mit Wasser und dann mit verd. Salzsäure zersetzt. Die organische Schicht wird abgetrennt, die wäßrige Phase mit NaCl gesättigt und 3mal mit Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung neutral gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel zurückbleibende dunkelrote, nicht erstarrende Öl wird mit 2 g 10prozentiger Pd/Kohle vermengt und in einem 25-cm³-Kolben mit Steigrohr unter Stickstoff langsam erhitzt. Bei etwa 140°C (Ölbäd) be-

ginnt die Wasserabspaltung; nun steigert man allmählich auf 310 bis 320°C (Salzbad). Die Wasserstoffentwicklung ist nach 3 Stunden beendet. Nach dem Abkühlen wird das schwarze Produkt pulverisiert und bei 0,01 Torr und 240°C Ölbädtemperatur sublimiert. Zunächst entsteht am Kühlzapfen eine gelbbraune, zähflüssige Haut, die entfernt wird. Die hernach sublimierende, kristalline, gelbe Substanz bildet nach dem Umkristallisieren aus Benzol hellgelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 244 bis 245°C (unkorr.), die in verdünnter Lösung intensiv blauviolett fluoreszieren. Ausbeute 90 mg (1,86% der Theorie).

Analyse: C₂₃H₁₈ (MG: 294,4). Ber.: C 93,84, H 6,16; gef.: C 93,72, H 6,12.

EMIL BUCHTA und DIETER KIESSLING

Institut für Organische Chemie
der Universität Erlangen-Nürnberg

Isosteric heat of adsorption for water adsorbed on ThO₂*

Summary

The isosteric heat of adsorption for water on ThO₂ was measured as a function of the surface coverage. The ΔH_{st} -values referring to the formation of the second and third monolayer are smaller than the heat of liquefaction of pure water.

As a part of an investigation of the nature of water sorbed on oxide surfaces, the isosteric heat ΔH_{st} of water adsorbed on ThO₂ was derived from adsorption measurements at different temperatures.

The ThO₂ sample was obtained from thermolytic decomposition of thorium oxalate at 1100°C. The B. E. T. surface area of the sample was 2.97 m²/g.

Preceding the adsorption measurements the samples were outgassed for 14 h at 450°C. This pretreatment leads to a product containing 0.495 cm³ of water vapour per gram ThO₂.

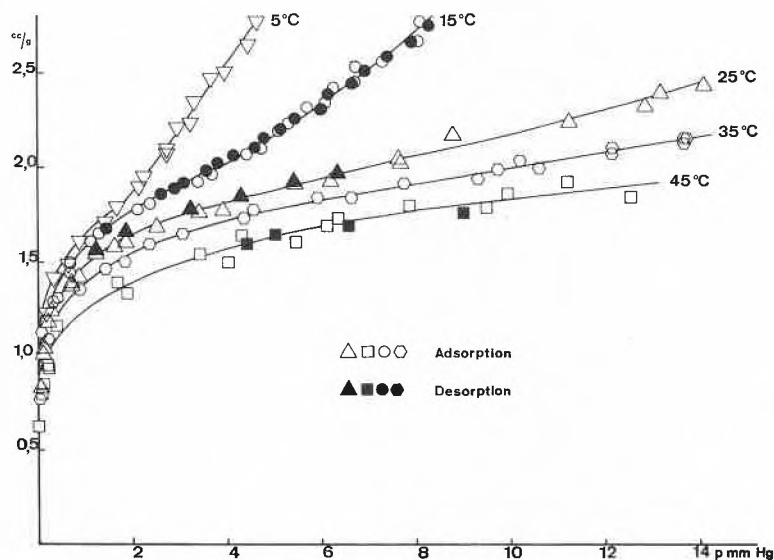
The adsorption isotherms were taken at temperatures of 5, 15, 25, 35 and 45°C, using a conventional vacuum

system. The results are given in Fig. 1. Desorption measurements indicate that hysteresis did not occur in the investigated range of water pressures.

The isosteric heat of adsorption was deduced from the CLAUSIUS-CLAPEYRON relation:

$$\Delta H_{st} = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_V = R \left(\frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)} \right)_V$$

Plots of log *P* (equilibrium water pressure) values at given surface coverage *V* against 1/*T* are shown in Fig. 2. The dependence of the ΔH_{st} -values on the surface coverage (Fig. 3) can be interpreted taking FULLER's¹ estimations of the monolayer capacities (0.76 cm³/g for chemisorbed water, 1.04 cm³/g for physically adsorbed water). Although the initial sample is not fully hydroxylated, the pertinent ΔH_{st} -values refer to the formation of the second and third monolayer. The maximum which



* Received April 7, 1972.

¹ E. L. FULLER jr., H. F. HOLMES, C. H. SECOY, and J. E. STUCKEY, *J. Physic. Chem.* 72 (1968) 573.

Fig. 1. Adsorption isotherms of water on ThO₂

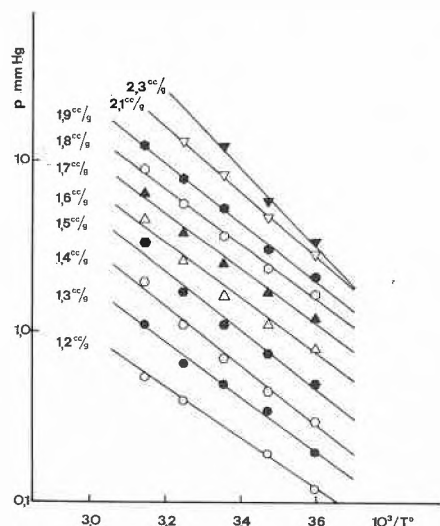


Fig. 2. Temperature dependence of the equilibrium water pressure

occurs in the course of the formation of the second layer can be attributed to lateral interaction of the physically adsorbed water molecules. The occurrence of such a maximum has also been observed in the case of the ZnO-water interface²; the fact that all the ΔH_{st} -values are

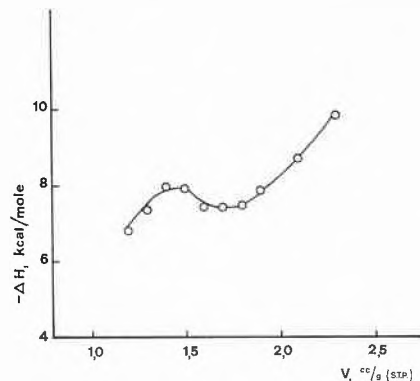


Fig. 3. Isosteric heat of adsorption

smaller than the heat of liquefaction of pure water seems to be a unique feature of the ThO₂-water interface.

The work was financially supported by the Swiss National Foundation (Project Nr. 2.404.70).

TSVIA RON and P. SCHINDLER

Institut für anorganische Chemie der Universität Bern

² M. NAGAO, *J. Physic. Chem.* 75 (1971) 3822.

Vortragsreferate

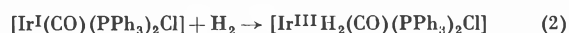
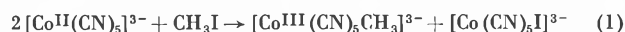
Chemische Gesellschaft Zürich

January 5, 1972

Professor JACK HALPERN (Chemistry Department, University of Chicago, Chicago, Illinois 60637, U.S.A.), *Oxidative Addition Reactions of Transition Metal Compounds*

Because of the constraints of the 18-valence electron ("noble gas") rule, the stable coordination numbers of low-spin transition complexes with nearly filled *d*-subshells exhibit an inverse dependence on the *d*-electron population, e.g., Fe(CN)₅⁴⁻ (*d*⁶), Co(CN)₅³⁻ (*d*⁷), Ni(CN)₅³⁻ and Ni(CN)₄²⁻ (*d*⁸), etc. The oxidations of such complexes are, thus, characteristically accompanied by increases in their coordination numbers. Such complexes are therefore particularly effective as reductants for molecular oxidants such as H₂, CH₃I, H₂O₂, with accompanying incorporation of the resulting anionic ligand fragments of reductive dissociation (H⁻, CH₃⁻, I⁻, OH⁻, etc.) into the coordination shells. Such reactions have come to be generally designated as "oxidative addition" reactions.¹

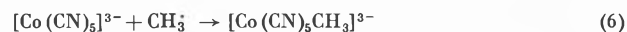
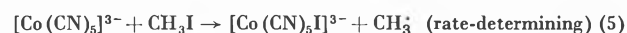
Three particularly important classes of such reactions (exemplified by equations 1 to 3) which have been rather extensively studied and which were discussed in the lecture are the oxidative addition reactions of pentacoordinate *d*⁷, tetracoordinate *d*⁸ and dicoordinate *d*¹⁰ complexes.



Oxidative addition reactions of Co(CN)₅³⁻ and other low spin cobalt(II) complexes (including vitamin B₁₂) have been extensively studied in the author's laboratory and found to proceed through two different types of mechanisms, namely (i) concerted third order processes exemplified by the reaction of Co(CN)₅³⁻ with H₂,² i.e.,



and (more commonly) (ii) stepwise free-radical mechanisms exemplified by the reactions with organic halides (as well as with H₂O₂, etc.),³ i.e.,



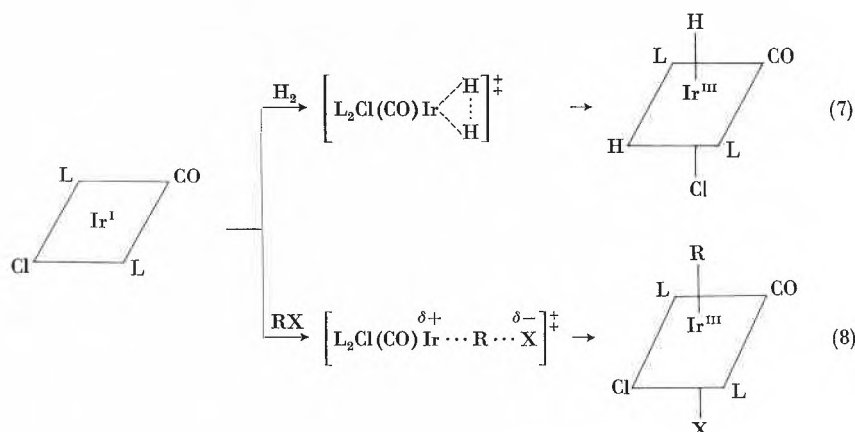
Mechanistic distinctions were also found among the oxidative addition reactions of square planar *d*⁸ complexes, as exemplified by the following reactions of Ir(CO)(L)₂Cl, (L = PPh₃), with H₂ and with CH₃I (RX), respectively.⁴

¹ J. HALPERN, *Accts. Chem. Res.* 3 (1970) 386 and references therein.

² J. HALPERN and M. PRIBANIC, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 2616.

³ J. HALPERN and J. P. MAHER, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 2311; 87 (1965) 5361. P. B. CHOCK and J. HALPERN, *ibid.* 91 (1969) 582. P. W. SCHNEIDER, P. F. PHELAN and J. HALPERN, *ibid.* 91 (1969) 77. L. G. MARZILLI, P. A. MARZILLI and J. HALPERN, *ibid.* 92 (1970) 5752. J. HALPERN and P. F. PHELAN, *ibid.* 94 (1972) 1881.

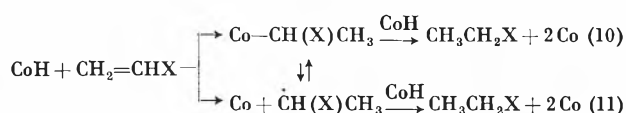
⁴ P. B. CHOCK and J. HALPERN, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 3511. *Proceedings of the 10th International Conference on Coordination Chemistry 1967*, 135.



Other mechanistic features of oxidative addition reactions were discussed in the lecture together with the factors (notably electronic and steric ligand properties) which influence the rates and mechanisms of such reactions, including the reactions of the reduced forms of vitamin B₁₂ (B_{12r} and B_{12s}).

Oxidative additions reactions afford important and widely applicable routes to the synthesis of a variety of coordination compounds notably organo- and hydrido-transition metal compounds, as well as compounds containing metal-metal bonds. The syntheses of Co(CN)₅CH₃³⁻, IrH₂(PPh₃)₂(CO)Cl and Pt(PPh₃)₂(SnPh₃)Cl, depicted by eq. 1, 2 and 3, respectively, provide but a few illustrations of the many such applications.

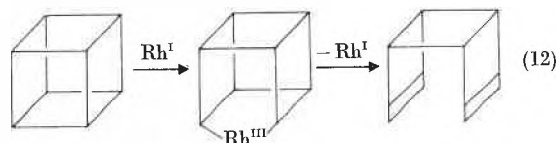
Other important applications of oxidative addition reactions, which were discussed in the lecture, involve catalytic processes. By virtue of their ability to activate and dissociate molecular hydrogen through oxidative addition, certain complexes are able to function as homogeneous hydrogenation catalysts. Co(CN)₅³⁻, for example, catalyzes the hydrogenation of compounds containing conjugated double bonds (e.g., butadiene, styrene, cinnamic acid, etc.) through the following general mechanistic scheme [where Co = Co(CN)₅³⁻, CoH = Co(CN)₅H³⁻, etc.],



Square planar *d*⁸ complexes [e.g., Rh(PPh₃)₃Cl, Ir(CO)(PPh₃)₂Cl, etc.] also function as catalysts for the hydrogenation of olefins through mechanisms involving the oxidative addition of H₂.⁵ Other reactions involving transition metal hydride intermediates, formed by oxidative addition of H₂ or hydrogen containing molecules such as hydrogen halides and silanes include the hydroformylation of olefins catalyzed by cobalt(I) and rhodium(I) complexes; the hydrosilation of olefins catalyzed by cobalt(I) and platinum(II) complexes; the isomerization of olefins; as well as various olefin-to-olefin addition reactions, catalyzed by complexes of rhodium(I).⁶

Oxidative addition steps are also involved in the catalysis by transition metal compounds of certain reactions involving the formation and/or breaking of carbon-carbon bonds, the concerted pathways of which are "thermally forbidden" according to the WOODWARD-HOFFMAN rules of orbital symmetry conservation. Such reactions include the 1,2-cycloadditions of olefins to form cyclobutane rings and the reverse cyclo-reversion reactions. It has been found that certain such reactions, e.g., the valence isomerizations of highly strained

cyclobutane-containing compounds to the corresponding dienes (quadricyclane → norbornadiene; hexamethylprismane → hexamethyldewarbenzene) are catalyzed by transition metal complexes, notably of rhodium(I). At least one such reaction, the valence isomerization of cubane to syn-tricyclooctadiene (eq. 12), catalyzed by rhodium(I) complexes of the type, [Rh(diene)Cl]₂ (where diene = norbornadiene, syn-tricyclooctadiene, etc), was shown to proceed through a stepwise mechanism involving oxidative addition of the cubane through a carbon-carbon bond.⁷ Such mechanisms are probably fairly widespread.



Summarized by the author

⁵ J. A. OSBORN, F. H. JARDINE, J. F. YOUNG and G. WILKINSON, *J. Chem. Soc. (A)* 1966, 1711.

⁶ R. CRAMER, *Accs. Chem. Res.* 1 (1968) 186 and references therein.

⁷ L. CASSAR, P. E. EATON and J. HALPERN, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 3515. L. CASSAR and J. HALPERN, *Chem. Commun.* 1970, 1082.

Chemische Gesellschaft Fribourg

8. Februar 1972

Dr. H. BOCK (Vortragender), S. ELBEL, W. ENSSLIN, Dr. W. FUSS, Dr. P. MOLLÈRE und Dr. G. WAGNER (Chemische Institute der Universität Frankfurt am Main), *Photoelektronenspektren und Moleküleigenschaften* *

Die altbekannte Photoionisation

$$h\nu + M \rightarrow M^{\oplus} + e^{\ominus} \quad (1)$$

mit der Energiebilanz

$$h\nu = IE_n(M) + E_{\text{kin}}(e^{\ominus}) \quad (2)$$

ist Grundlage der Photoelektronenspektroskopie: Verwendet man als monochromatische Photonenquelle beispielsweise eine Helium-(I)-Entladungslampe mit $h\nu = 21,21 \text{ eV}$ und zählt die emittierten Elektronen (in counts per second) bestimmter kinetischer Energie, so lassen sich alle Ionisierungsenergien

$$IE_n(M) = 21,21 \text{ eV} - E_{\text{kin}}(e^{\ominus}) \quad (3)$$

* 12. Mitteilung - 11. Mitteilung: H. BOCK und K. WITTEL, *Chem. Commun.* 1972, im Druck.

D. W. TURNER, C. BAKER, A. D. BAKER and R. C. BRUNDLE, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley-Interscience, London 1970.

beobachten. Diese Energiedifferenzen zwischen Molekül-Grundzustand (M) und den verschiedenen Radikalkation-Zuständen ($M^{\oplus}$) können über Koopmans Theorem²

$$IE_n(M) = -\epsilon_J^{SCF} \quad (4)$$

mit berechneten Orbital-Eigenwerten von SCF-Qualität korreliert werden.

Zur Illustration diene das HBr-Photoelektronenspektrum (Abb. 1):

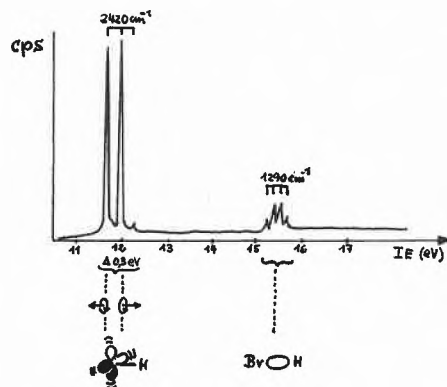


Abb. 1. Photoelektronenspektrum von HBr^1 mit Bandenzuordnung zu einzelnen Molekülorbitalen

HBr enthält 8 «Valenzelektronen», die im Grundzustand paarweise vier Molekülorbitale besetzen. Hiervon sollte nach einer nützlichen Faustregel eines – die Linearkombination mit überwiegendem $4s_{Br}$ -Atomorbital – außerhalb des He (I) Photonen-Meßbereiches liegen. Die restlichen Molekülorbitale sind den beiden Elektronenpaaren n_{Br} und der σ_{HBr} -Bindung zuzuweisen. Die Zuordnung wird experimentell gestützt durch die Intensitäten (1:1:1) der Banden, deren Schwingungsfrequenzen [HBr : 2560 cm^{-1} ; $HBr^{\oplus}$: 2420 cm^{-1} (nichtbindendes MO) und 1290 cm^{-1} (bindendes MO)]¹, die Spin/Bahn-Kopplung der Brom-Elektronenpaare ($\Delta E = 0,3\text{ eV}$) oder die mit zunehmender Elektronendelokalisation breitere Bandenform.

MO-Modelle werden heutzutage zunehmend als Interpretationshilfe für – alleinstehend meist wenig informative – Meßdaten (Abb. 2) genutzt.

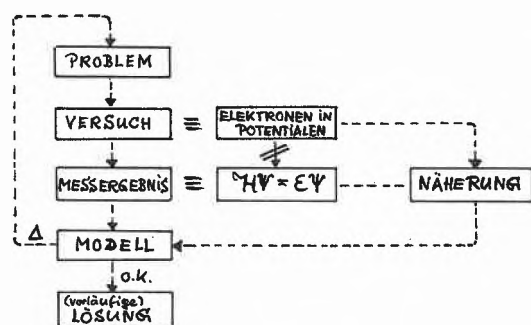


Abb. 2. Zur Lösung chemischer Probleme mit Hilfe von MO-Modellen

Moleküle drucken «als eigene Computer» in Form ihrer Meßdaten vollständige Lösungen der Schrödinger-Gleichung aus, die für Vielteilchensysteme nicht exakt lösbar ist. Näherungsrechnungen und die aus ihnen ableitbaren MO-Modelle sind um so nützlicher; je unmittelbarer sie mit Meßdaten korreliert werden können. Photoelektronenspektren, aus denen sich zahlreiche «Orbitalenergien ablesen» lassen, verleihen MO-Betrachtungen erhöhte Kreditwürdigkeit und führen daher oftmals zu besserem Verständnis auch anderer Moleküleigenschaften.

Berichtet wurde über Photoelektronen (PE)-Spektren von Nichtmetall-Verbindungen mit charakteristischen Banden bei

niedrigen Ionisierungsenergien, deren gut beobachtbare Verschiebungen Rückschlüsse auf bestimmte intramolekulare Wechselwirkungen erlauben. Die nachstehend skizzierten Beispiele betrafen Störungen organischer π -Systeme ①, anorganische π -Systeme ②, Rückbindung in unbesetzte Atomorbitale ③, Elektronendelokalisation in σ -Skeletten ④ und sogenannte «freie» Elektronenpaare ⑤.

① Die erste Ionisierung von Benzol erfolgt bei $9,24\text{ eV}$ aus den entarteten Molekülorbitalen ψ_s und ψ_{as} , deren Knotenebenen senkrecht zueinander stehen. Dimethylsulfid wird bei $8,67\text{ eV}$ ionisiert. Aus diesen Daten läßt sich mit Hilfe symmetriegerchter Kombinationen für 1,4-Di(methylthio)-benzol näherungsweise das π -MO-Schema der Abb. 3 konstruieren.

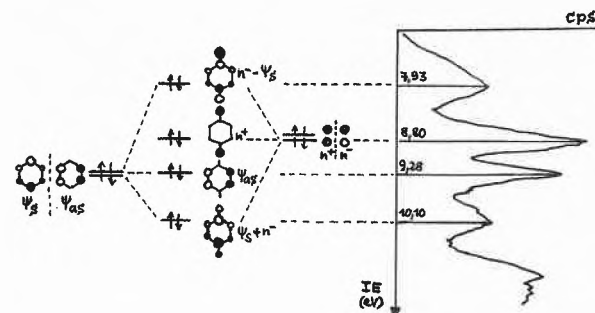


Abb. 3. Die Orbitale π_1 bis π_4 von 1,4-Di(methylthio)benzol und der zugehörige Ausschnitt aus dem PE-Spektrum

Die befriedigende Übereinstimmung erwarteter und gemessener Energien³ bestätigt: π/σ -Separation und $3p_s$ -Orbital-Störungsmodell sind offensichtlich anwendbar; eine zusätzliche Rückbindung in unbesetzte ($3d$)-Schwefelorbitale ist zu vernachlässigen. Mit dem PE-bestätigten π -MO-Modell lassen sich des weiteren Moleküleigenschaften wie die Charge-Transfer-Übergänge des TCNE-Komplexes oder die ESR-Kopplungskonstanten des Radikalkations verstehen (vgl.³).

② Gegenüber Trimethylboran erscheinen in den PE-Spektren methylierter Aminoborane eine oder zwei Banden mit Ionisierungsenergien $IE_n < 10\text{ eV}$, welche besetzten bindenden (π) oder nichtbindenden (π_{nb}) Molekülorbitalen vom Typ B–N zuzuordnen sind (Abb. 4).

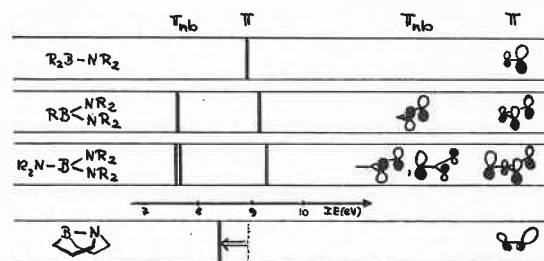


Abb. 4. PE-Ionisierungsenergien und π -Orbitale alkylierter Aminoborane

Wiederum werden alle Befunde durch das zugehörige einfache π -MO-Modell erfaßt: Bei Systemvergrößerung bleibt π_{nb} mit verdoppelter Intensität annähernd lagekonstant, während π stabilisiert wird; geometrische Störung der Planari-

² Vgl. W.G. RICHARDS, *J. Mass. Spectrometry Ion Physics* 2 (1969) 419.

³ H. BOCK und G. WAGNER, *Tetrahedron Letters* 40 (1971) 3713.

tät destabilisiert π^4 . Angemerkt sei, daß die π -Bindungsordnung des Monoaminoborans (Dipolmoment nicht meßbar, B/N-Rotationsbarriere jedoch nur 10 bis 15 kcal/Mol) geringer ist als die des isoelektronischen Äthylens (vgl.⁴).

③ Eine π -Rückbindung aus besetzten Molekülorbitalen n oder π in unbesetzte Atomorbitale von Substituentenatomen (Hauptquantenzahlen $n \geq 3$) läßt sich zweifelsfrei durch Vergleich der ersten Ionisierungsenergien entsprechender Methyl- und Silyl-Derivate belegen⁵.

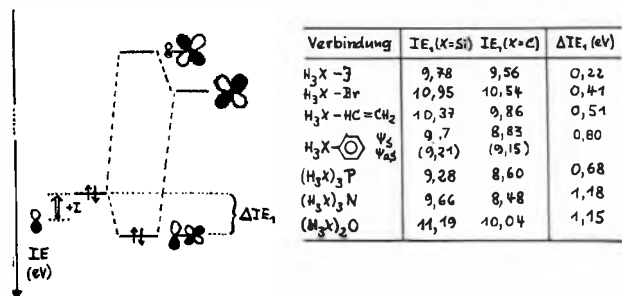


Abb. 5. π -Rückbindungsmodell sowie Vergleich der ersten Ionisierungsenergien entsprechender Methyl- und Silyl-Derivate

Der Gesamtsubstituenteneffekt, der durch eine mehr oder weniger willkürliche Unterteilung eines Moleküls definiert wird, läßt sich formal weiter zerlegen, z.B. in induktive und konjugative Anteile. Im Rahmen einer solchen Beschreibung sollte einer SiH₃-Gruppe eine stärkere (+I)-Wirkung als einer CH₃-Gruppe zukommen. Beobachtet werden dagegen erhöhte (n) oder (π) PE-Ionisierungsenergien. CNDO/2-Berechnungen unter Einschluß von 3 d_{Si} -Basisorbitalen reproduzieren zwar die π -Rückbindung, zeigen jedoch zugleich die Grenzen einer vereinfachten MO-Betrachtung: Ein Vergleich von CH₃- und SiH₃-Derivaten, z.B. der Äther, Amine oder Phosphine, bleibt ohne Einbezug der veränderten Molekülgeometrie – größere Bindungsabstände, Winkelaufweitung, unterschiedliche Vorzugskonformationen – unvollständig (vgl.⁵).

④ Im PE-Spektrum von Hexamethyldisilan R₃SiSiR₃ tritt bei 8,69 eV eine vom «SiC-Gebirge» gut abgesetzte Bande auf, die der Ionisierung aus einem Molekülorbital mit überwiegender SiSi-Anteil zuzuordnen ist. Lineare, verzweigte und zyklische Polysilane $\left(\text{Si} - \text{Si} \right)_n$ zeigen zwischen 7,5 eV bis 10 eV charakteristische PE-Aufspaltungsmuster (Abb. 6), die sich mit einem Bindungs/Bindungs-Wechselwirkungsmodell erfassen lassen⁶.

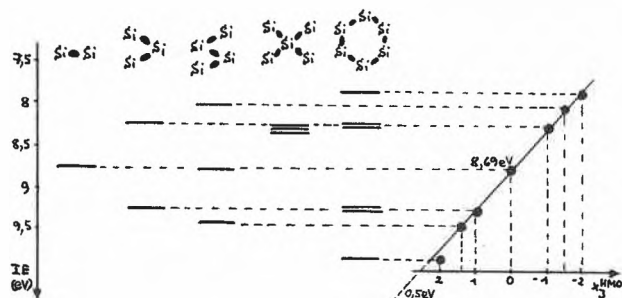


Abb. 6. PE-Aufspaltungsmuster von Polysilanen und Korrelation mit HMO-Eigenwerten

Die interne Parametrisierung erfolgt mit $IE_1(R_3SiSiR_3) = 8,69 \text{ eV} \equiv a_{SiSi}$; aus der Regressionsgeraden $IE_n = 8,69 \text{ eV} + \alpha_n^{HMO} \cdot 0,5 \text{ eV}$ ergibt sich $\beta = 0,5 \text{ eV}$. Die Wiedergabe der PE-

Ionisierungsenergien durch ein einfaches LCAO- (linear combination of bond orbitals)-Modell macht die Elektronendelokalisation auch in σ -Gerüsten bei den Polysilanen in besonderer Weise durchsichtig. Weitere Moleküleigenschaften wie die leichtere Anregbarkeit linearer Polysilane $R-(\text{SiR}_2)_kR$ steigender Kettenlänge k sind hiermit in Einklang (vgl.⁶).

⑤ Schwefelwasserstoff besitzt ein freies Elektronenpaar n_s , welches wechselwirkungsfrei ($C_{2v}, 1b_1$) senkrecht auf der Molekülebene steht. Die der n_s -Ionisierung zuzuordnende PE-Bande ist vom Restspektrum deutlich abgesetzt und eignet sich daher vorzüglich, intramolekulare Wechselwirkungen in organischen Sulfiden zu studieren. Die «Kommunisierung» der sogenannten «freien» Elektronenpaare⁷ durch verschiedene Orbitaltypen von π -Symmetrie ist anhand typischer Beispiele in Abb. 7 erläutert.

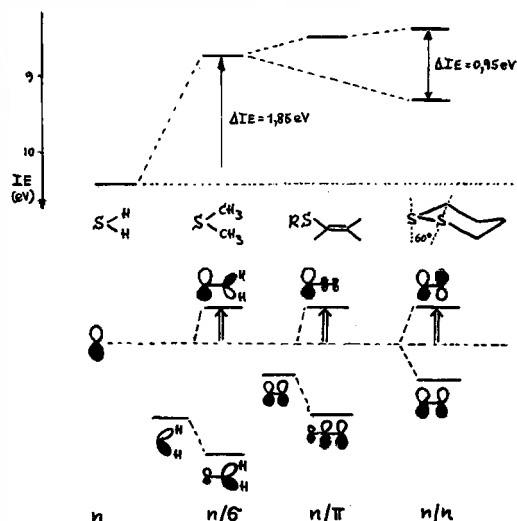


Abb. 7. Niedrigste PE-Ionisierungsenergien von Sulfiden und π -Destabilisierungsmodelle

Wie ersichtlich führt jede dreidimensionale Erweiterung des H₂S-Molekülskeletts über formale n/σ -, n/π - und n/n -Destabilisierung zu erniedrigter erster (n_s)-Ionisierungsenergie. Die von R. HOFFMANN⁹ vorgeschlagenen «through space»- und «through bond»-Wechselwirkungsmodelle bewähren sich auch in vorliegendem Fall bei der Zuordnung der PE-Spektren.

Die Photoelektronen-Spektroskopie – inzwischen von zahlreichen Arbeitskreisen angewendet – eröffnet durch die simultane Meßbarkeit mehrerer Ionisierungsenergien innerhalb von Verbindungsreihen neue Ansatzpunkte, Moleküleigenschaften mit geeigneten MO-Modellen zu verstehen. Abgesehen von der Anwendbarkeit des Koopmans-Theorems² ist jedoch auf weitere Einschränkungen z.B. die in den Radikalkationen relativ zum Molekülgrundzustand stärkere Delokalisierung hinzuweisen. Abschließend wurde daher der Theoretiker zitiert, der in einem Zug fahrend auf eine bereits geschorene Schafherde außerhalb hingewiesen, geantwortet haben soll: «Zumindest auf der uns zugewandten Seite.»

⁴ H. BOCK und W. FUSS, *Chem. Ber.* 104 (1971) 1687.

⁵ Unveröffentlichte Ergebnisse G. BECKER, G. FRITZ, H. SCHÄFER (Universität Karlsruhe) und H. BOCK, S. ELBEL, W. ENSSLIN, P. MOLLÈRE (Universität Frankfurt).

⁶ H. BOCK und W. ENSSLIN, *Angew. Chem.* 83 (1971) 435, *internat. Ed.* 10 (1971) 404.

⁷ Vgl. z. B. E. HEILBRONNER, *Pure & Appl. Chem.* 7 (1972) 9.

⁸ H. BOCK und G. WAGNER, *Angew. Chem.* 84 (1972) 119, *internat. Ed.* 11 (1972) 150.

⁹ R. HOFFMANN, *Accounts Chem. Res.* 4 (1971) 1.

Chemisches Kolloquium der Universität Zürich

8. Februar 1972

Prof. Dr. U. SCHMIDT (Organisch-Chemisches Institut der Universität Wien), *Über 3,6-Epidithio-2,5-dioxo-piperazine, Modelle antiviraler und cancerostatischer Antibiotika*

Gliotoxin, Dehydrogliotoxin, die Sporidesmine, die Aranotin-antibiotika, Chaetocin, Verticillin und Oryzachlorin sind mit der Ausnahme des Aranotins unsymmetrische 2,5-Dioxopiperazine mit einer Disulfidbrücke über die 3- und 6-Stellung (Literaturzusammenstellung vgl.¹). Allen gemeinsam ist eine starke Wachstumshemmung von Bakterien, Pilzen und Viren und hohe Toxizität in der Gewebekultur. Gliotoxin hemmt die RNS-DNS-Polymerase aus Tumorzellen, die durch Virusinfektion entstanden sind. Chaetocin und Verticillin haben keine antivirale, dagegen aber cancerostatische Wirkung. Es handelt sich also um intramolekulare Disulfide der Cyclodipeptide von α -Mercaptoamino-säuren. Eine der beiden zugrunde liegenden Aminosäuren ist stets ein mehrkerniges Derivat des Prolins (z. B. Dihydroindolcarbonsäure und dessen Benzolepoxid); infolgedessen enthält der Dioxopiperazinring der Antibiotika eine (oder sogar zwei) Trimethylengruppen in der 1,6- (und 3,4-) Stellung, die den Ring in eine Bootformation zwingen. Epidithio-L-prolyl-L-prolinanhydrid ist deshalb das einfachste Modell, das den Antibiotika in der Konformation entspricht.

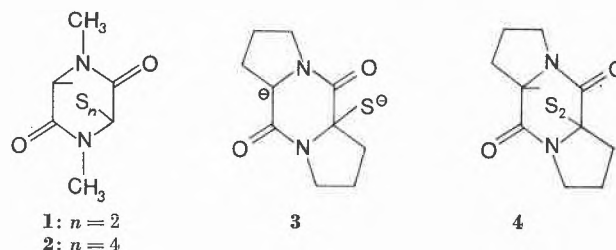
Für den Aufbau ergeben sich grundsätzlich zwei Möglichkeiten: entweder man geht von einem vorgebildeten Dioxopiperazin aus und führt durch Substitution die beiden Schwefelfunktionen in die *cis*-Stellung ein oder man baut eine α -Mercaptoamino-säure auf und versucht aus ihr das entsprechende Dioxopiperazin zu bilden. Wir haben nur den ersten Weg verfolgt.

Erste Versuche, am einkernigen Sarkosylsarkosinanhydrid durch nukleophile Reaktionen am 3,6-Dibromsarkosylsarkosinanhydrid zwei Schwefelfunktionen einzuführen, waren erfolgreich¹. Das Epidisulfid (1) und das Epitetrasulfid (2) wurden hergestellt. Derartige nukleophile Substitutionsreaktionen sind jedoch nur bei solchen Diketopiperazinen möglich, die in 3- und 6-Stellung entweder unsubstituiert sind oder Gruppen ohne eliminierbare Wasserstoffe in β -Stellung zum Brom tragen. Prolylprolinanhydrid ließ sich nicht ohne gleichzeitige weitgehende Dehydrobromierung substituieren.

Als Ausweg bleiben elektrophile Reaktionen an Metallderivaten. Dioxopiperazine lassen sich, wie wir fanden, durch starke Basen metallisieren². Es bilden sich bevorzugt die Monoalkalisalze, die sich monoalkylieren lassen. Bei sukzessiver Dimetallierung und Dialkylierung erhält man ein Derivat der inaktiven Meso-*trans*-Verbindung. Bei Monometallierung und Monoalkylierung bleibt jedoch meist die Konfiguration erhalten. Reprotoniert man das Monocarbanion, so erhält man aktives L-prolyl-L-prolinanhydrid zurück, dessen Drehungsverlust vom Kation, der Konzentration der metallierenden Base und vom Lösungsmittel abhängt. In Dimethylsulfoxyd tritt vollständige Racemisierung mit einem Mol Na-DMSO ein. In flüssigem NH₃ beobachtet man vollständige Racemisierung nur mit einem Mol KNH₂ und einem zehntel Mol NaNH₂; wenig (10%) Racemisierung tritt mit einem Mol NaNH₂ und keinerlei Racemisierung mit einem Mol LiNH₂ ein. Der Drehungsverlust beruht auf der Bildung des Racemats und nicht der Mesoform (L-prolyl-D-prolinanhydrid), die thermodynamisch instabiler ist. Die Konfigurationserhaltung beruht offenbar auf der Ausbildung eines unsymmetrischen, nicht ebenen Carbanions im Falle der Lithium- und Natriumsalze.

Zur Einführung von Schwefelfunktionen am Carbanion kann man die Umsetzung mit Disulfiden, mit Thiosulfonsäureestern, mit Sulphenylchloriden oder auch mit Schwefel benutzen. Nach Metallierung mit Lithiumverbindungen und Umsetzung mit Thiosulfonsäureestern bildete sich jedoch ein Dimeres, das durch C-C-Verknüpfung entstanden war und zwei Äthylmercapto-

gruppen enthielt. Metallierung mit Natriumdimethylsulfoxyd und Umsetzung mit Dimethyldisulfid lieferte ein Dimeres des Dehydroprolylprolinanhydrids. Das Carbanion war offenbar durch das Disulfid zum Radikal oxidiert worden, welches dimerisierte. Durch inverse Reaktionsführung, wobei dem Radikal eine hohe Konzentration an Disulfid angeboten wird, läßt sich jedoch die Dimerisierung ausschalten. Am günstigsten verläuft die sukzessive Dimetallierung und Umsetzung mit Schwefel zu einer Mischung von *cis*- und *trans*-3,6-Dimercaptid³. Das Verhältnis der beiden Isomeren wird durch das Geschwindigkeitsverhältnis der Reaktion des Schwefels mit dem Mercaptid-schwefel und dem Carbanion des Dianions (3) bestimmt. Man erhält aus L-prolyl-L-prolinanhydrid das Epidisulfid (4) in 50% Ausbeute³. Die Epidithioverbindung läßt sich zum Dimercaptan reduzieren, aus dem das Epitetrasulfid und das Epitetrasulfid mit S₂Cl₂ und SCl₂ gebildet werden.



¹ H. POISEL und U. SCHMIDT, *Chem. Ber.* 104 (1971) 1714.

² H. POISEL und U. SCHMIDT, *Chem. Ber.* 105 (1972) 625.

³ E. ÖHLER, H. POISEL, F. TATARUCH und U. SCHMIDT, *Chem. Ber.* 105 (1972) 635.

Autoreferat

Société chimique de Genève

Cycle de Perfectionnement
«Spectrométrie Photoélectronique»
15–18 février 1972

C. K. JØRGENSEN (Département de Chimie Physique, Université de Genève), *Recent Developments in Photo-Electron Spectra of Inorganic Compounds*

Last year, a ten-page review was published in this journal.¹ HÉRVÉ BERTHOUD and I have now measured 600 compounds containing 77 elements (all those known with the exception of the noble gases and strongly radioactive elements). The main conclusion is that the chemical shift dI of the ionization energy I of inner shells of a given element in the same oxidation state varies from 2 to 8 eV, the latter interval occurring for fluorides.² The oxidation number can only be inferred after careful consideration of the ligands, and a third inversion¹ has been found, cobalt(II) showing higher I than Co(III). In d , f and post-transition groups, dI depends mainly³ on the fractional charge of the central atom, fluorides generally having the largest I , whereas 64 potassium salts show a dependence on the PEARSON hard or soft character of the anion (with exception of the iodide).² This can be rationalized by the MANNE effect, the electronic density of neighbour atoms adapting to the ionization in the same way as the eight outer electrons in neon and methane. We have made a systematic study of alkaline, tetraalkyl-ammonium, tetraphenylarsonium, methylene blue and [Co en₂Cl₂]⁺ salts of many anions, and of the influence of iodide² on the other atoms in a compound.

Satellites remain a fascinating problem. They occur 9 eV above⁴ the two $2p$ signals of copper(II). We have shown that

¹ C. K. JØRGENSEN, *Chimia* 25 (1971) 213.

² C. K. JØRGENSEN, H. BERTHOUD and L. BALSENC, *J. Fluorine Chem.* 1 (1972) 327.

³ C. K. JØRGENSEN, *Theoret. Chim. Acta* 24 (1992) 241.

non-oxidizable copper(I) compounds such as CuCN and $[\text{Ni en}_2](\text{CuI}_2)_2$ do not show satellites, and they seem weak or absent in diamagnetic Cu(III) . We are convinced that the four $2p$ signals of ($S = 1$) nickel(II) complexes¹ are due to effects of interelectronic repulsion, exactly like the double $4s$ and $5s$ signals of lanthanides.⁵ However, eleven lanthanum(III) compounds show four $3d$ signals, and we ascribe⁶ the satellites at 3 to 4 eV higher energy to inter-atomic shake-up, the ligands transferring an electron to the empty $4f$ shell becoming stable in the ionized system but still having a large average radius, as is known from the high intensity of electron transfer bands of cerium(IV) complexes.⁷ It is not understood why CeO_2 has five $3d$ signals, nor why six neodymium(III) compounds show weak shoulders at lower I than the main $3d$ signals. The weak asymmetry in Eu(III) and Gd(III) can be ascribed to effects of interelectronic repulsion. The partly filled $4f$ shell is far better understood now⁸ and the optical electronegativities⁷ calculated⁹ for M(IV) agree with the lowest $I(4f)$ of M(III) whereas systems with eight to thirteen $4f$ electrons have two signals in agreement with the theory of spin-pairing energy of which the parameters are known from visible spectra.⁷ This splitting has independently been reported for fluorides¹⁰ and metals.¹¹ Though the variation (fluoride, iodate, tantalate, sulphate, arsenate, oxide) is 3 eV, the increase from lutetium(III) to the isoelectronic hafnium(IV) is 9 eV and the decrease from $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3$ to EuSO_4 is from 17.5 to 8.9 eV. This illustrates once more the tremendous difference between ionization energy and electronic affinity of partly filled shells with small average radii. The comparable $I(4f)$ and ligand ionization energies cast doubt on whether the diagonal elements of M.O. theories really are ionization energies, or whether one should consider the MULLIKEN average of electron affinity and ionization energy, or in the case of highly heteronuclear MX the electron affinity of M and the ionization energy of X as criteria for the extent of covalent bonding.

It is possible to detect interesting relations between X-ray and photo-electron spectra.¹² Thus, the $4d$ signals are somewhat broadened (the one-sided half-width δ toward lower I is 2.1 eV under our standard conditions of 100 eV analyzer energy in the Varian IEE-15 instrument) in lutetium(III)¹³ and heavier elements, whereas a complicated structure is observed between 215 and 190 eV for Yb(III) . Most of the lighter lanthanides only show very broad $4d$ signals; the corresponding X-ray absorption spectra have recently been compared¹⁴ with calculations of $4d^9 4f^{q+1}$ in spherical symmetry. The broadening (above $\delta = 1.0$ eV) in closed-shell systems is due to short radiative half-life,¹⁵ the $4d$ vacancy rapidly being filled with a $4f$ electron. We have found very broad $4p$ signals (δ 3 to 6 eV) in compounds from rhodium(III) to cadmium(II) containing many $4d$ electrons, presumably again decreasing the radiative half-life. In barium(II) and metallic gold, the $4p$ signals are weak, but not as broad. Quite generally, for Z above 18, the ns signals tend to be weak and broad. $\delta = 2.0$ eV for $2s$ and 1.6 eV for $3s$ of calcium(II). $\text{Sr } 3s$ has $\delta = 2.4$ eV, $\text{Ba } 4s$ 2.0 eV and lanthanide $4s$ have intrinsic values $\delta = 3$ eV.⁵ The short radiative half-life may be connected with np electrons. On the other hand, for Z above 77, there is no indication³ of broadened $4f$ signals. The $1s$ signals are marginally broadened to 1.3 eV in lithium(I) and 1.1 eV in beryllium(II). The intensities do not reproduce better than some 25 percent. We have found variations between differing shells up to a factor of 1000. As a general rule, the high I -values and the higher l -values give the stronger signals. This is true even when correcting for the number $(2j + 1)$ of electrons contributing to a given signal. Since only a small proportion of electrons escape (from a depth 100 times smaller than the penetration depth of X-rays¹) without inelastic scattering, it is not a trivial problem whether the number of photo-electrons counted is proportional to the number of photons absorbed in a given shell, if this concept is obtained by extrapolation of the tails of the absorp-

tion edges or by noting their general dependence on the (-3) power of the photon energy. In the simple case of proportionality with the number of photons absorbed by a particular shell, we have shown¹⁵ that the signal should be proportional to the product of three factors, $(2j + 1)$, the average r^{-2} of the shell ionized, and the square of a kind of effective nuclear charge. Hence, the d and f shells toward the end of the transition groups have unexpectedly strong signals because of their large r^{-2} . They are readily detected, even in inorganic compounds (such as iodates) and complexes of organic ligands containing 50 to 300 valence electrons per transition group atom. The same is true for salts of the methylene blue cation and tetraphenylborate anion containing 126 and 120 valence electrons, respectively. This is a marked difference from the work on gaseous samples with 21.2 eV photons where the d electrons give weak signals. Hydrocarbons have virtually flat 1486 eV induced spectra in the valence regions, whereas oxygen $2p$ is on the experimental limit. Fluorine and sodium $2s$ and $2p$ are readily detected, the signals being some 20 times less intense than $1s$.

We are mainly interested in non-conducting samples. We still prefer to use carbon $1s$ of one-sided scotch tape¹ as internal standard with $I = 290$ eV. By comparison with gaseous hydrocarbons measured in Uppsala and from the agreement with the MADEUNG potential acting on the loosest bound shells of ionic salts, we would be surprised if this value is 2 eV wrong. The reproducibility is not fairly indicated by the 182 signals measured twice of 39 compounds at several months' interval, where the average absolute value of the difference is 0.71 eV. This can already be seen from the fact that the average difference is almost as high, 0.65 eV. This cannot be described to a trend toward higher I values with time, but to less certainty about the position of carbon $1s$ signals at the first measurement. Said in other words, suspect compounds have most frequently been repeated. When precautions are taken in determining a good C $1s$ value, the average reproducibility is better than 0.4 eV. We made an equimolar mixture of ThF_4 , BaSO_4 and Au on scotch tape and varied the signal intensity over a range of 6 times by decreasing the X-ray filament current from its standard value (70 mA) to 50 or 30 mA and the X-ray potential from 9000 to 6000 V. The I^* values recorded for C $1s$ only decreased 0.2 eV by this variation, whereas the drift toward lower I of both gold and the non-conducting powders with a few exceptions were below 0.5 eV and showed a certain hysteresis in the sense that they did not fully return to the original values when the full X-ray intensity was put back after 10 hours. It should be emphasized that the gold powder did not modify the I values of Ba, Th and F which are marginally larger for the pure compounds on scotch tape. The surprising result is that the two Au $4f$ signals occur at 91.2 and 95.0 eV in the mixture, whereas gold powder alone on scotch tape repeatedly show $I = 88.55$ and 92.2 eV. Gold foil in electric contact with the apparatus shows $I^* = 83.7$ and 87.4

⁴ T. NOVAKOV, *Physic. Rev. B3* (1971) 2693.

⁵ R. L. COHEN, G. K. WERTHEIM, A. ROSENCAWIG, and H. J. GUGGENHEIM, *Physic. Rev. 5B* (1972) 1037.

⁶ C. K. JØRGENSEN and H. BERTHOU, *Chem. Physic. Letters* 13 (1972) 186.

⁷ C. K. JØRGENSEN, *Progr. Inorg. Chem.* 12 (1970) 101.

⁸ C. K. JØRGENSEN, *Structure and Bonding* 13, in press.

⁹ L. J. NUGENT, R. D. BAYBARZ, J. L. BURNETT, and J. L. RYAN, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 33 (1971) 2503.

¹⁰ G. K. WERTHEIM, A. ROSENCAWIG, R. L. COHEN, and M. J. GUGGENHEIM, *Physic. Rev. Letters* 27 (1971) 505.

¹¹ P. O. HEDEN, H. LÖFGREN, and S. B. M. HAGSTRÖM, *Physic. Rev. Letters* 26 (1961) 432.

¹² C. BONNELLE, R. C. KARNATAK, and C. K. JØRGENSEN, *Chem. Physic Letters*, in press.

¹³ C. S. FADLEY and D. A. SHIRLEY, *Physic. Rev. 2A* (1970) 1109.

¹⁴ J. SUGAR, *Physic. Rev. 5B* (1972) 1785.

¹⁵ C. K. JØRGENSEN and H. BERTHOU, *Disc. Faraday Soc.* (University of Sussex, Brighton, September 1972).

eV in agreement with literature giving I^* relative to the FERMI level of 83.8 to 84.0 eV. The question in whether *metallic* powders on insulators have I apparently 2 eV too high. Our experiment seems to indicate charging effects¹⁶ below 1 eV unless a major part already occurs for very small irradiations. However, another experiment¹⁷ suggests charging effects 1.6 eV for Au on BaSO₄.

¹⁶ W. BREMSER and F. LINNEMANN, *Chemiker-Ztg.* (Heidelberg) 96 (1972) 36.

¹⁷ D. J. HNATOWICH, J. HUDIS, M. L. PERLMAN, and R. C. RAGAINI, *J. Appl. Physics* 42 (1971) 4883.

D. T. CLARK (Department of Chemistry, University of Durham, Durham, England), *Applications of ESCA to Organic Chemistry*

The application of ESCA to organic chemistry is still in its infancy but the principal advantages of the technique namely:

- (i) the sample may be a solid, liquid or gas (it is as easy to study a high M. Wt. polymer as a gas) and the technique is essentially non-destructive
- (ii) the sample requirement is modest, in favourable cases 1 m.gm. solid, 0.1 μ l of liquid or 0.5 cm³ of gas (at STP)
- (iii) the technique has high sensitivity and is independent of the spin properties of any nucleus and is applicable in principle to any element of the periodic table
- (iv) the information it gives is directly related to the electronic structure of a molecule and the theoretical interpretation is relatively straightforward
- (v) information can be obtained on both the core and valence energy levels of molecules

are nowhere more apposite than in the study of organic molecules. The application of ESCA to problems of structure and bonding in organic systems has been one of the prime objectives of the research group at the University of Durham over the past two years. The scope of the investigations has been extremely varied ranging from structural applications in the halocarbon field to provision of data for direct comparison with the results of non empirical quantum chemical calculations.

1. Development of theoretical models for interpretation of shifts in core binding energies

In developing theoretical models for the quantitative interpretation of shifts in core binding energies a considerable effort has been expended to study experimentally, suitable series of model compounds.

In a series of substituted acetyl derivatives ($X = H, CH_3OCH_3, OCOCH_3, OH, NH_2, NHCH_3, CH_3CO$ etc.) CH_3COX the reactivities of the carbonyl group towards nucleophiles for example is a sensitive function of the electronic structure of the group X. This is reflected in the molecular core binding energies. An experimental study reveals the large amount of information available from ESCA and the results may be quantitatively understood in terms of the non-empirically calculated energy levels. For larger molecules of course non-empirical LCAO MO SCF calculations are not feasible and an alternative simpler model is required to quantify the results. The charge potential model originally proposed by SIEGBAHN and co-workers in Uppsala has been developed at Durham and in this way extensive experimental investigations of the electronic structures of a wide variety of saturated, unsaturated, aromatic and heteroaromatic systems can be quantitatively understood. By computing the valence electron distribution in a molecule by a semi-empirical LCAO MO SCF treatment such as the CNDO/2 method (which is applicable to quite complex systems), the shift in core binding energies may be related to the charge distribution Eq. (1):

$$E_i = E_i^0 + k_{qi} + \sum_j \frac{q_j}{r_{ij}} \quad (1)$$

It is interesting to note that this equation describes the potential at an atom i provided by the valence electron distribution and thus corresponds quite closely to the 'intuitive charge' at an atom deduced by organic chemists on the basis of the chemistry of the molecule.

2. Charge distributions in complex organic molecules

The measured core binding energies of a molecule taken in conjunction with values of the constants k and E^0 derived for a standard series of molecules allows the charge distribution in a molecule to be computed directly. This has been demonstrated for a wide variety of organic molecules. For complex species such as tetradecafluorotricyclo [6,2,2,0^{3,7}]-dodeca-2,6,9-triene it is cheaper and quicker in fact to obtain the experimental spectrum and the resultant charge distribution than carry out the direct calculation. The limitations on size of molecule are much less restrictive than with direct calculations and it has proved possible to obtain 'experimental' charge distributions even for polymers.

3. Structural problems

(a) *Halocarbon chemistry.* With the development of an adequate theoretical model it has now proved possible to start to apply ESCA quantitatively to structural problems. Problems which have been solved by ESCA which proved intractable by other spectroscopic tools include the unambiguous assignment of the site of substitution in perfluoroindene, and the structure of allyl pentachlorocyclopentadiene prepared by substitution reactions on perchlorocyclopentadiene. The technique is also extremely valuable for recognizing structurally isomeric species.

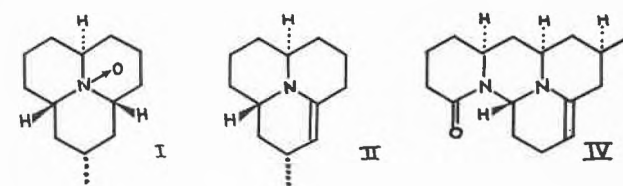
(b) *Polymer chemistry.* Unlike many other spectroscopic techniques it is as easy to study an involatile polymeric system as it is to study a gaseous monomeric system. It has been demonstrated in these laboratories that linewidths of core levels in homopolymers is very little different from that in monomers and ESCA therefore provides a very powerful tool for structural studies. Applications already made include detailed analyses of the band structures of homopolymers and of the gross chemical structures of nitroso rubbers. The structures of polymeric species formed as major by-products in fluoride ion initiated perfluoroalkylations has also been elucidated.

(c) *Biologically important molecules.* A considerable amount of research has been devoted to pyrimidine and purine bases of biological interest. Information is available from ESCA studies not only on intermolecular hydration in crystalline samples but also on tautomeric forms and electronic structures.

E. HEILBRONNER (Université de Bâle), *Structure électronique par la spectroscopie photo-électronique* (publié: Vol. 7 of the *Proceedings of the XXIIIrd IUPAC meeting at Boston*).

Erratum

Our paper "The Alkaloid of *Propylaea quatuor-decimpunctata* L. (Coleoptera, Coccinellidae)" in *Chimia* 26 (1972) 74, was published without correction. Unfortunately, some errors appeared in the formulae. Correct:



B. TURSCH, D. DALOZE and C. HOOTELE

Chemie-Dissertationen 1971

Universität Basel

Institut für anorganische Chemie

- BASELGA SANDRO: Katalyse der Autoxydation von *o*-Phenylendiaminderivaten durch Kobalt(II)-Ionen in wässriger Lösung (S. Fallab *).
- BUXTORF RUDOLF: Kinetik und Mechanismus der Komplexbildung zweiwertiger Schwermetallionen mit N-substituierten 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecanen (Th. Kaden *).
- CARACO RENÉ: Zur Reaktion des Kobalt(II)-Komplexes von Diäthylentriamin-N,N"-Diessigsäure mit molekularem Sauerstoff (S. Fallab *).
- GERBER KARL-HEINZ: Zur Autoxydation von Kobalt(II)-Chelaten dreizähliger Amine (S. Fallab *).
- HERZOG RUDOLF: Versuche zu einer Cu²⁺-katalysierten Hydroxylierung (S. Fallab *).
- HOLENSTEIN WALTER: Zum Mechanismus der Hydrolyse von Dichloro-bis-(2,2'-bipyridyl)-ruthenium(III) (S. Fallab *).
- MÄCKE HELMUT: Zur Reaktion von Co^{II}-Komplexen vier- und fünfzähliger Chelatbildner mit Sauerstoff (S. Fallab *).

Institut für organische Chemie

- ANDERMATT PAUL: Beitrag zur Kenntnis der Biogenese der Spirostanole und Untersuchungen über die Biogenese der Homoisoflavone (Ch. Tamm *).
- BECKER KONRAD: Zur Struktur tertiärer Carbeniumionen (C. A. Grob *).
- BOLLIGER GEORG: Isolierung und Strukturaufklärung neuer Stoffwechselprodukte von *Gibberella zeae* (GORDON) (SCHW.) PETCH. [*Fusarium graminearum* SCHWABE] (Ch. Tamm *).
- CARDINAUX FRANCIS: 4-Imidazolidinone aus Peptiden und Carbonylverbindungen (M. Brenner *).
- CRAMERI YVO: Die Addition von Bromwasserstoffsäure an Bicyclo [2.2.2] octa-2,5-dien (C. A. Grob *).
- FALK WERNER: Über die Polykondensation des Thymidin-3'-Phosphats nach der Triestermethode (Ch. Tamm *).
- GIGER URS: Über einige neue Phosphorazoverbindungen und ihre Reaktionsweise mit Carbonsäuren und Säureanhydriden (M. Brenner *).
- GUGGISBERG HANS: Die beschleunigte Fragmentierungs-Eliminierungs-Reaktion bei γ -Aminoalkoholderivaten (C. A. Grob *).
- HEER RUDOLF: Synthese und Fragmentierung von Decahydrochinolyl-2-phenylketoximen (C. A. Grob *).
- PFAENDLER HANS-RUDOLF: Nachweis und Stereochemie mesomerer Vinyl-Kationen (C. A. Grob *).
- SÉQUIN URS: Die Synthese von 1-(5'-O-Phosphoryl-2'-desoxy- β -D-ribofuranosyl)-2(1H)-pyridon (Ch. Tamm *).
- WISSON MARKUS: 1,2-Epoxy cyclohexa-3,5-dien (P. Schieß *).

Physikalisch-chemisches Institut

- ALBERTI RUDOLF: Beitrag zur Bestimmung von totalen Ionisationsquerschnitten durch Elektronenstoß (C. Pascual *).
- BISCHOF PETER: Photoelektron-spektroskopische Bestimmung der Wechselwirkung zwischen homokonjugierten Doppelbindungen (E. Heilbronner *).
- BOSCHI ROBERTO: Spektroskopische Untersuchungen über die Rydberg-Zustände von Alkyljodiden (E. Heilbronner *).
- CHRISTEN HEINZ: Modell zur Berechnung des Lösungsmittel-einflusses auf die Absorptionsbanden gelöster Moleküle (E. Heilbronner *).
- SCHÄUBLIN JÜRGE: Anwendung des Franck-Condon-Prinzips zur Bestimmung interatomarer Abstände in Radikal-Kationen (E. Heilbronner *).

* Dissertationsleiter.

WERTHEMANN DIETER: Protonierungs- und Deprotonierungskinetik des Systems Azulen/Azulenium-Kation. Ein Beitrag zur Kenntnis der Hammett'schen Aciditätsfunktion (E. Heilbronner *).

WOLF GASTON: Thermochemische Untersuchungen an cyclischen Ketonen (E. Heilbronner *).

Institut für Farbenchemie

- FELDER LOUIS: Synthese von kondensierten *v*-Triazolen und *o,o'*-Diaminoazoverbindungen durch Diazogruppenübertragung mit 2-Azido-3-äthylbenzthiazolium-fluoroborat auf heteroaromatische und aromatische Amine (H. Balli *).
- GÖLDI HEINZ: Synthese und Solvatochromie des α -Äthyl-10-oxido-benzo[f] chinolinium-betains und einiger Farbstoff-derivate (H. Balli *).
- HOF ANNEMARIE: Kinetische Untersuchungen zur Bildung von Pyrazolo[3,4-*d*]-*v*-triazolen aus 5-Aminopyrazolen und heterocyclischen Azidiniumsalzen (H. Balli *).
- KRÜGER ULF: Über kryochrome Moleküle: Synthese von Spiro-[(xanthen-, thioxanthen- und 10-methylacridan)-9,6'-dibenzo[bd]pyranen] und die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit ihrer UV-VIS-Absorptionsspektren (H. Balli *).
- LÖW RICHARD: Synthese und UV-VIS-Spektren von Bis-(3-äthyl-5-X-thiazolyl-2)-triazatrimethincyaninen (H. Balli *).
- LUCHSINGER MARCEL: Synthese, Spektroskopie und Hydrolyse von 3,3'-*n*-Methylen-bis-(benzthiazol)-azamonomethincyanin-perchloraten (H. Balli *).

Physiologisch-chemisches Institut und Schweizerisches Vitamininstitut

- KAEMPF EKKEHARD: Über den Stoffwechsel von Verbindungen mit Dreifachbindung (K. Bernhard *).
- MARKSTEIN RUDOLF: Beiträge zur Klärung des Wirkungsmechanismus von α -Tocopherol (K. Bernhard *).

Pharmazeutisches Institut

- HÖRIGER NIKLAUS: I. Über neue Bufadienolide aus Ch'an Su. – II. Cardenolide aus dem chinesischen Krötengift Ch'an Su. – III. Cardenolid-korksäurehalbester und weitere Bufadienolid-korksäurehalbester in Ch'an Su. – IV. Weitere Cardenolide aus Ch'an Su (K. Meyer *).

Universität Bern

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie

- HOCHSTRASSER KURT: Untersuchungen an feinstdispersen Varietäten der Birnessit- und Kryptomelengruppe (W. Feitknecht *).
- WIEDEMANN HANS GEORG: Topochemische und kinetische Untersuchungen der thermischen Zersetzung von basischen Zinkcarbonaten (W. Feitknecht *).

Institut für allgemeine und spezielle organische Chemie

- GARDI ANDREAS: Versuche zur intracatenaren Vernetzung von Gelatine (H. Nitschmann *).
- KLÄNTSCHI MAX: Spezifische Sorption von Silicagelen (H. Arm *).
- NIEDERHAUSER ANDREAS: Synthese von Push-pull-Cyclobutadienen (M. Neuenschwander *).
- RENTSCH CHRISTOPH: Polymerisation höhergliedriger cyclischer Imine (H. Lüssi * und R. Signer *).

Medizinisch-chemisches Institut

- ANABITARTE MANUELE: On the intracellular distribution of pyruvate carboxylase in rat liver (P. Walter *).
- PIQUEREZ RÉMY: Einfluß von β -Pyridylcarbinol und Nikotinsäure auf die isoliert perfundierte Rattenleber (P. Walter *).
- STUCKI JÖRG-WERNER: Regulation des Pyruvatstoffwechsels in Rattenlebermitochondrien (P. Walter *).

Pharmazeutisches Institut

- CRIVELLI HEIDI: Untersuchungen über die Beeinflussung des Zucker-Transportsystems in der Membran von Menschen-erythrozyten durch Pharmaka und durch Disaccharide (W. Wilbrandt*).
- VON HORNSTEIN EMANUEL: Alkaloidführung australischer und kanarischer Faboideen (E. Steinegger*).
- HÖVEL HERWARD: Analytische und biologische Untersuchungen an Salicaceen-Wirkstoffen, insbesondere an Salicin (E. Steinegger*).
- HÖVEL-KESTERMANN HELLA: Analytische Untersuchungen einiger Röntgenkontrastmittel im Hinblick auf die *Pharmakopoea Helvetica Ed. Sexta* (H. Mühlemann*).
- WILLINER-HOHL CLAUDIA: Analytische Untersuchungen von halbsynthetischen Penicillinen zu Pharmakopoezwecken (H. Mühlemann*).

Université de Fribourg*Institut de chimie inorganique et analytique*

- BARRAS JEAN-LUC: Synthèse dans la série des bis-indéno-fluorènes (L. Chardonens*).
- DE BLASI VITO: Sur la synthèse de quelques bi-fluorényles et difluorénylméthanes (L. Chardonens*).
- CALZAFERRI GION: Homogène und heterogene Redoxreaktionen einiger 1,4-Diazine (E. Schumacher* und Ch. Chylewski*).
- NOEL FRANÇOIS: Sur la formation du méthyl-1-fluorène, du méthyl-2-fluorène et du méthyl-3-fluorène (L. Chardonens*).
- SCHORDERET FRANÇOIS: Synthèses dans la série des bis-idéno-anthracènes (L. Chardonens*).

Institut de chimie organique

- BRUNHOLD MARCEL: Über die basenkatalysierte Umsetzung von methylsubstituierten Napht-(1,2-*d*)Triazol-yl-Benzolen und Naphtalinen mit aromatischen Aldehyd-Anilen (A. Siegrist*).
- WEICKHARDT BERNHARD: Über die basenkatalysierte Umsetzung von 4-Methyl-azobenzol-Derivaten mit aromatischen Aldehyd-Anilen (A. Siegrist*).

Université de Genève*Département de chimie minérale et de chimie analytique*

- BRAND JEAN: Sur la séparation instrumentale par spectrométrie de coïncidence et chimique par réduction sur goutte de mercure de radionucléides. Application à la séparation et au dosage radiochimique du cuivre (W. Hærdi*).
- GENOUD LUC: Dosage des esters phosphoriques vinyliques dans l'air (M. Marcantonatos* et D. Monnier*).
- HAUCK PIERRE: Détermination de l'épaisseur du lubrifiant le long d'une fibre textile synthétique (M. Marcantonatos* et D. Monnier*).
- LIEBICH BERNARD: Etude du système luminescent «HMCB—H₃BO₃—H₂SO₄ conc.» et ses applications au dosage de traces de bore dans les eaux, sols et plantes» (M. Marcantonatos* et D. Monnier*).
- PELLETIER MICHEL: Contribution à l'étude du comportement des amalgames dilués en présence de solutions aqueuses: Influence de l'oxygène dissous et application au dosage de cet élément (D. Monnier* et J. Buffle*).

Département de chimie physique

- GIALONARDO ROBERTO: Contribution à l'étude de composés d'addition de l'anthrone-9 et de quinones avec des acides de Lewis (B. Susz*).
- SCHAEER JEAN JACQUES: Contribution à l'étude de l'interaction des interhalogènes et des hydrocarbures aromatiques (D. Janjic*).

Département de chimie et électrochimie appliquées

- HAMSAG ERNEST: Etude du comportement électrochimique des mélanges de chlorure fondus contenant du chlorure de niobium (R. Monnier*).
- MONNIER ALAIN: Etude de la synthèse électrochimique du monosilane dans le système LiCl—KCl—LiH (R. Monnier*).
- VERDAN MICHEL: Contribution à l'étude physico-chimique de la cryolithe et de systèmes contenant de la cryolithe (R. Monnier*).

Laboratoires de chimie biologique et organique spéciale

- GABBAI ALBERT: Sur la formation d'esters α,α' -methoxy-mucosiques à partir d'acides tétra- et tri-hydroxyadipiques (Th. Posternak*).
- MARCUS ILAN: Synthèses d'analogues de l'acide adénosine-3', 5'-phosphorique (AMP cyclique) (Th. Posternak*).

Département de biochimie

- MERMIER PIERRE: Etude cinétique du métabolisme du pyruvate *in vivo* à l'aide d'un modèle (E. Stein* et P. Favarger*).
- VALLET LUCIEN: Influence de l'ATP et du NADH sur la gluconégénèse et la synthèse des acides gras dans le foie *in vivo* (E. Stein* et P. Favarger*).

Université de Lausanne*Institut de chimie minérale et analytique*

- BUNZLI JEAN-CLAUDE: Stabilité et comportement cinétique des composés d'addition des chlorures de niobium(V) et de tantalés (V). Etude par résonance magnétique nucléaire (A. Merbach*).
- CHENAUX ROLAND: Stabilité de quelques complexes et paires d'ions des terres rares (R. Roulet*).
- EZRI PIERRE: Contribution à l'étude du système H₃BO₃—NaHCO₃—Na₂CO₃—Na₂B₄O₇—H₂O (G. Brunisholz*).
- GIOANNONI MICHEL: Contribution à l'étude de la solubilité en milieu acide des chlorures et des sulfates des terres cériques (G. Brunisholz*).
- PITTELOUD MARIE-NOËLLE: Contribution à l'étude de composés d'addition des chlorures de terres rares (A. Merbach*).
- ROESTI CLAUDE: Contribution à l'étude des solubilités des chlorures des terres cériques (G. Brunisholz*).

Institut de chimie organique

- BUNZLI URSULA: Eine neuartige 1,2-Methyl-Wanderung bei der Desaminierung/Decarboxylierung von 3-Amino-cyclopentancarbonsäuren (H. Moll*).
- CHIOVINI JACKY: Etude de synthèses du cyclodopa et de ses dérivés (H. Wyler*).
- DIDERICH GEORGES: Mécanisme de l'hydrolyse acide des diazoalcanes (H. Dahn*).
- FAVRE BERNARD: Nitrosation et protonation des diazoïques aliphatiques primaires (H. Dahn*).
- PHILIPPOSIAN GEORGES: Photoisomérisation de diènes cycliques et bicycliques dérivés du cyclohexadiène-1,4 (H. Prinzbach*).

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne*Institut de chimie-physique*

- AVANESSOFF MICHEL: Vibrations de valence C—H des alcanes et halogénures de *t*-butyle (T. Gäumann*).
- DONZIER HENRI-PIERRE: Sur la luminescence et la thermoluminescence des sulfures de zinc (T. Gäumann*).
- MULLER JACQUES: Etude de l'hydrogénation catalytique des xylènes et de l'isomérisation des diméthylcyclohexanes résultant, sur le nickel (T. Gäumann*).

Institut d'électrochimie et radiochimie

DELAY ALAIN: Etude de la précipitation des phosphates calciques basiques par double décomposition (recherche d'un modèle) (P. LERCH *).

Université de Neuchâtel*Institut de chimie*

CAUSSE JACQUES: Etude de la réactivité du tétrabenzyltitane (A. Jacot-Guillarmod *).

DIAS D'ALMEIDA MIGUEL: Thermodynamique des mélanges binaires des cycloparaffines C₅ à C₈ (Ch. Boissonnas *).

GAST GÉRARD: Synthèse du ($\pm$) nuciferal (Y. R. Naves et A. Jacot-Guillarmod *).

Universität Zürich*Anorganisch-chemisches Institut*

DECKELMANN KARL: Beiträge zum komplexchemischen Verhalten der Hexaalkylborazole gegenüber Metallen der 6. Nebengruppe (H. Werner *).

RÖTHENBACHER ERICH: Stromleitung in anodisch erzeugten Deckschichten auf Aluminium (H. R. Oswald *).

Organisch-chemisches Institut

COGOLI-GREUTER MARIANNE: Synthese und Luftoxydation eines 6,6-disubstituierten Tetrahydropterins (M. Viscontini *).

FREI WOLFGANG ERICH: Eine neue Synthese von D,L-Biopterin (M. Viscontini *).

GILLHOF JÜRN: Oxydativer Abbau von 5,6-Dihydro-6,7-diphenyl-5-methylpterin unter Luftsauerstoff (M. Viscontini *).

GILLHOF-SCHAUFELBERGER HELENE ERIKA: Synthesen auf dem Gebiet der Pyrrolizine und Pyrrolizidine. Die Totalsynthese von Dehydroheliotridin (M. Viscontini *).

GÜRTLER JOSEF: Zur Analytik der polaren Lipide des Nucleus caudatus (M. Viscontini *).

HÜNI JÖRG E. S.: I. Zur Biosynthese des Chartreusins. – II. Zur Biosynthese der Iridoide Plumierid, Verbenalin und Aucubin (H. Schmid *).

Physikalisch-chemisches Institut

BIRCHER PETER CHRISTIAN: Temperaturabhängigkeit der Desaktivierung optisch angeregter Indazole in Lösung (H. Labhart *).

GERBER PAUL: Hyperfeinstruktur des Elektronenspinresonanz-Spektrums von molekularem Sauerstoff in der Gasphase (H. Labhart *).

HUG WERNER: Quantenchemische Berechnungen der angeregten Zustände organischer Moleküle und der natürlichen optischen Aktivität (G. Wagnière *).

KUHN JAKOB: Semiempirische Berechnungen des Elektronenspektrums kleiner organischer Moleküle unter Berücksichtigung aller Valenzelektronen (G. Wagnière *).

VON SALIS GIAN ANTONIO: Änderung der spontanen Polarisierung im kristallisierten Schwefeldioxyd mit der Temperatur (H. Labhart *).

WYRSCH DIETER: Desaktivierung des Triplett-Zustandes von 1,2-Benzanthracen in Lösung (H. Labhart *).

Biochemisches Institut

BOSSHARD HANS RUDOLF: Untersuchungen über die Bedeutung der Histidinreste für die biologische Aktivität von Insulin (R. E. Humbel * und R. Schwyzer *).

GLATTHAAR BEAT: Dissoziation von Hämoglobin in Untereinheiten. Biosynthetische Zwischenprodukte beim Hämoglobin (K. H. Winterhalter * und R. Schwyzer *).

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich*Laboratorium für anorganische Chemie*

BÜHLER HANS: Metallkomplexe mit α,ω -Bis(2-Pyridyl)-Alkanen (G. Anderegg *).

Laboratorium für organische Chemie

BIZZOZERO SPARTACO: Kinetische Untersuchungen der α -chymotrypsinkatalysierten Hydrolyse von Aminosäureester- und Peptidsubstraten (V. PRELOG *).

BLASER HANS-ULRICH: Herstellung und Eigenschaften eines metallfreien Corrin-Derivates (A. Eschenmoser *).

BÜHLER CHRISTIAN: Beitrag zur Methodik der Curie-Punkt-Pyrolyse (W. Simon *).

FAROOQ SALEEM: Studies on intramolecular S_N-reactions at saturated Carbon (A. Eschenmoser *).

GIGER WALTER: Beitrag zur Stickstoff-14-Kernresonanzspektroskopie (W. Simon *).

GRAF WALTER: Modellversuch in der Batrachotoxin-Reihe (O. Jeger *).

HAGENBACH ALEXANDER: Avocettin: Struktur und Beiträge zur Biogenese (D. Arigoni *).

LÜTHY JÜRIG: Synthese und Nachweis chiraler Methylgruppen (D. Arigoni *).

MARTIN DANTE: Elektrochemische Reaktionen in der Zuckerreihe (E. Hardegger *).

MATTER URS: Beitrag zur Dampfdruck-osmometrischen Mol-Massenbestimmung von Polystyrolen in einem großen Temperaturbereich (W. Simon *).

MUNTWYLER RENÉ: Über die Antibiotika Chlorothricin und Des-chlorothricin (V. Prelog *).

REICHEN WERNER: Über den Einbau hochenergetischer Tritium-Atome in cyclische ungesättigte Kohlenwasserstoffe (V. Prelog *).

REINFREID ROLF: Zur Photochemie α,β -ungesättigter Cycloalkenen (O. Jeger *).

ROTH MARTIN: A. Eine neue Methode zur Darstellung von β -Dicarbonylverbindungen. B. Beitrag zur Kenntnis synthetischer Corrin-Komplexe (A. Eschenmoser *).

SAXER HANS-PETER: Anwendung von computerorientierten Methoden in der *steady-state*-kinetischen Analyse enzymatischer Reaktionen (V. Prelog *).

SCHNEIDER PETER: Totalsynthese von Derivaten des Dicyanocobalt(III)-5,15-bis-nor-corybrynsäure-hepta-methylesters (A. Eschenmoser *).

VASELLA ANDREA: Über ein neuartiges Diterpen aus *Sordaria araneosa* CAIN (D. Arigoni *).

VEGH LADISLAS: Herstellung der 4-Thio-D-glucose und der 4-Desoxy-1-thio-D-glucose (E. Hardegger *).

WICKER KLAUS: Dihetero-tricyclodecane vom Typus Adamantan, Isotwistan, Twistan und Homotwistbrendan (O. Jeger *).

WIRZ PETER: Synthese von Thiozuckern (E. Hardegger *).

WOLF HANS: Zur Photodecarbonylierung von aliphatischen und zyklischen Arylaldehyden (O. Jeger *).

WUHRMANN HANS RUDOLF: Zur Theorie von ionenselektiven Sensoren (W. Simon *).

Laboratorium für physikalische Chemie

BRÜHLMANN UELI: Aufbau einer Pulsradiolyse-Apparatur und Untersuchungen an wässrigen Systemen von Alkyl-Jodiden (H. Günthard *).

CHRISTEN PETER: Bestimmung der tiefen Normalschwingungsfrequenzen von Azulen durch Messung relativer Intensitäten im Mikrowellenspektrum (H. Günthard *).

FUNK WALTER: Tieftemperaturradiolyse von Aromaten und halogenierten Kohlenwasserstoffen (H. Günthard *).

GRAF FEDERICO: Das Pentachloro- und das Pentabromo-Cyclopentadienyl-Radikal (H. Günthard *).

- GSCHWIND KURT: Kinetische und spektroskopische Untersuchungen an Purin- und Pyrimidin-Systemen (H. Günthard *).
- MATHIER ELMAR: Rotation-Internal Rotation Theory and its Application to the Phenol Molecule (H. Günthard *).
- MÜNCH WALTER: Greenfunktionen und Quasiteilchen in der Quantenchemie; Untersuchungen anhand von zwei exakt löslichen Modellen (H. Primas *).
- PORCHET JEAN-PIERRE: Beiträge zum Verständnis der Absorption polarer Flüssigkeiten im Fernen Infrarot (H. Günthard *).
- RIBEAUD MARC: Contribution à l'étude des spectres de molécules dont le tenseur d'inertie est modulé par une rotation interne et analyse de la relaxation de structures du nitrobenzène (H. Günthard *).
- SCHOCH FRITZ: Bau eines Superhet X-Band Sender- und Empfänger-Systems für EPR- und MRR-Spektroskopie (H. Günthard *).

Technisch-chemisches Laboratorium

- ANNEN OSKAR: Über den Einfluß der Quellungs- und Diffusionsprozesse auf die chemischen Reaktionen bei der Formaldehydvernetzung von Cellulose (H. Zollinger *).
- BAKHTIARI ALI MORTEZA SAMSAM: Two Phase, Two Dimensional Models of Fixed Bed Catalytic Reactors at the Steady State (J.R. Bourne *).
- BALINT NAGY MIKLOS: Beitrag zur Copolymerisation von Tetrachloräthylen und Äthylen (H. Hopff *).
- BEER HEINZ: Über den Angriff von vanadiumhaltigen Schmelzen auf Aluminiumsinteroxide (W.M. Meier *).
- BUECHEL URS: Beitrag zur Kenntnis der Koaleszenz von Emulsionsströpfchen in Schütttschichten (N. Ibl *).
- DIRR GEORGES: Beitrag zur Kinetik der Ammonoxydation von 4-Picolin (A. Guyer *).
- FELIX PETER: Reaktionskinetische Untersuchungen der heterogenen Gasphasenoxydation von *p*-Xylol (J.R. Bourne *).
- GOELDI PAUL: Über die Stereokontrolle bei der radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat (P. Pino *).
- JAECKLIN ALEXANDER PETER: Beitrag zum Verlauf der Ringöffnung der σ -Komplexe von 2-Naphthol-1-sulfonsäure mit Diazoniumsalzen (H. Zollinger *).
- KAMMER ULRICH WERNER: Synthese und Polymerisation einiger Seifen des Methacryl-Typs (P. Pino *).
- KAUFMANN MAX RICHARD: Beitrag zur Charakterisierung der dynamischen Adsorption als verfahrenstechnische Grundoperation (A. Guyer *).
- KLEIN CHRISTOPH JÜRGE: Zur Polymerisation von 2-Vinylpyridin (P. Pino *).
- KNECHT MAX RUDOLF: Über die Flexibilität aliphatischer Polyester (P. Pino *).
- KRUMMENACHER BRUNO: Polymerisation von 4-Phenyl-1,3-dioxolan (P. Pino *).
- LAESSER HANS-RUDOLF: Über die Assoziation von β -D-n-Octylglucosid und Nonylphenol (polyäthylenglykol) äthern (H. Zollinger *).
- MAAG HUBERT: Beitrag zur Kinetik der katalysierten Flüssigphasenoxydation von Toluol (A. Guyer *).
- MARKWALDER HEINZ JÜRGE: Zur Kenntnis der katalytischen Nitrilherstellung aus aromatischen Kohlenwasserstoffen (H. Hopff *).
- OTT ROLAND: Entwicklung eines Modells zur allgemeinen Beschreibung von Diffusions-Adsorptions-Reaktions-Systemen (H. Zollinger *).
- PATAK HEINRICH N.: Statistische Untersuchungen von Schütttschichten und Simulation der darin auftretenden Dispersion (F. Weinberg *).
- ROHRER PAUL CHRISTIAN: Über die Assoziation von niedermolekularem Poly- γ -benzyl-L-glutamat (P. Pino *).
- SCHMID PETER: Beitrag zur Kenntnis des Mechanismus der nukleophilen aromatischen Substitutionsreaktionen (P. Pino *).

- STAHEL FRANKLIN HERBERT: Untersuchung der Rauigkeit von elektrolytisch abgeschiedenem Kupfer durch Bestimmung des Oberflächenprofils und Messung der Impedanz (N. Ibl *).
- STEINER HEINRICH R.: Beitrag zur Kenntnis des Mechanismus der trockenen Entschwefelung von Abgasen durch aktiven Halbkoks (A. Guyer *).
- VOGT PETER: Assoziation von Poly(vinylacetat-co-vinylalkohol) und Poly(methylmethacrylat-co-äthylenglykomethacrylat) (P. Pino *).
- WEBER MAX ERICH: Über die elektrolytische Herstellung von Palladiumpulvern bei natürlicher Konvention und ihre katalytischen Eigenschaften (N. Ibl *).

Laboratorium für Biochemie

- KAUFMANN FRANZ: Untersuchungen über Stoffwechsel und Funktion von Vitamin K in Gewebekulturen (C. Martius *).

Institut für Molekularbiologie und Biophysik

- DONZEL BERNARD: Untersuchung der bevorzugten Konformationen einiger tryptophanhaltiger Cyclo-Dipeptide in Lösung (R. Schwyzer *).
- LUDESCHER URS: Synthese und Konformation von (2,7-Cystin)-Gramicidin S (R. Schwyzer *).
- SCHILLER PETER WILHELM: N⁶-Dansyllysyl²¹-adrenocorticotropin-(1-24)-tetrakosipeptid: Synthese und Untersuchungen anhand der Fluoreszenz-Depolarisation und der intramolekularen Resonanz-Energieübertragung (R. Schwyzer *).

Pharmazeutisches Institut

- BATTELLI-BRESSANIN MARIA-PAOLA: Synthese und pharmakologische Wirkung einiger 2- bzw. 3- substituierter *s*-Triazol[4,3-*a*]-pyridine (J. Büchi *).
- KESTERMANN HEINRICH: Synthese, physikalisch-chemische Eigenschaften, chemische Reaktivität und lokalanästhetische Wirkung einiger 4-Alkylbenzoesäure-diäthylamino-äthylester-hydrochloride (J. Büchi *).
- KOLLER ROBERT: Zusammenhänge zwischen der chemischen Konstitution, den physikalisch-chemischen Eigenschaften, der chemischen Reaktivität und der Wirkung einiger Stellungsisomere Lokalanästhetica (J. Büchi *).
- REINHARD URS: Über die Wechselwirkungen von lokalanästhetisch wirksamen Cinchocain-Homologen mit Phospholipiden (J. Büchi *).

Agrikulturchemisches Institut

- BURI RUDOLF CASPER: Über das Vorkommen von Nukleotiden in Kartoffeln und ihre Bedeutung für den Flavor (J. Solms *).
- DÜRR PETER: Beeinflussung der Kocheigenschaften von Teigwaren und deren Anreicherung mit Milchproteinen (H. Neukom *).
- ESCHER FELIX: Untersuchungen über die Herstellung und Eigenschaften von walzengetrockneten Apfelflocken (H. Neukom *).

Institut für Tierernährung

- VOGTMANN HARTMUT: Der Einfluß von Art und Menge des Futterfettes auf die Verwertung von Canthaxanthin sowie der Vitamine A und E durch die Legehenne (A. Prabucki *).

Photographisches Institut

- KARRER JOSEF: Das Einsetzen der chemischen Entwicklung in einer flüssigen photographischen Emulsion (W.F. Berg *).
- SEIDEL KLAUS: Tonreproduktion im Rasterprozeß (W.F. Berg *).

Praxis Technik Industrie

Aus dem sehr weitschichtigen Gebiet der

Kunststoffe

vermögen die Beiträge des vorliegenden Heftes nur Weniges herauszupflücken. Die Betrachtungen der Literatur gehen heute mehr auf die Untersuchungen der Hochpolymeren und auf der andern Seite auf die Applikation hinaus. Dieser Tendenz haben wir uns angeschlossen. Wir sind dankbar, dafür Mitarbeiter einer der bedeutendsten Produktionsfirmen der Schweiz für Kunststoffe gefunden zu haben.

Der Teil «Praxis Technik Industrie» der Juninummer der *Chimia* (6/72) wird einige Schlaglichter auf kommerzielle und technische Belange des Farben- und Lackgebietes werfen.

Die Bestimmung der thermo-mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen mit Hilfe eines neuen Torsionsschwingungsprüfgeräts

Von K. Moser und B. Höchli *

Bei der Entwicklung von neuen Werkstoffen ist man bestrebt, einen genauen Einblick in den innern Aufbau der Materie zu erhalten und die Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften aufzudecken. Neben der rein präparativen Produkteentwicklung werden in vermehrtem Maße präzise, aussagekräftige Analysen- und Prüfmethoden zur Charakterisierung und schnellen Beurteilung der neu entwickelten und fabrizierten Stoffe benötigt. Für die Charakterisierung von Kunststoffen genügt es oft nicht mehr, sogenannte Einpunktmessungen bei genau definierten, standardisierten und normierten Prüfbedingungen durchzuführen, da dadurch die wichtige Zeit- und Temperaturabhängigkeit unberücksichtigt bleibt. Diese Tendenzen führen zu den zerstörungsfreien Prüfverfahren. Es wird damit möglich, unter praxisnahen Bedingungen an ein und derselben Probe Messungen unter Variation eines Parameters – z. B. der Temperatur – durchzuführen und damit grundsätzlich Aussagen über die Eigenschaften eines Werkstoffes als Ganzes (nicht nur für einen speziellen Prüfkörper oder Probenzustand) zu erhalten. Im Zuge der immer weiterführenden Rationalisierungen sind arbeitsintensive Prüfmethoden mit komplizierten Auswertungen und zeitraubenden Interpretationen bei der raschen Entwicklung von Kunststoffen hemmend. Das Bedürfnis nach schnellen vollautomatischen, physikalisch genau definierten Prüfmethoden ist dabei unverkennbar.

Prinzip der Torsionsschwingungsmethode

Für die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen über einen weiten Temperaturbereich benutzt man seit einiger Zeit mit gutem Erfolg die sogenannte Torsionsschwingungsmethode (DIN 53 445). In zahlreichen Veröffentlichungen über Messungen, Apparaturen und Anwendungen ist die praktische Bedeutung dieser modernen Methode für wissenschaftliche und anwendungstechnische Untersuchungen bereits eingehend aufgezeigt worden. Die Methode – erstmals von K. Schmieder und K. Wolf¹ angewendet – basiert auf der Bestimmung der Frequenz und der Dämpfung von freien Torsionsschwingungen im Bereiche zwischen 0,1 und 10 Hz unter genau definierten, in den internationalen Normen vorgeschriebenen Versuchsbe-

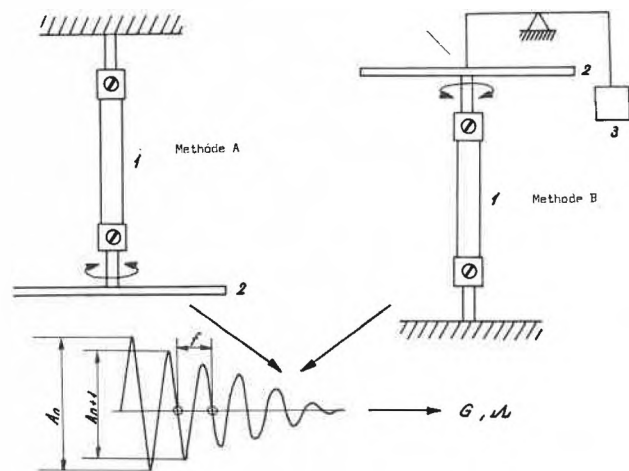


Abb. 1. Prinzip der Torsionsschwingungsmessung. Methoden A und B nach ISO R 537 (1 Kunststoffprobe, 2 Schwinggehung, 3 Gegengewicht)

dingungen². Die Kunststoffprobe (Dimensionen 10×50 mm, Dicke variabel zwischen 0,1 und 3 mm) wird in ein Schwinggehänge mit zwei Klemmen eingespannt. Je nach Aufbau des Torsionspendels ist die obere bzw. untere Klemme fest angeordnet – die andere Klemme kann um die Achse der Kunststoffprobe ausgelenkt werden (Abb. 1). Der Vorteil der Methode B gegenüber A liegt darin, daß die Masse der Scheibe und der gesamten Aufhängung mit Hilfe eines Gegengewichtes weitgehend kompensiert werden kann. Dadurch wird es möglich, auch weichere, nicht sehr formbeständige Stoffe zu messen. Die im folgenden beschriebene Apparatur arbeitet nach dem Meßprinzip B. An der beweglichen Klemme ist eine Scheibe mit genau definiertem Trägheitsmoment angebracht. Lenken wir nun diese Scheibe und die damit starr verbundene bewegliche Klemme mit der Kunststoffprobe um einen gewissen Winkel axial aus, erhalten wir nach Ausklinken des Auslenkungsmechanismus (mechanisch oder magnetisch) aufgrund der rückwirkenden Kräfte der Kunststoffprobe eine freie, sinusförmige, mehr oder weniger stark gedämpfte Torsionsschwingung. Aus der Eigenfrequenz können unter Berücksichtigung des Trägheitsmoments des Pendels und der Probenabmessungen die G-Moduln bzw. E-Moduln bestimmt werden. Zusätzlich wird auch die Schwingungsdämpfung (mechanischer Verlustfaktor) als wichtiges Maß für die Charakterisierung von Kunststoffen herangezogen.

* Dr. Kurt Moser und Beat Höchli
LONZA AG, Forschungslabor Fribourg
10-12, chemin du Musée
CH-1700 Fribourg

Apparative Entwicklung

Sehr erschwerend hat es sich bisher ausgewirkt, daß die Durchführung der Messungen und Auswertungen mit den handelsüblichen Apparaturen recht zeitraubend und arbeitsintensiv ist. Die hier im folgenden beschriebene Apparatur ist das Ergebnis von Bemühungen, den ganzen Meßablauf inklusive Auswertung und graphischer Darstellung zu automatisieren, was folgende Hauptvorteile bringt:

- Einsparung von Arbeitszeit und Arbeitskräften bei Forschungs-, Service- und Routineuntersuchungen
- Objektive und reproduzierbare Messung und Auswertung unter Eliminierung von subjektiven Fehlermöglichkeiten
- Universeller Einsatz durch entsprechende Wahl des Temperatur- und Meßprogramms bei einfacher Handhabung (Sicherung bei Fehlmanipulation)

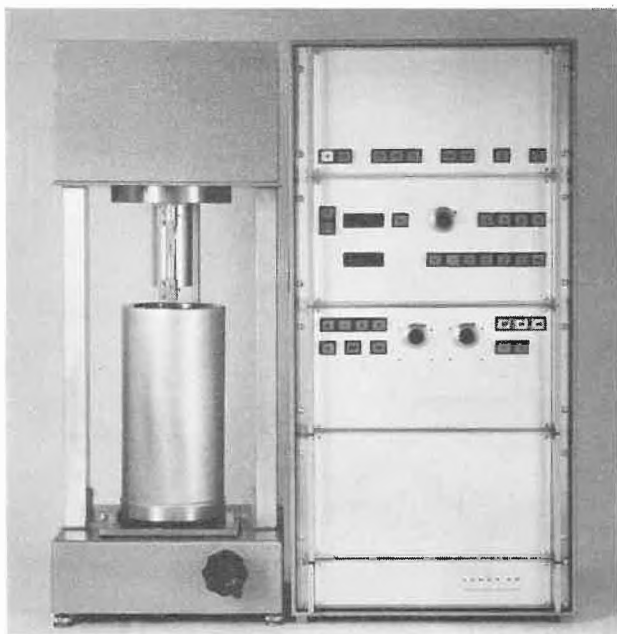


Abb. 2. Torsionsautomat LONZA

Die neue Apparatur (Abb. 2) besteht im wesentlichen aus dem Torsionspendel mit Temperaturkammer, automatischer Schwingungsanregung, Meßeinrichtung (linker Teil) und dem Steuerschrank (rechter Teil) mit den notwendigen Bedienungs- und Kontrollelementen für Automatik, Anzeige, Regelung und Auswertung. Für die Registrierung bzw. für die graphische Darstellung der Resultate (G-Moduln bzw. E-Moduln, Dämpfung, Dehnung, Zeit bzw. Temperatur) wird ein hier nicht abgebildeter handelsüblicher Koordinatenschreiber verwendet. Die Anregung der freien Torsionsschwingung erfolgt in einem bestimmten Zeitintervall automatisch durch eine magnetische Auslenkung. Die mechanische Schwingung wird mit speziellen lichtelektrischen Elementen in eine analoge, elektrische Schwingung mit gleicher Frequenz und Dämpfung umgewandelt. Der beweglich angeordnete, lichtelektrische Schwingungsdetektor wird mit Hilfe einer empfindlichen Nachlaufsteuerung automatisch nachjustiert, um Messungenauigkeiten – durch Verwindung und Verdrehung der Kunststoffprobe während der Messung verursacht – zu vermeiden. Aus der elektrischen Schwingung wird über einige elektrische Zwischenstufen (Impulsformer, Komparator, Logik usw.) die Schwingzeit und je zwei positive und zwei negative, aufeinanderfolgende Amplituden bei einer genau definierten Auslenkung mit vier Spitzenwertspeichern (Maxima, Minima) erfaßt. Die

zweckmäßige Konstruktion der Lagerung in der Rotations- wie auch in der Vertikalrichtung gewährleistet sehr kleine mechanische Widerstände, was besonders bei weichen Proben wichtig ist. Die Zugbelastung kann mit Hilfe entsprechender Gegengewichte (Methode B, Abb. 1) je nach Problemstellung und Natur der Meßprobe angepaßt werden. Die Dehnung der Probe in vertikaler Richtung kann automatisch als zusätzliche Information gemessen und registriert werden. Ein gleichmäßiges Temperieren bzw. Kühlen wird durch eine präzise Steuerung mit wählbaren Temperaturprogrammen erreicht (Temperaturgradienten 0,5, 1,0 und 2,0 °C/min, Starttemperatur wählbar zwischen –150 und +300 °C, Zeitstandsversuche bei einer beliebigen Temperatur). Die Automatik koordiniert den ganzen Meßablauf (Schwingungsanregung, Messung, Auswertung, zeitlich gestaffeltes Ausdrucken der Resultate, Nachjustieren der Schwingungsdetektoren). Die Berechnungen der G-Moduln³ bzw. der Dämpfung (mechanischer Verlustfaktor) erfolgt über einen speziell für diesen Zweck konstruierten Analogrechner nach den folgenden

Berechnungsgrundlagen

Nach der Ableitung von Illers³ kann für die Berechnung des G-Moduls folgende Grundformel benutzt werden:

$$(1) \quad G = \frac{3I \cdot 4\pi^2}{b h^3 (1 - 0,63 h/b)} \cdot J \left\{ f_k^2 \left(1 + \frac{A_k^2}{4\pi^2} \right) - f_G^2 \left(1 + \frac{A_G^2}{4\pi^2} \right) \right\}$$

G	Schubmodul in dyn/cm ² (1 dyn/cm ² = 1,02 · 10 ⁻⁴ kp/cm ²)
J	Massenträgheitsmoment des Schwingkörpers in gcm ²
f_k	Frequenz der Schwingungen in sec ⁻¹ (Gehänge und Kunststoffprobe)
f_G	Frequenz der Schwingungen in sec ⁻¹ (Gehänge ohne Kunststoffprobe)
b	Breite der Probe in cm
h	Dicke der Probe in cm
l	Länge der Probe in cm (zwischen den Klemmen)
A	Schwingungsdämpfung für Gehänge mit bzw. ohne Kunststoffprobe

Die Dämpfung des Pendels ohne Kunststoffprobe A_G ist normalerweise sehr klein, und der Faktor $1 + \frac{A_G^2}{4\pi^2}$ kann demnach vernachlässigt werden. Ebenso kann man für $A_k < 1,5$ (Pendel mit Kunststoffprobe) den analogen Faktor weglassen. Bei Standardisierung der Probendimensionen ($b = 1$ cm, $l = 5$ cm) ergibt sich als Grundlage für unsern Analogrechner die folgende, vereinfachte Formel:

$$(2) \quad G = \frac{592 \cdot J}{h^3 (1 - 0,63 h)} (f_k^2 - f_G^2)$$

J , h und f_G werden zu Beginn der Messung am Analogrechner eingestellt und die Frequenz f_k laufend als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen. In vielen Arbeiten und auch teilweise in den internationalen Normen² wird bei der Berechnung des G-Moduls zusätzlich noch die Gravitation (Belastung der Probe durch Scheibe, Gehänge und Gegengewicht) berücksichtigt. Dieser umstrittene Faktor wird in unserer Rechnung aufgrund von theoretischen Betrachtungen und experimentellen Befunden nicht mehr einbezogen. Aus den G-Moduln können die E-Moduln nach Formel

$$(3) \quad E = 2G(1 + \mu)$$

berechnet werden. Die Poisson-Zahl μ variiert normalerweise für Kunststoffe zwischen 0,30 (für harte Stoffe, kurze Belastungszeiten und niedrige Temperaturen) und 0,45 (für weiche Stoffe, längere Belastungszeiten und höhere Temperaturen).

Die Schwingungsdämpfung wird nach folgender Formel berechnet:

$$(4) \quad \Delta = \ln \frac{A_n}{A_{n+1}}$$

(A_n und A_{n+1} = zwei aufeinanderfolgende Amplituden).

Für Dämpfungen $\Delta < 1,5$ gilt für den mechanischen Verlustfaktor:

$$(5) \quad \operatorname{tg} \delta = \frac{\Delta}{\pi}$$

Zustands- und Übergangsbereiche

Die graphische Darstellung der G-Moduln bzw. der Schwingungsdämpfung (mechanischer Verlustfaktor) gegen die Temperatur ergibt eine gute Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften der Kunststoffe und ein direktes Bild über die Zustands- und Übergangsbereiche (Abb. 3). Unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g sind die Polymeren im «eingefrorenen Zustand» hart und spröde, brechen leicht und die Dehnung ist gering. Man spricht hier vom sogenannten energieelastischen (stahlelastischen) Zu-

stand. Die Energieelastizität beruht auf der reversiblen Änderung der Schwingungs- und Rotationszustände der Atome und Molekülteile. In diesem Bereich können sekundäre Übergänge (Nebendispersionen) – verursacht beispielsweise durch beweglich werdende Seitengruppen – auftreten. Diese Übergänge zeigen sich durch kleine Stufen in den Temperaturfunktionen der Schubmoduln und als Nebenmaxima der Schwingungsdämpfung. Diese äußerlich recht unscheinbaren Umwandlungen sind in neuerer Zeit sehr wichtige Indizien für die Beurteilung und Entwicklung von schlagfesten Polymeren (z. B. ^{7, 8}). Die verschiedenen Relaxationsprozesse (Neben- und Hauptdispersionen) werden in der Reihenfolge zur abnehmenden Temperatur als α -, β -, γ -, δ -Prozesse bezeichnet (α -Prozeß = Hauptdispersion, Glasübergang). Man nimmt an, daß bei der sogenannten Glasübergangstemperatur bereits etwa 20 Monomereinheiten beweglich sind. Auch hier beobachtet man ein charakteristisches Absinken des Schubmoduls und meistens sehr ausgeprägte Maxima der Schwingungsdämpfung. Der Übergang erstreckt sich über einen mehr oder weniger breiten Temperaturbereich. Die Glasübergangstemperatur ist für die quasi-statischen Messungen für sehr kleine Frequenzen definiert². Im allgemeinen ist die Temperatur der Hauptmaxima der mechanischen Verlustfaktoren höher als die mit statischen Methoden bestimmten Glasübergangstemperaturen.

Oberhalb der Glasübergangstemperatur tritt bei amorphen, vernetzten Polymeren die sogenannte Entropieelastizität (Gummielastizität) auf. Unvernetzte oder nur schwach vernetzte Polymere zeigen in diesem Bereich viskoses Fließen, das mehr oder weniger stark mit elastischem Verhalten gekoppelt sein kann (Viskoelastizität).

In Abb. 4 sind die Torsionsschwingungskurven je eines typischen Thermoplasten, Elastomeren, Thermoelasten und Duromeren schematisch dargestellt (nach DIN 7724). Die amorphen Thermoplaste oder Plastomere (z. B. Hart- oder Weich-PVC) zeigen unterhalb der Glasübergangstemperatur vorwiegend stahlelastisches Verhalten. Oberhalb von T_g beginnt nach einem mehr oder weniger breiten gummielastischen Zustand das viskose Fließen mit einem starken Abfall der Schubmoduln auf im Torsionsschwingungsversuch nicht mehr meßbare Werte. Die Elastomeren (z. B.

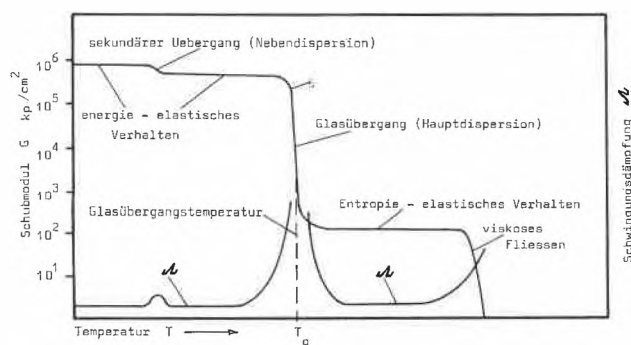


Abb. 3. Schematische Darstellung von Torsionsschwingungskurven von hochpolymeren, amorphen Werkstoffen (nach DIN 7724, Entwurf)

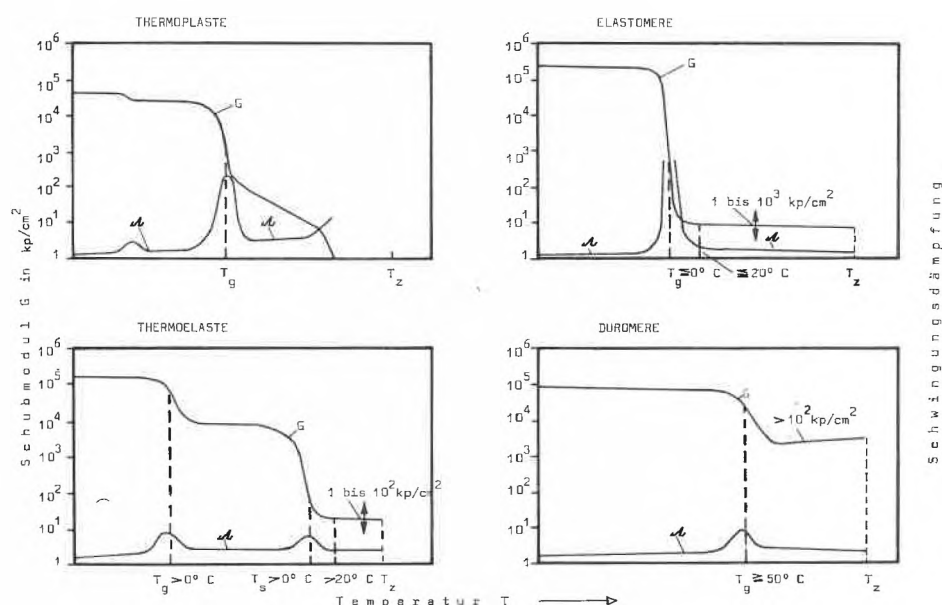


Abb. 4. Typische Torsionsschwingungskurven nach DIN 7724, Entwurf

schwach vernetzter Naturkautschuk) verhalten sich bei tiefen Temperaturen ebenfalls stahlelastisch und zeigen von 20 ° bzw. tieferen Temperaturen an Gummielastizität ohne viskoses Fließen. Die Thermoelaste (z. B. stark vernetzter Naturkautschuk) unterscheiden sich in diesem Punkt von den Elastomeren (Beginn des gummielastischen Zustands bei 20 ° oder höheren Temperaturen). Die Duromeren (z. B. gehärtete Epoxidharze) zeigen oberhalb 50 ° bei sehr begrenzter Deformierbarkeit ein elastisches Verhalten.

Den zahlreichen Publikationen der letzten Jahre folgend, wird die Torsionsschwingungsprüfmethode bei sehr verschiedenartigen Untersuchungen mit gutem Erfolg eingesetzt. Aus den zahlreichen Möglichkeiten seien hier einige wichtige

Anwendungen

kurz zusammengestellt:

1. Theoretische Untersuchungen über die Kettenbeweglichkeit bei verschiedenen Temperaturen, eventuell auch bei verschiedenen Frequenzen (Variation der Beanspruchungszeiten)
2. Untersuchungen über die Struktur und den molekularen Aufbau der Werkstoffe:
 - 2.1. Molekülaufbau (sterische Effekte, Hinweise auf Polarität, zwischenmolekulare Kräfte, Art und Länge von Seitengruppen, Zusammensetzung z. B. von Copolymeren)
 - 2.2. Untersuchungen über Einflüsse durch Vernetzung verschiedenster Art
 - 2.3. Indirekte Untersuchungen über den Einfluß der Kristallinität

3. Anwendungstechnische Untersuchungen:

- 3.1. Verhalten im Glas-, Erweichungs- und Schmelzbereich. Zusammenhänge zwischen Struktur und anwendungstechnischen Eigenschaften
- 3.2. Bestimmung von Kennwerten (G-Modul, E-Modul, Dämpfung) als Funktion der Temperatur
- 3.3. Untersuchung der Einflüsse von Fremdzusätzen (Weichmacher, Füllstoffe, Stabilisatoren, Emulgatoren usw.)
- 3.4. Untersuchungen über äußere und innere Weichmachung
- 3.5. Untersuchungen über Alterung, Temperaturbeständigkeit, Wärmeformbeständigkeit
- 3.6. Aushärtung von Duromeren
- 3.7. Kennzeichnung von Copolymeren und Pfropfcopolymeren
- 3.8. Untersuchungen von chemischen Reaktionen (z. B. oxidativer Abbau) oder von Polymerreaktion auf Trägermaterialien
- 3.9. Untersuchungen über die Vorgeschichte der Kunststoffe (z. B. Verarbeitungsbedingungen)

Die hier beschriebene Apparatur ist im Rahmen der Internationalen Kunststoffmesse K 71 in Düsseldorf ausgestellt worden.

Literatur

- 1 K. Schmieder und K. Wolf, *Kolloid-Z.* 127 (1952) 65 und 134 (1953) 149.
- 2 ISO R 537, DIN 53 445, DIN 53 520, ASTM D 2236-69.
- 3 K. H. Illers und E. Jenkel, *Kolloid-Z.* 160 (1958) 97.
- 4 DIN 7724.
- 5 U. Rueß, *Plaste u. Kautschuk* 17 (1970) 394 und 18 (1971) 199.
- 6 K. H. Illers, *Kolloid-Z.* 231 (1967) 622.
- 7 V. E. Malpass, *Appl. Polymer Symp.* 12 (1969) 267.
- 8 J. Zelinger, *J. Polymer Sci.* 16 (1969) 4259.

Methode zur Bestimmung von (Meth)acryl-Monomeren in Anwesenheit von Polymeren

Anlagerungsreaktion von Pyrrolidin an die Doppelbindung

Von M. Bachmann und R. Dagon *

Zusammenfassung

Im folgenden berichten wir über eine Methode, welche den Gesamtgehalt von monomeren Acryl- und Methacrylverbindungen anzugeben vermag. Sie beruht auf der Anlagerungsreaktion von Pyrrolidin an die Doppelbindung. Eine Besonderheit der Methode ist, daß sie in nicht-wässrigen Lösungsmitteln als auch in Anwesenheit von Polymeren durchführbar ist. Bei einer Reproduzierbarkeit von $\pm 2\%$ und einer Genauigkeit besser als 90 % eignet sich die Methode vor allem zur Bestimmung von Restmonomeren (z. B. bei Gehalten von 0,5 bis 3 %) in Polymerlösungen.

Résumé

On décrit une méthode de dosage de monomères acryliques et méthacryliques, par addition de pyrrolidine à la double liaison, dont l'une des particularités est d'être applicable en milieu non aqueux, également en présence de polymère. Avec une reproductibilité de $\pm 2\%$ et une exactitude meilleure que 90 %, elle s'adapte spécialement à la détermination de monomères résiduels (teneur comprise entre 0,5 et 3 % par exemple) dans des solutions de polymère.

Einleitung

Durch Polymerisation von Acryl- und/oder Methacrylverbindungen in organischen Lösungsmitteln, eventuell in Verbin-

dung mit anderen Monomeren, erhält man Lösungspolymerisate, die als Überzüge, Lacke, Klebstoffe usw. Anwendung finden.

Um bei einer solchen Polymerisation eine möglichst quantitative Umsetzung zu erhalten, müssen die Reaktionsbedingungen entsprechend gewählt werden, wie z. B. die

* Margrit Bachmann-Richli, dipl. chem. HTL, und Dr. Roland Dagon
LONZA AG, Forschungslabor Fribourg
10-12, chemin du Musée
CH-1700 Fribourg

Dauer der Polymerisation, die Temperatur, der Initiator, das oder die Lösungsmittel und die Dosiergeschwindigkeit der verschiedenen Komponenten.

Es ist wichtig, den prozentualen Anteil an Restmonomeren in der Polymerlösung zu kennen, um so auf gewisse Eigenschaften des Endproduktes schließen zu können. Der Restmonomergehalt kann ferner Auskunft darüber geben, ob die Polymerisation beendet ist.

An eine solche Restmonomer-Bestimmung müssen wir folgende Anforderungen stellen:

- Es muß in organischen Lösungsmitteln gearbeitet werden können.
- Die Methode muß unter günstigen Bedingungen schnell durchführbar sein.
- Es soll möglichst in einer einfachen Apparatur gearbeitet werden können.

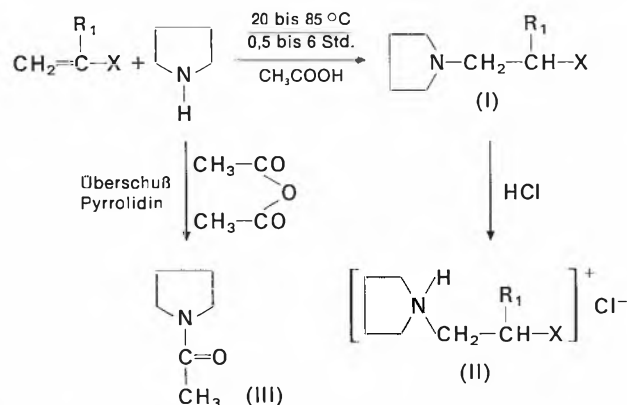
Die in der Literatur ^{1, 2, 3, 4, 5} beschriebenen Methoden werden vor allem in wässrigem Medium durchgeführt. Daher mußte vorerst nach einer Methode gesucht werden, die sich auf organische Lösungsmittel adaptieren ließ. Dazu schien uns die Morpholin-Methode ^{1, 2, 3, 4} als geeignet. Es zeigte sich jedoch, daß diese Methode für Methacrylverbindungen unter den neu gewählten Bedingungen unzweckmäßig ist. Erst mit der von uns entwickelten Pyrrolidin-Methode konnten außer Acrylaten auch Methacrylate erfaßt werden.

Mit der Pyrrolidin-Methode wie auch der Morpholin-Methode werden nur die Doppelbindungen erfaßt, d. h. bei Homopolymeren läßt sich der genaue Restmonomergehalt errechnen, bei Copolymeren kann nur eine zuverlässige Aussage über die Anzahl Doppelbindungen gemacht werden. Um jedoch bei Copolymeren trotzdem gewisse Anhaltspunkte über den Restmonomergehalt machen zu können, ist es möglich, ein aus der Reaktionskinetik oder, sofern diese nicht bekannt ist, aus den eingesetzten Comonomermengen errechnetes «mittleres» Molekulargewicht zu verwenden.

Wir beschäftigen uns damit, die Morpholin- und Pyrrolidin-Methode so zu modifizieren, daß diese beiden Methoden kombiniert eine direkte getrennte Aussage über den Gehalt an Acryl- und Methacrylverbindungen liefern.

Reaktionsablauf

Das Pyrrolidin addiert sich an die Kohlenstoffdoppelbindung der ungesättigten Verbindung unter Bildung des ent-



$\text{R}_1 = -\text{H}; -\text{CH}_3$
 $\text{R}_2 = -\text{H}; -\text{alkyl}; -2\text{-hydroxyalkyl}$
 $\text{R}_3 = -\text{H}; -\text{C}(\text{CH}_3)_3$
 $\text{X} = \text{COOR}_2; -\text{CONHR}_2; -\text{CN}$

sprechenden tertiären Amins (I)*. Dieses tertiäre Amin wird durch Salzsäure protoniert, wobei das quaternäre Amin (II) entsteht. Im Überschuß vorhandenes Pyrrolidin wird mit Essigsäureanhydrid zu N-Acetylpyrrolidin (III) umgesetzt.

Experimentelles

Arbeitsvorschrift zur Restmonomer-Bestimmung mit Pyrrolidin

Reagenzien:

- Pyrrolidin pract. Fluka AG, Buchs
- Eisessig p. a.
- Essigsäureanhydrid p. a.
- Methanolische Salzsäure 1-n (hergestellt aus Fixanal)

Geräte:

- 300-ml-Dreihalsrundkolben mit Sovirel-Drehverschluß
- Potentiograph Metrohm E 436
- Titrierstand Metrohm E 436 D (10-ml-Bürette)
- Kombinierte Glaselektrode (Ag/AgCl), Metrohm EA 121 UX

In einen Dreihalskolben werden etwa 50 g Polymerlösung genau eingewogen. Die Lösung soll maximal 7 mVal C=C-Doppelbindungen enthalten, konzentriertere Lösungen können mit dem zur Polymerisation verwendeten Lösungsmittel auf diese Verdünnung gebracht werden. Zu dieser Lösung werden 30 ml Pyrrolidin gegeben. Unter ständigem Rühren (Magnetrührer) und Rückflusssieren werden 5 ml Eisessig zugetropft (heftige Reaktion). Danach läßt man üblicherweise während 30 Minuten bei 20 °C, bei N-tert.-butyl-acrylsäureamid während 2 Stunden bei 85 °C und bei Methacrylsäure während 6 Stunden bei 85 °C reagieren.

Nun wird die Lösung, unter Köhlen des Rundkolbens mit kaltem Wasser, tropfenweise mit 60 ml Essigsäureanhydrid versetzt (heftige Reaktion). Danach läßt man auf Zimmertemperatur abkühlen und titriert die Lösung mit 1-n methanolischer Salzsäure potentiometrisch. Dabei entspricht ein Äquivalent Salzsäure einem Äquivalent Monomeren (einer Doppelbindung).

Zu jeder Restmonomer-Bestimmung werden zwei Blindproben gemacht. Die eine Blindprobe (b) enthält anstelle der ungesättigten Verbindung 25 ml des in der Probe verwendeten Lösungsmittels. Der andere Blindwert (d) wird ohne Pyrrolidin angesetzt.

	Polymer- lösung (g)	Lösungs- mittel (ml)	Pyrro- lidin (ml)	Eisessig (ml)	Essig- säure- anhydrid (ml)
Probe	50	—	30	5	60
Blind- wert b	—	25	30	5	60
Blind- wert d	50	—	—	5	60

* Diese nukleophile Addition einer Stickstoffbase an die aktivierte Doppelbindung erfolgt gemäß einer formal analogen Michael-Addition. Da diese Addition reversibler Natur ist, üben induktive und mesomere Effekte sowie die sterische Hinderung, sowohl in bezug auf die Stickstoffbase als auch der ungesättigten Verbindung, einen großen Einfluß auf die Lage des Gleichgewichtes aus. Damit läßt sich der Unterschied zwischen der Morpholin- und der Pyrrolidin-Methode plausibel erklären.

Berechnung

1. Für Homopolymere

$$\text{g Restmonomer (ungesättigte Verbindung)/100 g Polymerlösung} = \frac{(X-Y-Z) \cdot f \cdot Q}{\text{Einwaage Probe} \times 10}$$

X	ml 1-n Salzsäure der Probe
Y	ml 1-n Salzsäure für Blindwert b
Z	ml 1-n Salzsäure für Blindwert d $\times$ Einwaage der Probe Einwaage der Probe des Blindwertes d
Q	Äquivalentgewicht der ungesättigten Verbindung
f	Faktor der Salzsäurelösung

2. Für Copolymere

Weil die Bestimmungsmethode nur die Anzahl Doppelbindungen berücksichtigt, kann bei Copolymeren für den prozentualen Anteil an gesamten Restmonomeren nur ein Näherungswert berechnet werden. Dies kann auf verschiedene Arten erfolgen:

a) indem man ein Molekulargewicht ($M_{abc} \dots$) errechnet, das im Mol-Verhältnis der verschiedenen für die Copolymerisation eingesetzten Monomermengen steht und dies in obiger Grundgleichung in Q berücksichtigt, *Beispiel:*

$$M_{abc} \dots = \frac{E}{\frac{A}{M_a} + \frac{B}{M_b} + \frac{C}{M_c} + \dots}$$

E	Einwaage an eingesetzten Monomeren A B C ... (g) für die Polymerisation
A, B, C ...	Einwaage Monomer A, B, C ... (g)
$M_a, M_b, M_c \dots$	Molekulargewicht Monomer A, B, C ... (g/Mol)
$M_{abc} \dots$	«mittleres» Molekulargewicht der Mischung A B C ... (Näherungswert)

b) indem man die Copolymerisationsparameter der verschiedenen Comonomeren kennt und dadurch das ungefähre Verhältnis der Restmonomeren errechnen kann.

Ergebnisse

Die Methode wurde vorerst mit Monomeren in Abwesenheit von Polymeren ausgearbeitet. Danach wurde die Methode mit verschiedenen Acryl- und Methacrylverbindungen (handelsübliche Qualität), im Modellversuch unter Zusatz von Polyacrylsäurebutylester getestet. Die ungefähr 50-prozentige Polymerlösung wurde durch Polymerisation von Acrylsäure-*n*-butylester in Leichtbenzin/Toluol erhalten.

Unter Berücksichtigung des Restmonomergehaltes der Polymerlösung wurden nachstehende Monomere untersucht und folgende Resultate erhalten (s. Tabelle, nächste Spalte).

Es ist von Vorteil, die Titration potentiometrisch durchzuführen. Die getesteten Indikatoren und Indikatorgemische zeigen den Endpunkt sehr ungenau an, was teilweise auf die Eigenfarbe des Reaktionsgemisches zurückzuführen ist. Thymolblau (0,2 % in Methanol) vermag den Umschlagspunkt als einziger Indikator einigermaßen genau anzuzeigen, wobei der Farbumschlag von Orangebraun nach Rotbraun verläuft, was insofern ungünstig ist, weil das Reaktionsgemisch nach Reagenzienzugabe öfters stark braun gefärbt ist. Der Farbwechsel ist zudem in diesem Medium sehr schleppend. Potentiometrische Versuche mit Perchlorsäure (0,1-n) in Methanol als Titrationsmittel ergaben trotz Variieren des Elektrodensystems keine auswertbaren Kurven.

Monomer	Konzentration % a)	n b)	% c)	s d)
Acrylsäure	0,7–1,7	8	97,7	0,8
Acrylsäureamid	0,6–1,1	4	99,6	0,6
N-tert.-butylacrylsäureamid	2,1–2,4	3	105,2	1,7
Acrylsäurenitril	0,5–1,0	8	99,6	0,5
Acrylsäure-methylester	0,5–1,5	6	99,5	1,5
Acrylsäure- <i>n</i> -butylester	0,6–1,3	6	97,8	2,1
Acrylsäure-2-äthylhexylester	0,9–2,6	8	103,2	0,7
Acrylsäure-2-hydroxypropylester	1,7–2,6	3	98,5	1,0
Methacrylsäure	0,8–1,9	6	99,3	1,2
Methacrylsäure-methylester	0,8–1,2	7	94,4	0,6
Methacrylsäure- <i>n</i> -butylester	0,8–1,7	7	109,6	2,2
Methacrylsäure-2-hydroxypropylester	1,9–3,0	4	98,2	1,4

- a) Konzentration Monomer/Polymerlösung in Gewichtsprozent
b) n = Anzahl Versuche
c) % = % gefunden, auf Sollwert bezogen
d) s = mittlerer Fehler des Mittelwertes

Diskussion

Die von uns entwickelte Pyrrolidin-Methode erfaßt die Doppelbindungen in Acryl- und Methacrylverbindungen. Mit einer Reproduzierbarkeit von $\pm 2\%$ eignet sie sich vor allem zur Bestimmung des Restmonomergehaltes von Polymerlösungen. Da der Restmonomergehalt üblicherweise für Endprodukte $< 3\%$ ist, wäre eine Genauigkeit bis zu 90 % bereits genügend, was mit unserer Methode in den meisten Fällen erfüllt ist.

Der Vorteil der Pyrrolidin-Methode besteht vor allem darin, daß diese Bestimmung meist in relativ kurzer Zeit und bei Zimmertemperatur durchgeführt werden kann. In wenigen Fällen ist es jedoch nötig, bei erhöhter Temperatur und eventuell einer längeren Reaktionszeit zu arbeiten, wie z. B. bei Methacrylsäure und N-tert.-butylacrylsäureamid. Dazu kommt, daß sich diese Methode in nichtwässrigem Medium anwenden läßt. Zudem ist es die einzige der von uns geprüften Methoden, bei der die Umsetzung auch mit Methacrylverbindungen praktisch quantitativ gelingt.

Ein Nachteil der Pyrrolidin-Methode besteht darin, daß nicht jedes Lösungsmittel für die Bestimmung vorteilhaft ist. U. a. eignen sich Alkohole nicht, weil die Gefahr einer stürmischen Acetylierungsreaktion besteht; bei chlorierten Kohlenwasserstoffen ist besondere Vorsicht am Platze (unkontrollierbare Reaktion möglich). Zudem kann die relativ heftige Reaktion zwischen Pyrrolidin und Eisessig bzw. Essigsäureanhydrid genannt werden.

Literatur

- B. Philipp, U. Bartels und H. Hoyme, *Faserforsch. u. Textiltech.* 12 (1961) 581.
- Firmenschrift der Union Carbide Chemicals Company: *Acrylate – Monomers*, F 40 252 (1962) 13.
- F. E. Critchfield, G. L. Funk und J. B. Johnson, *Anal. Chem.* 28 (1956) 76.
- István Gyenes, *Titrationen in nichtwässrigen Lösungsmitteln*, 1970 Verlag Enke, Stuttgart, 3. Auflage, S. 592.
- H. Rauch-Puntigam und T. Völker, *Acryl- und Methacrylverbindungen*, Verlag Springer, 1967.

Bedingungen zur Anwendung von weichgemachtem Polyvinylchlorid im Lebensmittelbereich

Von M. Th. Schuler *

Die Absichten des Gesetzgebers, Grundsätze zum gesundheitlichen Schutze des Konsumenten sowie zur Reinhaltung der Lebensmittel aufzustellen, gehen schon aus den vor der Kunststoffära vorhandenen Artikeln 8 und 9 der Eidgenössischen Lebensmittelverordnung (LMV) hervor.

Mit dem Aufkommen der Kunststoffe war eine Anpassung der Reinhaltungsgrundsätze an die neuen Verhältnisse notwendig. Daß gesundheitlich bedenkliche Substanzen, welche aus Kunststoffen in die Lebensmittel eindringen können, als verboten zu gelten haben, ist allseits unbestritten. Schwieriger zu definieren ist hingegen das Ausmaß einer Auswanderung von gesundheitlich unbedenklichen Stoffen, welche noch eben nicht als «Verunreinigung» eines Nahrungsmittels zu betrachten sind.

Die Kenntnis der gesetzlichen Bestimmungen ist Voraussetzung für die Anwendung von Weich-PVC im Lebensmittelsektor. Deshalb wird der Geltungsbereich der amtlichen Verordnungen nach dem umfassenden Artikel 450 der Eidgenössischen Lebensmittelverordnung (LMV) erörtert. Zur Zeit sind für das *Schweizerische Lebensmittelbuch* (LMB), Band 2, Kapitel 48, Prüfvorschriften und Beurteilungsgrundsätze sowie eine sogenannte positive Liste in Vorbereitung. Im Vorentwurf vom 14.6.1966 waren nachfolgend beschriebene Untersuchungsmethoden vorgeschlagen. Bei der Festlegung wurden zwei Substanzgruppen, einerseits die wasserlöslichen-, andererseits die fettlöslichen Zusatz-

stoffe unterschieden und drei Gesichtspunkte für die Höchstwerte der noch nicht unbedingt als «fremde Beimischung» anzusehenden Stoffe berücksichtigt:

1. Es darf sich bei den löslichen Anteilen einzig um gesundheitlich unbedenkliche Stoffe handeln.
2. Sie dürfen nur in kleinsten Mengen herauslösbar sein: im Maximum 3 mg/dm³ entsprechend 15 mg/kg Lebensmittel bei wasserlöslichen bzw. im Normalfall 10 mg/dm³ entsprechend 50 mg/kg Lebensmittel bei fett- oder öl-löslichen Substanzen.
3. Es ist nachzuweisen, daß sie technisch unvermeidbar sind.

Die beiden Anforderungen «kleinste Mengen» sowie «technische Unvermeidbarkeit» müssen also unabhängig voneinander erfüllt sein.

Da in der Schweiz gegenwärtig noch keine Positivlisten herausgekommen sind, hält sich das Eidgenössische Gesundheitsamt (EGA) für PVC bis auf weiteres, aufgrund der bekannten Prüfmethode und toxikologischen Beurteilungen, an die Empfehlungen der Kunststoffkommission des deutschen Bundesgesundheitsamtes (BGA) sowie an den Entwurf der niederländischen spezifischen Positivliste.



Abb. 1. Weich-PVC-Getränke- und Flachschräuche verschiedener Kaliber

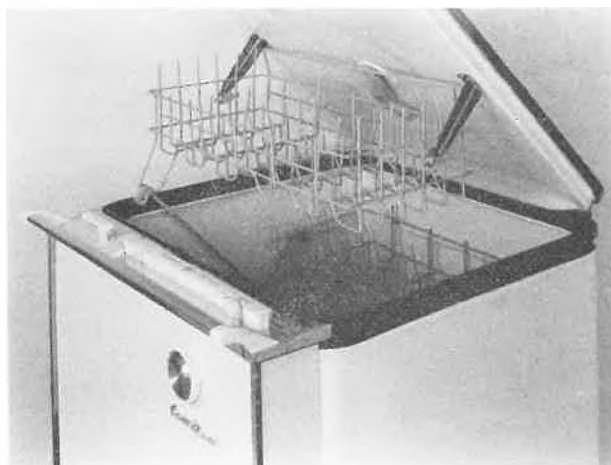


Abb. 2. Mit plastifiziertem PVC im Wirbelsinterverfahren umhüllte Drahtwaren als Einsätze in Wasch- und Spülmaschinen

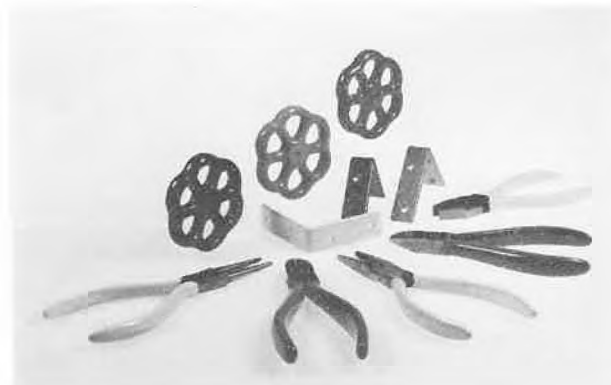


Abb. 3. Mit Halbhart-PVC im Wirbelsinterverfahren überzogene Griffe und Handräder

* Dr. M. Th. Schuler, Kunststoffdepartement, LONZA AG, CH-4002 Basel

Für Weich-PVC-Anwendungen im Lebensmittelbereich sind vom EGA die Gebiete

- Folien, Beschichtungen, Tuben
nach BGA-Empfehlung IB (21. Mitteilung, *B. Gesundh. Bl.* 11 [1968] 331)
- Fördergute
nach BGA-Empfehlung XXIX (21. Mitteilung, *B. Gesundh. Bl.* 7 [1964] 362)
- und Getränkeschläuche
nach BGA-Empfehlung XXIX (21. Mitteilung, *B. Gesundh. Bl.* 7 [1964] 406)

geprüft und übernommen, so daß nach diesen Vorschriften hergestellte Produkte auch in der Schweiz für die vorgesehenen Bedarfsgegenstände zugelassen werden, wenn sie den schweizerischen Prüfbedingungen des Lebensmittelbuches genügen.



Abb. 4. Im Rotations- und Spritzgußverfahren hergestellte Puppen aus weichgestelltem PVC

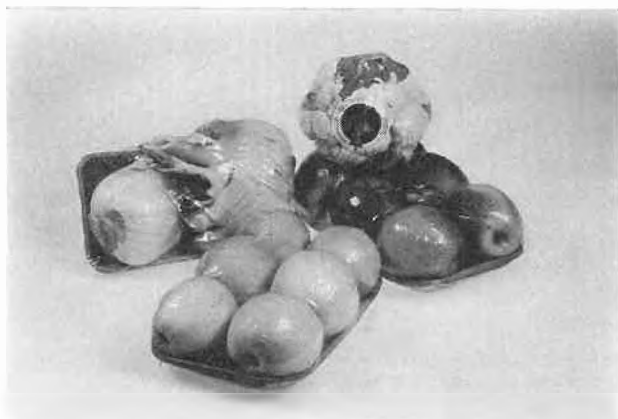


Abb. 5. Zur Fixierung auf Schale mit Weich-PVC-Folie eingeschrumpfte Früchte und umhülltes Gemüse

Tabelle 1. Ausgewählte Fälle der «Verunreinigung» von Lebensmitteln nach LMV, z. B. zur Konservierung

Lebensmittel	mg/kg Lebensmittel
1. Künstliche Farbstoffe	2 bis 50
2. Antioxidantien in Suppenpräparaten	20
3. Freie schweflige Säure in Wein	35
4. Schweflige Säure in Kunstthong	40
5. Antioxidantien in tierischen Speisefetten	200
6. Schweflige Säure in Eikonserven	500
7. Benzoe- oder Sorbinsäure in Fruchtsäften	1000

Tabelle 2. Nach LMV in Nahrungs- und Genußmitteln tolerierte Mengen an künstlichen oder natürlichen «Verunreinigungen» bzw. «unerwünschten Begleitstoffen»

Nahrungs- bzw. Genußmittel	mg/kg Nahrungsmittel
1. In Milch: DDT (<i>p</i> , <i>p</i> -Dichlor-Diphenyl-Trichloräthan)	0,005
2. In Trinkwasser: Chlor	0,05
3. In Trinkwasser: Fluor (kantonale verschieden)	bis 1
4. In Essig: Arsen, Blei	1
5. In Essig: Eisen	30
6. In Steinobstbrandwein: Blausäure	40
7. In Wodka: Methanol	40
8. In Feinsprit: Methanol	160
9. In Weinbrand: Methanol	400
10. In Kirsch: Methanol	360 bis 800

Zur Zeit ist das Gebiet «Milch- und Zitzenschläuche» nach BGA-Empfehlung XXVIII (40. Mitteilung, *B. Gesundh. Bl.* 10 [1967] 316) beim EGA in Überprüfung.

Bei denjenigen Weich-PVC-Fertigprodukten, welche in Kontakt mit Lebensmitteln bzw. dem Munde oder der Haut des Benützers – nach den gesetzlichen Vorschriften – in Frage kommen, muß der Anteil an PVC-Harz über 50 Gew.-% ausmachen. Da auch andere hochmolekulare, für Nahrungsmittel unlösliche Kunstharze, wie eine ganze Reihe von Vinylchlorid-Mischpolymerisaten und Elastomeren, den toxikologischen sowie physiologischen Anforderungen genügen, dürfen sie in einigen Weich-PVC-Artikeln, z. B. bei Verpackungsmaterialien, wie Folien, Beschichtungen und Tuben – zum Teil in beschränktem Ausmaß –, mitverwendet werden. Sie ermöglichen eine Elastifizierung, manchmal auch eine gewisse Plastifizierung außerhalb der eigentlichen Weichmachung.

Die Auswahl der Weichmacher ist, je nach Weich-PVC-Anwendung, wegen ihres oft niedermolekularen Aufbaus und aus Gründen des Eindringens in Lebensmittel sowie ihrer physiologischen Wirkungen so beschränkt, daß sie nicht allgemein, sondern nur für konkrete Fälle angegeben werden können.

Gewisse polymere Weichmacher, wie genau definierte Adipinsäurepolyester aus 1,3-Butandiol und 1,6-Hexandiol sowie aus 1,3- und 1,4-Butandiol-Gemischen, deren freie Hydroxylgruppen acetyliert wurden, sind dagegen als Folge ihres hochmolekularen Charakters und der damit verbundenen Unlöslichkeit für Weich-PVC-Artikel im Lebensmittel-sektor in beschränkter Menge überall anwendbar.

Die amtliche Limitierung läßt sich aus toxikologischen Daten (LD-50-Raten) einerseits für einige gebräuchliche Weichmacher und andererseits für diverse nachfolgend behandelte «non-toxic»-Stabilisatoren begründen, die ein besseres Verständnis für die beschränkte Auswahl zu geben vermögen.

Daß bei der großen Anzahl an verschiedenartigen, oft doch ziemlich giftigen oder gar carcinogenen Stabilisierungsmitteln, wie beispielsweise gewissen Blei- und Cadmiumsalzen oder Harnstoffderivaten, eine Beschränkung für den Lebensmittelbereich bei PVC auf die sogenannten «non-toxic»-Stabilisatoren notwendig war, ist verständlich und bekannt. Als Folge von Auswanderungstendenzen sind nun die Stabilisierungsmöglichkeiten für lebensmitteltaugliche Weich-PVC-Anwendungen noch weiter eingeeengt worden und auch da nur noch für spezielle Produktgruppen umfassend anzugeben. Allgemein, aber in beschränkten Mengen anwendbar bleiben einzig Calcium-, Magnesium- und

Tabelle 3. Vorschlag der Schweizerischen Lebensmittelbuch-Kommission zur Gruppeneinteilung der Lebensmittel und Testuntersuchungen an Kunststoffen

Lebensmittelgruppen	Gruppentest					
	1 organo- leptische Prüfun- gen	2 Wasser- löslich- keit	3 Wässrig «ange- paßt» (sauer, alko- holisch, alkalisch)	4 Fett- löslich- keit	5 flüchtige Sub- stanzen	6 Spezial- teste
A Lebensmittel von trockener Beschaffenheit						
A 1 Fette Eigenschaften (Papiertest positiv)	+	—	—	+	+	—
A 2 Adsorbierende Eigenschaften (Brot, Mehl)	+	+	—	+	+	—
A 3 Übrige trockene Lebensmittel	+	+	—	—	—	—
B Wässrige Lebensmittel oder solche mit feuchtem Charakter (ohne oder mit nicht mehr als 2 % Fettgehalt)						
B 1 Neutrale, ohne Alkohol (pH über 5)	+	+	—	—	+	—
B 2 Saure, ohne Alkohol (pH unter 5)	+	+	+	—	+	—
B 3 Alkoholische	+	—	+	—	+	—
C Wasser- und zugleich fetthaltige Lebensmittel (mit mehr als 2 % Fettgehalt)						
C 1	+	+	—	+	+	—
D Fette, Öle und fetthaltige, wasserfreie Lebensmittel						
D 1	+	—	—	+	+	—
E Lebensmittel mit höherem Gehalt an ätherischen Ölen						
E 1	—	—	—	—	—	+

+ = testen — = nicht testen

Für einzelne innerhalb einer Gruppe aufzuführende Lebensmittel kann eine Anpassung der Tests nötig sein. So werden z. B. der Lebensmittelgruppe E zugehörige Gewürze auch eine Migrationsprüfung des Kunststoffes mit destilliertem Wasser (Test 2) und eventuell im Säuregrad oder Alkoholgehalt angepaßtem Wasser (Test 3) erfordern.

Tabelle 4. Orale LD 50 für Ratten im Vergleich zur wahrscheinlichen letalen Dosis für Menschen

Grad der Toxizität	Einmalige LD 50 oral für Ratten		Wahrscheinliche letale Dosis für Menschen
1. Extrem toxisch	1 oder weniger	mg/kg	1 Körnchen, etwa 65 mg
2. Hochtoxisch	1 bis 50	mg/kg	1 Teelöffel, etwa 4 cm ³
3. Mäßig toxisch	50 bis 500	mg/kg	30 g
4. Schwach toxisch	500 bis 5 000	mg/kg	250 g
5. Praktisch nicht toxisch	5 000 bis 15 000	mg/kg	500 g
6. Relativ harmlos	15 000 oder mehr	mg/kg	über 500 g

Zinkstearat, insgesamt höchstens 2 % des Fertigproduktes, Zinkoctoat/Di-iso-octylphthalat-Mischungen 85/15 bis maximal 0,5 % sowie epoxydierte Soja- oder Ricinusöle mit einem Epoxidgehalt unter 8 % bis höchstens 3 Gew.-%. Die bei Hart-PVC bis zu 1,5 % zugelassenen speziellen Di-*n*-octylzinn- und -thio-zinn-Verbindungen sind in Weich-PVC für den Lebensmittelbereich wegen der Migrationsgefahr ausdrücklich verboten.

Bei den Gleitmitteln fällt in der Übersicht der drei zuvor genannten Produktgruppen, welche vom EGA bei Ausführung nach entsprechenden BGA-Empfehlungen anerkannt werden, sowie bei den vierten, sich erst in Untersuchung befindenden Fabrikaten auf, daß nur vier Gleitmittelsorten allgemein zugelassen sind, nämlich Organopolysiloxane mit Methyl- und/oder Phenylgruppen, sogenannte Siliconöle (Viskosität mindestens 97,3 cP/20 °C), bis höchstens 0,1 %, dann Ester der Montansäuren mit Äthandiol bzw. 1,3-Butandiol bis maximal 3 %, ferner Glycerinester natürlich vorkommender, gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren bis 3 %, und spezielle Polyäthylene (entsprechend BGA-Empfehlung III, 1. Mitteilung, *B. Gesundh. Bl.* 1 [1958] 235 bzw. Empfehlung III A, 3. Mitteilung,

B. Gesundh. Bl. 3 [1960] 235) bis maximal 1 %. Insgesamt sind in allen diesen Weich-PVC-Artikeln höchstens 3 % dieser Gleitmittel toleriert, jedoch vorläufig bei Verpackungsmaterialien und Fördergurten auch diejenigen für Hart-PVC (BGA-Empfehlung II B) zugelassen.

Im Falle der Fördergurten dürfen in der Ausführung II für den Transport von Lebensmitteln mit mehl- und griesartiger Beschaffenheit zur Verhinderung der elektrostatischen Aufladung auch gewisse Antistatika, wie Polyäthylenglykole und deren Äther mit Fettalkoholen (MG mindestens 400) sowie deren Laurinsäureester (MG mindestens 400), insgesamt bis zu 8 %, angewandt werden.

Abschließend sei noch auf Möglichkeiten zur Verbesserung der Flexibilität von PVC aufmerksam gemacht, die außerhalb der sogenannten «äußeren Weichmachung» durch eigentliche Weichmacher liegen. Steifigkeit und Härte von reinem PVC lassen sich auch durch Copolymerisation von Vinylchlorid mit polymerisierbaren Stoffen von schwächerer Dipolwirkung verringern, was man «innere Weichmachung» nennt. So ist z. B. ein Mischpolymerisat aus Acrylestern und Vinylchlorid flexibler als PVC selbst. Da innerlich weichgemachtes PVC keine flüchtigen oder

leicht extrahierbaren Substanzen enthält, ist keine Migration möglich. Nachteilig kann die meist etwas verminderte Chemikalienbeständigkeit, Thermostabilität und oft höhere Gasdurchlässigkeit sein. Von Vorteil ist oft die leichtere Gelierbarkeit.

Eine weitere Möglichkeit, die Flexibilität von PVC zu verbessern, bietet die sogenannte «Polyblend» Bildung. Bei ihr werden die Bindungskräfte durch die Herstellung eines physikalischen Gemisches aus PVC und PVC-verträglichen anderen Polymeren herabgesetzt. Dabei spielt die Homogenisierung, welche für optimale Ergebnisse bis in den molekularen Bereich gehen muß, eine ausschlaggebende Rolle.

Diese verschiedenen Arten der Flexibilitätsverbesserung aus äußerer und innerer Weichmachung sowie «Polyblend»-Bildung können miteinander kombiniert werden. Erst durch diese Kombinierbarkeit läßt sich der durch die amtlichen Vorschriften für Weich-PVC im Lebensmittelbereich gesteckte Rahmen voll ausschöpfen. Dieses spezielle Gebiet des weichgemachten PVCs im Lebensmittelbereich ist in der Broschüre *Weichgemachtes Polyvinylchlorid und Schweizerisches Lebensmittelbuch* für die gegenwärtige Lage umfassend beschrieben worden. Interessenten belieben die Schrift (19 Seiten, 11 Tabellen, 12 Bilder) beim Kunststoffdepartement der LONZA AG, CH-4002 Basel, anzufordern.

“Plastic” Material Senses Infrared Radiation

The National Bureau of Standards, Washington, experimentation with treated polymer samples has shown that fluorinated vinyls respond to infrared radiation. This sensitivity is obtained by subjecting sheets of material to thermal, mechanical, and electrical stress.

Pyroelectricity found in fluorinated vinyls

Recent experimentation at the National Bureau of Standards shows that a simple treatment can convert polyvinyl fluoride—into a sensitive detector of infrared radiation. Scientists produced polyvinyl fluoride having an electrical response to infrared radiation by subjecting it to repeated applications of pressure, heat, and dc voltage.¹ Their present work is directed to the use of treated film as the sensing material in detectors that can be made at a fraction of the cost of conventional crystal detectors. These sensors would be sensitive, rugged, easily made in large areas or in arrays covering large areas, would require no cooling in use, and may have a frequency response superior to other thermal detectors. Such characteristics would make them suitable for a variety of applications, including fire detectors and infrared image tubes.

Polymer transducers

The Bureau's electronic technology laboratories have been engaged in research on polymers treated to obtain piezoelectric properties, a characteristic previously known but not exploited.² The piezo characteristics are formed by rolling the material and then simultaneously applying a high dc voltage, pressure, and heat. These forming conditions were found to produce pyroelectric characteristics

as well, in some polymers. In the present work pressure, heat, and a dc voltage are applied to polarize the material and thereby create sensitivity to infrared radiation.

The NBS team processes polyvinyl fluoride by clamping a sheet of it between the plates of a hot (60 °C) press (800 N/m²) and subjecting it to an electrical field of 6×10^5 V/cm for approximately 1 hour. This process is repeated for three consecutive days.

Devices are formed by cutting out squares of approximately 2.5 cm and constructing a “sandwich” from two pieces. Tests of such a sensor, irradiated from a 500 K black body source, show its detectivity to be 4×10^5 cm Hz^{1/2}/W and its responsivity to be 0.1 V/W (both at 25 Hz), with a response time of the order of a few seconds. Subsequently, by improving the construction, polarizing technique, and electronics, large improvements in performance approaching that of conventional crystal pyrodetectors were achieved in polyvinyl fluoride and polyvinylidene fluoride as well.

Literature

- ¹ J. Cohen, S. Edelman and C. Vezzetti, Pyroelectric effect in polyvinylfluoride, *Nature Physic. Sci.* 233 (Sept. 6, 1971) 12.
- ² The piezoelectric effect in polymers / Rolled polyvinylchloride and polyvinylfluoride equal quartz, *Nat. Bur. Stand. (U. S.), Techn. News Bull.* 55 (1971) 10, 240–59.

Vereinfachtes Verfahren zum Metallisieren von Kunststoffen

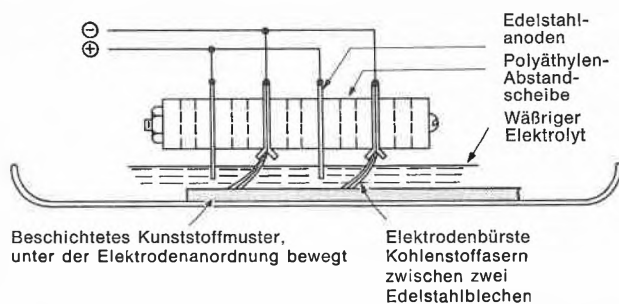
Auf der 162. Jahrestagung der Amerikanischen Chemikergesellschaft erläuterte Dr. John H. Lupinski ein von ihm entwickeltes Verfahren zum Metallisieren von Kunststoffen, das aus nur fünf Arbeitsschritten besteht, während damit vergleichbare Verfahren 15 bis 20 Arbeitsschritte erfordern. Außerdem ist sein Verfahren mit geringeren Unkosten verbunden und eignet sich auch für verschiedene Kunststofftypen, die bisher nicht zu metallisieren waren.

Obwohl das Metallisieren von Kunststoffen ein verhältnismäßig neuer Industriezweig ist, hat er allein in den Vereinigten Staaten bereits eine Jahresproduktion von 20 Millionen Pfund erreicht. Den überwiegenden Teil beansprucht die Autoindustrie. Außerdem sind Bootswerften, Hersteller von Angelködern, von Haushaltgeräten verschiedener Art

und von Armaturen Abnehmer metallisierter Kunststoffteile. Der Vorzug besteht darin, daß sie nur ein Fünftel bis ein Siebentel so viel wiegen wie ein gleiches Teil aus Zink und erheblich weniger als dieses kosten. Dennoch sind sie von gleicher Haltbarkeit, von erhöhter Beständigkeit gegen Korrosion und häufig von ansprechenderem Aussehen.

Während es mit anderen Verfahren nur möglich ist, drei Kunststofftypen in großen Stückzahlen zu metallisieren, kommen nach dem hier besprochenen Verfahren nicht weniger als acht in Frage, und zwar: Polyphenylenoxid, Polyphenyloxid, Polycarbonat, ABS, Polystyrol, Polysulfon, Phenole und Polymethylmethacrylat.

Kurz beschrieben geschieht das Metallisieren folgendermaßen: Da Polymerisate eine elektrisch nicht leitende



Schema: Vorbehandlungsverfahren zum Metallisieren von Kunststoffen von General Electric

Oberfläche haben, muß diese vor dem Metallisieren dafür vorbereitet werden. Zu diesem Zweck bestreicht man die Teile mit einer Lösung, die Indium-, Cadmium-, Zink- oder Bleioxide enthält. Nach dem Trocknen werden die Oxide in das betreffende Metall umgewandelt, so daß die Oberfläche eine gute elektrische Leitfähigkeit erlangt. Nach einem Waschvorgang kann das Metallisieren in üblicher Weise erfolgen. Da der Belag eine Art Legierung darstellt und etwas porös ist, haftet das Metall auf der Kunststoffoberfläche gut. Das Verfahren mag auch zur serienmäßigen Herstellung elektronischer Schaltungen in Frage kommen. Benutzungslizenzen dafür sind zu vergeben. Bi

Patentinhaber: General Electric Company, Technology Marketing Operation, P.O. Box 43, Schenectady (N. Y.) 12301 (USA)

Wirtschaft

Die Chemie-Importe der Schweiz betragen 1971 3,2 Milliarden Franken

Im Jahre 1971 führte die Schweiz chemische Produkte im Wert von 3241 Millionen Franken ein, und zwar sowohl in Form von Rohprodukten wie auch von Zwischenprodukten und Fertigprodukten, welche für den direkten Verkauf innerhalb unserer Grenzen bestimmt sind.

Wie wir in der letzten Rubrik gesehen haben (*Chimia* 26 [1972] Aprilheft), führte die Schweiz während derselben Zeitspanne chemische Produkte im Wert von 5072 Millionen aus.

Somit trug die chemische Industrie zur Verbesserung unserer Handelsbilanz bei, überstiegen ihre Exporte doch den Wert der Importe um 1169 Millionen Franken. In diesem Zusammenhang sei kurz in Erinnerung gerufen, daß sich das schweizerische Handelsbilanzdefizit im Jahre 1971 auf 6 Milliarden Franken belief.

Im Vergleich zum Jahr 1970, in dem die Zuwachsrate der Importe chemischer Produkte +19 % betrug, stiegen die Importe im letzten Jahr lediglich um 5,8 %. Der Anteil der Chemie an allen unseren Einfuhren beläuft sich auf 10,9 % von insgesamt 29 641 Millionen Franken.

Die folgende Tabelle zeigt, welchen Platz die chemische Industrie 1971 innerhalb der Gesamtimporte einnahm. Gleichzeitig beweist diese Tabelle, daß letztes Jahr in verschiedenen Wirtschaftszweigen die Importe aus dem Ausland stark zunahmen.

	Einfuhr in Fr. 1000.-	Schwankungen im Vergleich zu 1970 in %
Maschinen und Apparate	3 486 709	+ 10,4
Diverse Metalle	3 248 664	- 14,1
Chemische Erzeugnisse	3 241 273	+ 5,8
Diverse Fahrzeuge	3 035 857	+ 15,5
Textilien	2 589 257	+ 9,5
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	1 602 715	+ 0,5
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	808 596	+ 0,8
Optische, medizinische usw.		
Instrumente und Apparate	744 126	+ 13,3
Milch und Molkerei- erzeugnisse	231 060	+ 49,8
Uhren	195 023	+ 10,1
Übrige Warengruppen	10 458 322	+ 10,2
Total	29 641 602	+ 6,3

Europa ist nicht nur unser wichtigster Kunde (62,8 % der Chemie-Ausfuhren), es ist gleichzeitig auch unser wichtigster Rohstofflieferant, stammen doch 85,1 % unserer

Chemie-Einfuhren aus Europa. Die Importe aus dem amerikanischen Kontinent betragen 11,3 %, jene aus Asien 2,7 %. Die Lieferungen aus Afrika und Australien/Ozeanien sind minim, was den weiten Entfernungen und dem geringen Industrialisierungsgrad dieser Kontinente zuzuschreiben ist.

Die Bundesrepublik Deutschland bleibt weiterhin unser wichtigster Chemielieferant, da die Einfuhren aus Deutschland 1971 1140 Millionen betrugen. Somit übersteigt der Beitrag der Bundesrepublik die Hälfte aller EWG-Lieferungen (2181 Millionen), welche ihrerseits 67 % unserer Importe bilden. Zu erwähnen wäre in diesem Zusammenhang, daß unsere Handelsbilanz mit den Europäischen Gemeinschaften in bezug auf die Chemie defizitär war, da unsere Ausfuhren nur 1678 Millionen erreichten. Das entspricht einem Passivsaldo von 503 Millionen Franken.

Von den EFTA-Ländern ist England unser wichtigster Lieferant mit Verkäufen im Werte von 318 Millionen Franken. Dies entspricht einem Anteil von mehr als zwei Dritteln an allen EFTA-Importen, die ihrerseits 15 % der gesamten Chemie-Importe ausmachen. Auf diesem Sektor ist die Handelsbilanz zu unseren Gunsten aktiv, da die Ausfuhren in die EFTA-Länder die Einfuhren um 413 Millionen übersteigen.

Will man schließlich einen genaueren Einblick in die Importe während des Jahres 1971 erhalten, ist es interessant, den Anteil der 18 wichtigsten Lieferanten zu untersuchen, die sich in 96,7 % unserer Chemie-Importe teilen.

	Chemie-Importe in Fr. 1000.-	% unserer Gesamtimporte Chemie
BRD	1 140 358	35,2
Frankreich	463 361	14,3
USA	327 341	10,1
Großbritannien	318 851	9,8
Italien	247 726	7,6
Holland	210 095	6,5
Belgien/Luxemburg	119 921	3,7
Österreich	68 376	2,1
Japan	65 933	2,0
Dänemark	33 768	1,0
Schweden	29 387	0,9
Spanien	23 465	0,7
Ungarn	17 931	0,6
Tschechoslowakei	16 867	0,5
Guinea	16 820	0,5
Polen	15 176	0,5
Kanada	11 669	0,4
UdSSR	10 141	0,3

Zwei Kategorien von Produkten nahmen 1971 in bezug auf unsere Importe eine wichtige Stellung ein: jene des Zollkapitels 29 (organische chemische Erzeugnisse) und des Zollkapitels 39 (Kunststoffe, Celluloseäther und -ester). Zusammen bilden diese zwei Kategorien über die Hälfte unserer Einfuhren (53,5 %).

Die folgende Tabelle zeigt, wie groß der Anteil der verschiedenen Produktgruppen an den Gesamtimporten ist.

Im Zusammenhang mit diesen Betrachtungen über die Chemie-Exporte und -Importe ist es interessant, darauf hinzuweisen, daß sich in den letzten elf Jahren (also seit 1960) sowohl die Exporte wie auch die Importe verdreifacht haben. Letztere stiegen von 1027 Millionen auf 3241 Millionen Franken an. Dies beweist die Vitalität und die Durchsetzungskraft dieses Industriezweiges, dessen Bedeutung in unserer Wirtschaft ständig wächst.

	Zollkapitel	Chemie-Importe in Fr. 1000.-	% der Gesamtimporte Chemie
Organische chemische Erzeugnisse	29	1 142 223	35,2
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39	594 696	18,3
Anorganische chemische Erzeugnisse, anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	280 076	8,6
Gerb- und Farbstoffauszüge, Tannine und ihre Derivate, Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel, Kitte, Tinten	32	251 835	7,8
Diverse Chemikalien und Rohstoffe		245 587	7,6
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	226 627	7,0
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	182 583	5,6
Ätherische Öle und Resinoide, Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	115 593	3,6
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	87 254	2,7
Chemische Düngemittel	31	60 183	1,9
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	33 819	1,0
Chemische Erzeugnisse für photographische Zwecke	37	11 682	0,4
Pulver und Sprengstoffe, pyrotechnische Waren, Zündhölzer, Zündmetalllegierungen, leicht entzündliche Stoffe	36	9 115	0,3
Total		3 241 273	100,0 %

Infochemie

Mitteilungen aus Industrie und Handel

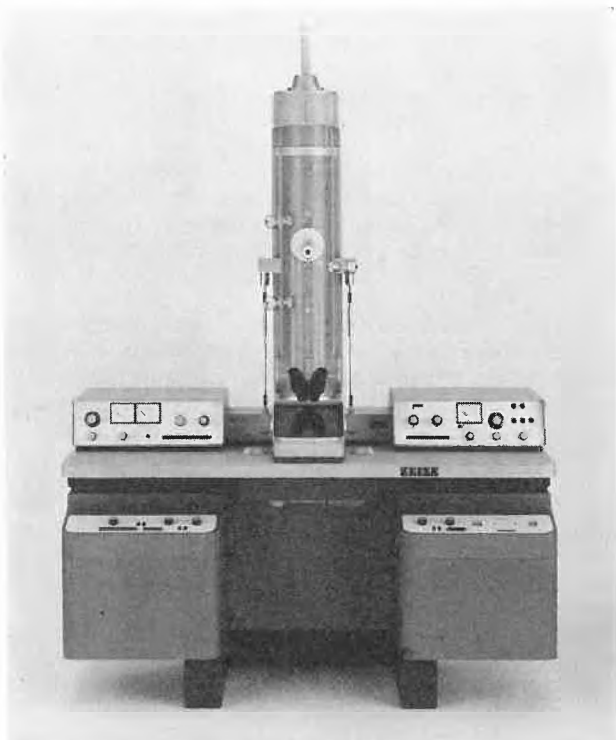
Ein neues 100-Kilovolt-Elektronenmikroskop

Das Auflösungsvermögen von Lichtmikroskopen reicht – durch Naturgesetze bedingt – bestenfalls dazu aus, Einzelheiten von der Größenordnung 0,3 μ m (0,3 Tausendstelmillimeter) zu beobachten. Die Elektronenmikroskopie hat diese Grenze gesprengt, und darauf beruht ihre Bedeutung für Virusforschung und Cytologie, für Metallphysik und andere Gebiete, in denen sich entscheidende Prozesse im Größenbereich einiger Atomdurchmesser abspielen.

Der Erfolg des seit 1962 von Carl Zeiss, Oberkochen, in etwa 600 Exemplaren weltweit ausgelieferten Elektronenmikroskopes EM 9 – inzwischen zum EM 9 S-2 weiterentwickelt – beruhte auf seiner richtungsweisenden Grundkonzeption. Es ist für höchste Zuverlässigkeit ausgelegt und aufgrund vieler automatischer Funktionen besonders einfach und schnell zu bedienen. Als Mittelklassegerät mit fester Strahlspannung ist es für ein breites Feld elektronenmikroskopischer Untersuchungen geeignet.

Für höhere Ansprüche bezüglich Auflösung und Vielseitigkeit hat Zeiss nunmehr das neue «EM 10» zur Produktionsreife entwickelt. Dieses Gerät stellt in der Klasse der Hochleistungs-Elektronenmikroskope einen Meilenstein dar, ähnlich wie das EM 9 in der Mittelklasse. Mit einer Auflö-

sung von besser als 5 Å (0,5 Millionstelmillimeter), mit einer zwischen 40 000 und 100 000 Volt variablen Strahlspannung und aufgrund zahlreicher Vorrichtungen zur Objektmanipulation ist es für alle elektronenmikroskopischen Untersuchungen im biologischen und nicht-biologischen Bereich geeignet. Da mit Hochleistungs-Elektronenmikroskopen das theoretische Auflösungsvermögen von 2 Å heute nahezu erreicht werden kann, ist hierin kaum noch ein wesentlicher Fortschritt zu erwarten. Das EM 10 unterscheidet sich nun von anderen Geräten durch konsequente Weiterverfolgung des durch das EM 9 vorgezeichneten Weges. Die 25 Vergrößerungsstufen von 100 $\times$ bis 200 000 $\times$ werden – ohne Polschuhwechsel – mit einem einzigen Bedienungsknopf eingestellt, wobei die genau reproduzierbaren Vergrößerungswerte im Blickfeld des Beobachters digital angezeigt werden. Die vollautomatische Photoeinrichtung umfaßt drei Kameras verschiedenen Formats, die durch einen Wahlschalter funktionsbereit gemacht werden; die gewünschte Schwärzung wird durch Potentiometer vorprogrammiert. Ein Tastendruck löst den vollständigen Photographievorgang aus; dabei wird jedes Negativ mit 5 Aufnahmedaten gekennzeichnet. Die Belichtungszeit wird automatisch gesteuert. Nach der Belichtung wird das Negativ selbsttätig transportiert, so daß Doppelbelichtungen



Elektronenmikroskop EM 10

verhindert werden. Die bereits bewährte Elektronenstrahljustierhilfe und eine besonders wirksame Scharfstellhilfe garantieren schnelles Arbeiten. Durch zahlreiche Sicherungen gegen Fehlbedienung sowie gegen Störungen der Strom- und Kühlwasserversorgung wird der Benutzer entlastet. Die Vakuumanlage einschließlich der Schleusen für Objektkammer und Kamerateil und der großen Vortrockenkammer für das Aufnahmestück arbeitet vollautomatisch. Aufgrund dieser und anderer konstruktiver Neuerungen ist das EM 10 als das am schnellsten arbeitende Elektronenmikroskop seiner Klasse anzusehen. Es zeichnet sich durch funktionelle und harmonische Gestaltung aus. – Das EM 10 kann mit einem Zeiss-Micro-Videomat ausgestattet werden, der es erlaubt, das Bild auf einen Fernsehschirm zu übertragen und geometrische Kenngrößen des Objekts automatisch zu messen und statistisch auszuwerten.

Niemand konnte die Leistungen heutiger Elektronenmikroskope ahnen, als Carl Zeiss vor 125 Jahren seine ersten Mikroskope baute. Um so erstaunlicher war der Weitblick Ernst Abbes, des späteren Gründers der Carl-Zeiss-Stiftung. Er hatte um 1871 die Auflösungsgrenze von Mikroskopen berechnet und schrieb 1878: «Vielleicht, daß es in der Zukunft dem menschlichen Geist gelingt, sich noch Prozesse und Kräfte dienstbar zu machen, welche auf ganz anderen Wegen die Schranken überschreiten lassen, welche uns jetzt als unübersteiglich erscheinen müssen. Das ist auch mein Gedanke. Nur glaube ich, daß diejenigen Werkzeuge, welche dereinst vielleicht unsere Sinne in der Erforschung der letzten Elemente der Körperwelt wirksamer als die heutigen Mikroskope unterstützen, mit diesen kaum etwas anderes als den Namen gemeinsam haben werden.»

Abbes Vision wurde erst Wirklichkeit, als erkannt wurde, daß sich Elektronenstrahlen durch elektromagnetische und elektrostatische Linsen ähnlich bündeln lassen wie Lichtstrahlen durch Glaslinsen. Elektronenstrahlen können als Materiewellen beschrieben werden und besitzen, nachdem die Elektronen eine Beschleunigungsspannung von beispielsweise 100 kV durchlaufen haben, eine 100 000 mal

kleinere Wellenlänge als das kurzwelligste sichtbare Licht. Darauf beruht das überlegene Auflösungsvermögen von Elektronenmikroskopen.

Carl Zeiss, D-7082 Oberkochen

Neuer Entschäumer mit großer Anwendungsbreite

Neben den bisherigen organischen und Baysilon-Entschäumern für die verschiedensten Anwendungsgebiete hat Bayer, Leverkusen, jetzt einen neuen Typ mit der Bezeichnung «Entschäumer DNE» entwickelt. Dieses Produkt kann breit angewendet werden, wobei das Haupteinsatzgebiet in der Verarbeitung tensidhaltiger Lösungen liegt. Entschäumer DNE ist insbesondere für wäßrige Kunststoffdispersionen in der Papier-, Anstrichfarben- und Klebstoffindustrie interessant. Er hat sich aber ebenso beim Arbeiten mit netzmittel- und emulgatorhaltigen Medien in der Metall- und chemotechnischen Industrie sowie bei der Abwasseraufbereitung bewährt.

Ausgezeichnete Alkalibeständigkeit erlaubt eine Verwendung auch in den Fällen, wo herkömmliche Entschäumer nach kurzer Zeit versagen.

Aktiengesellschaft vorm. Emil Vogel, Arterstraße 24, CH-8032 Zürich

Fischfang mit Kunststoffkuttern

Mit dem Bau des 16 m langen Krabbenkutters *Apollo*, der vor einem Jahr in Bremerhaven vom Stapel lief, wurde im Schiffbau eine neue Entwicklung eingeleitet: der 30-BRT-Kutter war das erste Fischereifahrzeug dieser Größe, das aus dem glasfaserverstärkten Kunststoff Palatal hergestellt wurde.

Palatal wird deshalb auch für einen neuen, wesentlich größeren Kutter verwendet. Dieses Fahrzeug, das gegenwärtig mit der finanziellen Unterstützung des Bundesernährungsministeriums und des Bremer Senats gebaut wird, ist 26 m lang und 6,60 m breit. Nach seiner Fertigstellung im Herbst dieses Jahres sollen zehn weitere Einheiten des gleichen Typs gebaut werden. Dadurch lassen sich die Herstellungskosten deutlich senken; auch der Wartungsaufwand für diese Schiffe ist erheblich geringer.

Die Vorteile des neuen Kunststoffs werden allerdings nicht nur in der Bundesrepublik genutzt. In Peru beispielsweise, das mit 17 % am Welt-Fischfang beteiligt ist und über eine der größten Fischfangflotten verfügt, sind elf hochseetüchtige Schiffe aus diesem Kunststoff bereits im Einsatz. Die Schiffe sind 28 m lang und können mit rund 350 t beladen werden.

Mitgeteilt durch die Organchemie AG, Kilchberg-Zürich

Hochreines Süßwasser aus Meerwasser

Zur Erzeugung von hochreinem Süßwasser aus Meerwasser entwickelte eine Firma eine Destillationsanlage, deren Destillat genügend rein ist, um als Trinkwasser und als Kesselspeisewasser benutzt zu werden.

Erreicht wird dieser hohe Standard wie folgt: Meerwasser wird verdampft und in dieser Form durch Drahtfilter aus Monelmetall geschickt – einem korrosionsbeständigen Werkstoff, der im wesentlichen aus Kupfernickel besteht und von einer britischen Spezialfirma hergestellt wird. Die Filter beseitigen alle Unreinheiten, die sich noch im Kondensat befinden.

Schiffsevaporen mit einer Tagesdurchsatzleistung bis zu 454 600 Litern sowie Küsteninstallationen für eine Tagesleistung bis zu 2 273 000 Litern werden gebaut. Für das Kraftwerk Moni auf Zypern wurde eine Anlage mit 196 400 Litern Tagesdurchsatzleistung konzipiert. Nach seiner Fertigstellung wird dieses Kraftwerk mit sechs Turbogenera-

torsätzen ausgestattet sein, deren Kessel mit dem behandelten Süßwasser gespeist werden.

Eine andere Anlage wurde in Gibraltar in Dienst gestellt und liefert täglich 454 600 Liter Trinkwasser. Die Anlage wurde in einer 10,7 m tiefen Höhle installiert, was ein schwieriges technisches Problem darstellte, jedoch von der britischen Firma erfolgreich gelöst wurde.

George Clark & Sons (Hull) Ltd., Hull (Yorkshire, England)

Notizen

Neues schwedisches Verfahren zum Aufbereiten von Altöl

Von Jahr zu Jahr erhöht sich der Bedarf Schwedens an Mineralölen, der durch Einfuhren gedeckt werden muß. Während es im Jahre 1960 erst 13,0 Millionen Tonnen waren, sind es 1970 bereits über 32,33 Millionen Tonnen gewesen. Sie bedeuten eine erhebliche Belastung der Volkswirtschaft, so daß ein Verfahren, um Alt- und Abfallöle aufzubereiten, besonderes Interesse verdient.

Neue Wege

Es handelt sich, wie ausdrücklich erwähnt sei, um ein im praktischen Großbetrieb bewährtes Verfahren, das von der AB Svenska Salpeterverken (SUPRA) seit einigen Monaten bei ihrer Anlage in Kvarntorp benutzt wird. Sie hat eine Jahreskapazität von 80 000 m³.

Um Alt- oder Abfallöle aufzubereiten, benutzt man in Kvarntorp das Texaco-Verfahren. Bei diesem wird das Öl in einer beheizten Rohrschlange vorgewärmt und durch eine Düse in einen Reaktor gesprüht. Durch eine weitere Düse tritt Dampf und Sauerstoffgas ein. Im Reaktor herrscht eine Temperatur von etwa 1400 °C und ein Druck von 25 bis 27 kp/cm². Hierdurch werden alle organischen Stoffe zu Kohlenoxid und Wasserstoff umgewandelt. Der dabei entstehende Ruß wird mittels Öl dem Wasser in einem zweistufigen Extraktionsverfahren entzogen. Das Gas befreit man von seinen sauren Bestandteilen (u. a. der beim Vergasen von Chlorkohlenwasserstoffen im Abfallöl enthaltenen Salzsäure) durch ein alkalisches Waschverfahren. Anschließend folgen weitere Umwandlungs- und Reinigungsprozesse, ehe das fertige Synthesegas in die Ammoniakanlage gelangt.

Im Abfallöl enthaltene Verunreinigungen, die sich nicht vergasen lassen, bilden auf dem Boden des Reaktors eine Schlacke, die von Zeit zu Zeit entfernt werden muß.

Systematische Erfassung

Voraussetzung für eine ständige und ausreichende Versorgung der Anlage ist es, daß ein leistungsfähiger Sammeldienst besteht. Diesen betreibt eine eigene Gesellschaft, die Reci Industri AB, mit eigenen Behälterfahrzeugen. Sie bringen ihre Fracht nach Kvarntorp südlich von Örebro. Dort befindet sich eine Sammelstation mit Entladerampe und Lagerzisternen, in denen das abgelieferte Alt- und Abfallöl vorbereitet und Wasser und andere Verunreinigungen abgeschieden werden. Beim Empfang wird jede Lieferung auf ihren Gehalt an Wasser und Rückständen im angeschlossenen Laboratorium untersucht. Bi

Tefzel, ein neues Mischpolymerisat von Du Pont

Gute Absatzaussichten sind nach einem Bericht der Abteilung Fluorkohlenstoffe für das aus Äthylen und Tetrafluoräthylen bestehende Mischpolymerisat der geschützten Marke «Tefzel» zu erwarten.

Bis vor kurzem wiesen nämlich sämtliche Erzeugnisse aus Fluorkohlenstoff bei hohen Temperaturen eine unzu-

längliche Festigkeit auf. Das Harz wird gegenwärtig versuchsweise mit einem Zuschlag von 25 % Glasfasern angeboten, die seine Eigenschaften und Verwendungszwecke wesentlich verbessern. Ein Anteil von bis zu 50 % Glasfasern wird als möglich bezeichnet. Vorerst sind indessen nur kleinere Mengen zu Versuchswecken lieferbar, die aus einer nach industriellen Maßstäben arbeitenden Anlage der Gesellschaft in Parkersburg (West Virginia) stammen.

Hierzu teilt die Gesellschaft ergänzend mit, daß sich eine neue Anlage für das Harz bereits im Bau befindet, die voraussichtlich Mitte 1972 mit der Belieferung der Industrie beginnen kann.

Das Material liefert Erzeugnisse von hoher mechanischer Widerstandskraft und besitzt viele der elektrischen und chemischen Eigenschaften, die für die Fluorkohlenstoffharze «Teflon» typisch sind, mit denen es eng verwandt ist.

Beim Versuchslaboratorium der Gesellschaft in Wilmington (Delaware) wurde das Material zum Spritzen und zum Schmelzspinnen benutzt und lieferte Erzeugnisse von hoher Dauerbiegefestigkeit und Schlagfestigkeit. Sein Schmelzpunkt liegt bei 270 °C. Es erwies sich bei Versuchen als selbstlöschend oder unbrennbar. Kochversuche mit etwa dreißig in Frage kommenden Chemikalien blieben auf das Material ohne Einwirkung. Bei einem Zuschlag von nur 25 % Glasfasern erhöht sich die Formbeständigkeit um 120 °C, während die Zugfestigkeit um das Doppelte und die Steifheit um das Fünffache zunehmen. «Tefzel» ist mit den üblichen Spritzgußverfahren von Thermoplasten zu verarbeiten. Bi

Kaltpressen von Formteilen aus Kunststoff

Obwohl es in Europa seit eineinhalb Jahrzehnten üblich ist, Formteile für eine große Auswahl von Verwendungszwecken kalt zu pressen, wenn es sich um kleinere Stückzahlen handelt, hat es in den Vereinigten Staaten erst neuerdings mehr Interesse gefunden. Darüber erschien soeben eine kostenlos erhältliche Verfahrensstudie eines bekannten Unternehmens. Sie beruht auf Versuchen und Ergebnissen, die im Verlaufe von zwei Jahren gesammelt worden sind. Daraus erfährt man, daß Kaltpressen bei einer Serie von 200 bis 8000 Stühlen wirtschaftlich ist. Für etwa 9000 Dollar kann ein Formhersteller einen Satz von Kunststoffformen liefern, dazu eine Presse und damit 2500 glasfaserverstärkte Polyesterstücke mittlerer Größe erzeugen. Um die gleiche Zahl mit aufeinanderpassenden Metallformen im Aufsprühverfahren zu erhalten, sind dazu 21 000 Dollar für die Metallformen erforderlich.

Für das Kaltpressen kommen u. a. folgende Erzeugnisse in Frage: Gehäuse von Geräten aller Art, Möbel, insbesondere Stühle und Sessel, Boote, Sportartikel, Vorratsbehälter für die Landwirtschaft, Formen für Betonsteine, Schalttafeln und Sportartikel.

Über ihre Versuche im Laboratorium und die Fertigungsversuche ist eine technische Anleitung mit genauen Einzelangaben erhältlich. Bi

Bezugsquelle: Owens-Corning Fiberglas Corporation, Industrial Materials Division, Fiberglas Tower, Toledo (Ohio) 43 659 (USA)

Erratum

In *Chimia* 26 (1972) 88, Heft 2, Februar 1972, ist das betreffende ETH-Institut nicht richtig zitiert. Es muß heißen:

Prof. Dr. H. L. Le Roy
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
Laboratorium für Biometrie und Populationsgenetik
Universitätsstraße 19
8006 Zürich

Chronik Informationen Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Protokoll der 53. Generalversammlung

Samstag, 5. Februar 1972, 17.15 Uhr, im Bad Attisholz. Vorsitz: Dr. Max Lüthi, Präsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes. Anwesend: 25 Mitglieder (gemäß Präsenzliste).

Der Vorsitzende begrüßt die erschienenen Mitglieder. Er stellt fest, daß die im Rahmen der GV vorgesehene Verleihung des Preises des SChV im Verlaufe der soeben beendigten Wintertagung vorausgenommen wurde, und möchte es nicht unterlassen, Herrn Dr. Edwin Haselbach zum Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes 1971 (siehe *Chimia* 26 [1972] 99) herzlich zu gratulieren. – Des einzigen im Vorjahr verstorbenen Mitgliedes, Herrn Dr. Hans Hch. Bucher, Attisholz, wird von der Versammlung ehrend gedacht.

Traktanden

1. Das Protokoll der 52. Generalversammlung vom 6. Februar 1971 (siehe *Chimia* 25 [1971] 256) wird genehmigt und zuhänden des Verfassers verdankt.
2. Der Tätigkeitsbericht des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, erstattet von Präsident Dr. M. Lüthi (siehe *Chimia* 26 [1972] 43–5), wird unter Akklamation genehmigt.
3. Rechnungsablage: Die vervielfältigt vorliegende, von Quästor Walter Burri, Ing.-Chem., vorgelegte Jahresrechnung gibt zu keinen Diskussionen Anlaß. Sie wird nach Anhören des Berichtes der Rechnungsrevisoren E. Stilli, Dipl. Chem. HTL, und Dr. H. Zwicky (Berichterstatte), genehmigt.
4. Budget und Jahresbeitrag: Dem zusammen mit der Jahresrechnung 1971 vorgelegten Budget für 1972 wird zugestimmt, ebenso der vorgeschlagenen Belassung der Mitgliederbeiträge, welche somit wie im Vorjahr für studierende Mitglieder Fr. 15.–, für ordentliche Mitglieder Fr. 40.– und für Firmenmitglieder mindestens Fr. 100.– betragen.
5. Ausblick auf weitere Tätigkeit: In seiner Eigenschaft als Vorsitzender der Wissenschaftlichen Kommission des Schweizerischen Chemiker-Verbandes gibt Prof. Dr. W. Simon die folgende Vorschau (siehe auch *Chimia* 26 [1972] 171):
 - 5.1 Herbsttagung 1972: Besuch des Biozentrums in Basel (Leitung: Prof. Dr. Ch. Tamm) am Samstag, den 21. Oktober 1972.
 - 5.2 Wintertagung und Generalversammlung 1973: Als traditioneller Termin vorgesehen ist Samstag, 3. Februar 1973. Der Ort wird sich nach dem Thema des wissenschaftlichen Teiles ergeben. Weitere Angaben folgen zu gegebener Zeit.
 - 5.3 I. Internationales Symposium über Säulen-Flüssigkeitschromatographie: Dieses wurde auf den 2., 3. und 4. Mai 1973 festgelegt, und als Tagungsort ist Interlaken vorgesehen. Die wissenschaftliche Leitung liegt in den Händen von Prof. Dr. J. F. K. Huber, Universität van Amsterdam, Amsterdam, und des Vorsitzenden der Wissenschaftlichen Kommission des SChV.

5.4 5. Internationales Farbensymposium: Hierüber berichtet im Detail Dr. Max Rutishauser, Vizepräsident des SChV, welcher diesen zusammen mit weiteren Mitarbeitern des Vorstandes als Veranstalter dieses Symposiums vertritt. Termin, Ort und wissenschaftliche Leitung des 5. Internationalen Farbensymposiums: 24. bis 28. September 1973; Basel; Prof. Dr. Dr. H. Balli, Vorsteher des Instituts für Farbenchemie der Universität Basel.

6. Verschiedenes:

- 6.1 Eine Erkundigung von Herrn Dr. Louis Frossard, Basel, über die Wahrung von Standesinteressen, insbesondere in der Mitbestimmungsfrage, beantwortet der Vorsitzende dahin, daß der SChV immer zu einer Stellungnahme über Standesprobleme bereit ist, wenn ausgewiesene Bedürfnisse vorliegen. Da indessen seit Jahren konkrete Erfordernisse ausblieben, konzentrierte sich die Aktivität des Vorstandes begreiflicherweise auf die wissenschaftliche Tätigkeit.
- 6.2 Unter Anpeilung an die im Jahre 1971 mit großem Erfolg durchgeführte 5. ILMAC und an das zur gleichen Zeit abgewickelte 3. Schweizerische Treffen für Chemie dankt Vizepräsident Dr. Max Rutishauser dem Vorsitzenden für die auch im abgelaufenen Geschäftsjahr geleisteten vorzüglichen Dienste, welche ihren Niederschlag nicht nur im wissenschaftlichen Ansehen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes gefunden haben, sondern sich auch im Rechnungsabschluß und in der Schaffung von Reserven für eine weitere fruchtbare Tätigkeit dokumentieren.
- 6.3 Mit Worten des Dankes an Dr. M. Rutishauser für die ausgezeichnete Organisation und Durchführung der Wintertagung beschließt der Vorsitzende um 17.31 Uhr die Generalversammlung.

Für das Protokoll:
Paul Koller

Neue Mitglieder

Dr. Georges Dirr, Scherrstraße 7, 8006 Zürich
Mario Slongo, cand. chem., Mittelstraße 23, 3012 Bern

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 10 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Chronik

Ernennungen

Universität Basel. Es erhielten die *venia legendi*: Dr. sc. nat. *Edwin Haselbach* für Chemie und Dr. rer. nat. *Joachim Seelig* für Biophysikalische Chemie.

Universität Zürich. Dr. *Peter Heß*, El Cerito (Kalifornien), wurde auf den 16. Oktober 1972 zum außerordentlichen Professor für Mathematik gewählt.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Die außerordentliche Professur für Mathematik, insbesondere Elementarmathematik, ist in ein Ordinariat für Mathematik

umbenannt und der bisherige Lehrstuhlinhaber, Dr. sc. math. *Max Jeger*, zum Ordinarius befördert worden. – Dr. sc. nat. *Karl Wuhrmann*, Extraordinarius für Mikrobiologie der Wasserversorgung und Abwasserreinigung, wurde zum Ordinarius für das gleiche Lehrgebiet befördert. – Dipl.-Ing. *Ernst Trüeb* wurde als ordentlicher Professor für Siedlungswasserwirtschaft gewählt.

Schweizerische Naturforschende Gesellschaft. An Stelle des zurückgetretenen alt Ständerat Alfred Borel wählte der Bundesrat Dr. med. dent. *Othmar Andermatt*, Baar, als Vertreter des Bundesrates in den Senat der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft. Als weiteren Vertreter in diesem Gremium hat der Bundesrat Prof. Dr. med. *Aurelio Cerletti*, Leiter der Pharma-Grundlagenforschung der Sandoz AG, und Vizepräsident des Schweizerischen Wissenschaftsrates, gewählt.

Schweizerische Aluminium AG. Dr. *J. Engi* und Prof. Dr. *M. Staehelin* wurden neu in den Verwaltungsrat der Alusuisse gewählt.

Lonza AG. An Stelle des zurückgetretenen Dr. Hans Bueß, Riehen, wurde neu Dr. *Paul Müller*, Generaldirektor der Alusuisse, in den Verwaltungsrat der Lonza AG gewählt.

Rücktritt

Der Bundesrat hat dem Rücktrittsgesuch aus Altersgründen von Prof. Dr. *Jakob Büchi*, Ordinarius für pharmazeutische Chemie an der ETH Zürich, unter Verdankung der geleisteten Dienste auf den 1. Oktober 1972 entsprochen.

Berichte Informationen

Schweizerische Gesellschaft Pro Technorama

Aus dem Jahresbericht 1971

Die Hauptaufgabe der Gesellschaft lag auch 1971 darin, die «Stiftung Technorama der Schweiz» ideell und materiell zu unterstützen. An deren Betriebskosten konnte eine Summe von 60 000 Franken beigetragen werden. Eine aus Mitgliedern der Gesellschaft gebildete «Fachgruppe Sammelgut» berät die Stiftung in allen das Sammelgut betreffenden Fragen. In einer gemeinsamen Aktion von Stiftung und Gesellschaft wurden allgemeine Richtlinien für Sammelgut und Sammelgebiete allen technischen Hochschulen und höheren technischen Lehranstalten zur Stellungnahme vorgelegt.

Anlässlich der Stiftungsratssitzung der «Stiftung Technorama der Schweiz» vom 2. Dezember 1971 wurden auch alle Mitglieder der Gesellschaft über den Stand der Arbeiten der Stiftung orientiert. Der Mitgliederwerbung dienten Veröffentlichungen in der *Schweizerischen Bauzeitung* und im *Vermessungstechniker* und ein Rundschreiben an die Mitglieder der Vereinigung ehemaliger Chemiestudierender an der ETH. Die Gesellschaft Pro Technorama umfaßte Ende Dezember 1971 1837 Einzelmitglieder, 71 Vereine und 194 Firmen.

Wie die Liste der Schenkungen, die dem Sammelgut zugekommen sind, zeigt, sind die Mitglieder auch auf diesem Gebiet nicht untätig geblieben.

Die Fortschritte auf dem Wege zur Realisierung des Technoramas illustriert ein Auszug aus dem Geschäftsbericht der «Stiftung Technorama der Schweiz».

«Der Stand der Subskriptionen der Privatwirtschaft von 2 370 000 Franken erlaubte uns, Gesuche dem Bundesrat, dem Regierungsrat des Kantons Zürich und dem Stadtrat von Winterthur zu unterbreiten. Diese letztgenannte Instanz

hat das Gesuch bereits in befürwortendem Sinne verabschiedet. Der endgültige Entscheid jedoch unterliegt einer Volksabstimmung.

Im Hinblick darauf, daß seit dem Abschluß der Planungsarbeiten über drei Jahre vergangen waren, erteilte der leitende Ausschuß im Frühjahr dem Planungsteam, bestehend aus den Architekten Franz Amrhein, Genf; Guido Cocchi, Lausanne; Pierre Zoelly, Zürich, und Ingenieur Heinz Hoßdorf, Basel, den Auftrag, das Projekt im Lichte der neueren Erkenntnisse und allgemeinen Entwicklungen auf dem Gebiet der technischen Museen zu überprüfen. Im September erstattete das Planungsteam Bericht, worauf der leitende Ausschuß demselben Planungsteam einen Auftrag zur Erarbeitung eines neuen Vorprojektes erteilte.

In der Zwischenzeit wurden im Rahmen der Verkehrs-sanierung der Frauenfelderstraße von der Stadt Winterthur die Erstellung der beiden Brücken über den Riedbach vorgenommen, welche die Zufahrt auf das Technorama-Grundstück gewährleisten.

Angesichts des Erfolgs der Ausstellung über Leonardo da Vinci in Winterthur im Herbst 1970 beschloß der leitende Ausschuß, diese Ausstellung in eine Wanderausstellung auszubauen. Ein Problem ergab sich aus dem Umstand, daß die Firma IBM ihre für Winterthur zur Verfügung gestellten Modelle nicht weiter zur Verfügung stellen konnte, so daß wir gezwungen waren, Mittel und Wege zu suchen, eigene Modelle zu beschaffen. Dank der begeisterten Mitarbeit der Lehrlingsabteilungen der Firma Georg Fischer AG, Maschinenfabrik Rieter AG, Schweizerische Industriegesellschaft, Gebrüder Sulzer AG und Wild Heerbrugg wurde die Ausstellung durch eigene, sehr schöne Modelle bereichert. In der Folge war die Ausstellung im Februar in Lausanne, im Mai in Zürich, im September in Biel und im Oktober in Basel zu sehen. Die Betriebskosten der Ausstellung konnten dank substantieller Leistungen der ETH Lausanne und Zürich, der Stadt Biel und des Gewerbemuseums Basel verhältnismäßig niedrig gehalten werden. Der Erlös auf der im Zusammenhang mit der Ausstellung herausgegebenen Schrift *Leonardo da Vinci, Erfinder – Maler – Forscher* in deutscher und französischer Sprache deckte die damit verbundenen Aufwendungen.

Diese Wanderausstellungen gaben Anlaß zu einer regen Publizität, die vor allem in der Westschweiz ein erfreulich gutes Echo fand. Auch in diesem Berichtsjahr wurden auf Anfrage hin Objekte für Schaufensteraktionen und andere Zwecke zur Verfügung gestellt. Der Kontakt mit andern Institutionen war erfreulich. So fand sich der Direktor des Verkehrshauses der Schweiz in Luzern, A. Waldis, zu einem Interview bereit, in dem er auf die Möglichkeit einer Zusammenarbeit hinwies und die Befürchtungen jener Leute zerstreute, welche in der Erstellung des Technoramas eine Konkurrenzierung des Verkehrshauses sehen. Dem Verkehrshaus, dem Musée International de l'horlogerie und dem Schweizerischen Landesmuseum wurden Vorschläge für die Koordinierung der Sammeltätigkeit unterbreitet, welche positiv aufgenommen wurden. Im weiteren ergab sich eine erfreuliche Zusammenarbeit mit der Stiftung 'Schweizer Jugend forscht', deren Bestrebungen unsere volle Unterstützung verdienen.

Die Bestandesaufnahme der Sammlung wurde im Berichtsjahr weitergeführt. Am Ende des Berichtsjahres waren rund 2700 Objekte inventarisiert und fotografiert.

Chemie an der Messe 1972 in Hannover

Die größte Industriemesse Europas öffnete am 20. April für Einkäufer aus aller Welt ihre Tore und zeigte auf einer Gesamtausstellungsfläche von 463 000 m² Industrie- und Konsumgüter aus 33 Ländern. 5588 Aussteller, von denen 5220 Her-

steller waren, wetteiferten miteinander, Neuentwicklungen, Verbesserungen oder absolute Neuheiten in hartem Konkurrenzkampf an den Mann zu bringen. Die starke Gruppe der Auslandsteilnehmer (1094), angeführt von Frankreich mit 189 Ausstellern und 81 zusätzlich vertretenen Firmen, gefolgt von Großbritannien mit 151 und 97 und schon an 3. Stelle von der Schweiz mit 122 Unternehmen und 80 zusätzlich vertretenen Firmen, gab nach Schluß dieser Monsterveranstaltung am 28. April ein nicht einheitliches Erfolgsurteil ab; der größte Teil – quer durch alle Branchen – zeigte sich jedoch mit den getätigten Abschlüssen recht zufrieden.

Die uns interessierende Halle 18

«Chemie und Kunststoffe»

bot eine etwas veränderte Atmosphäre: Die großen anziehungsstarken Ausstellungsstände der deutschen Großchemie fehlten in diesem Jahr; ihr Nichterscheinen war allerdings schon lange vor der Messe bekanntgegeben worden. Das bedeutet jedoch keine Absage an die Hannover-Messe, eines Tages wiederzukommen. Die Chemie wird ihren Messeplatz nicht wechseln, und die weiteren Teilnehmer – in diesem Jahr waren es 157 Firmen einschließlich Ausland – verbleiben in ihrer Halle 18. Die Chemiegiganten gaben ihre großzügige Repräsentation zum Teil zugunsten einer verstärkten Verkaufstätigkeit an Schwerpunkteinzelnständen (auch von Tochterunternehmen) auf. Dennoch förderte der Blick hinüber zum Nachbarn – bei der Stärke seiner chemischen und Kunststoffindustrie – eine ganze Reihe von Neuheiten und manches Wissenswerte zutage, das wir unseren Lesern nicht vorenthalten möchten.

Wir entdeckten ein zähhartes Gießharz Flexovoss SR 71/4 zur Herstellung dimensionsstabiler, selbsttrennender Aussparungskerne zum Einsatz im Betonbau, das die

Vosschemie aus Üttersen

brandneu zur Messe mitgebracht hatte. Die Kerne sind hundertfach wiederverwendbar; das Zweikomponentenmaterial auf Basis Polyurethan kann bei Temperaturen zwischen 0 und 30 °C verarbeitet werden. Als Topfzeit werden 20 bis 30 Minuten angegeben; die Härtungsdauer beträgt 24 Stunden. Die Typen K 6 S und K 5 sind noch elastischer und ebenfalls lösungsmittelfrei und wurden als ideales Formmaterial zur Herstellung flexibler Matrizen für Sichtbetonflächen angeboten.

Die

Stuttgarter Lesonal-Werke

hatten ihr Schwergewicht auf die Demonstration von Schaumlackierungen und Schaumbeschichtungen gelegt. Der zunehmende Trend zum Polystyrolschaum bestärkte das Unternehmen, für die Lackierung und Beschichtung neue Materialien zu entwickeln unter Berücksichtigung der Tatsache, daß in wachsendem Maße Kunststoffe zusammen mit Metall Verwendung finden. Das neue Lackmaterial eignet sich gleich gut für die Blech- und Kunststofflackierung.

Auch die

Herbol-Werke (Herbig-Haarhaus AG, Köln)

fanden neue Anwendungsbereiche für den Absatz ihres Lackprogramms. Beschichtete Aluminium- und Stahlbänder haben starken Aufwärtstrend, was die Firma zur Erarbeitung eines Coil-Coating-Programms animierte. Herbol-Duroplaste und Thermoplaste sind in ihren Eigenschaften steuerbar, so daß je nach Einsatzbereich den gestalterischen Besonderheiten und den Forderungen der konstruktiven Perfektion Rechnung getragen werden kann. Der Automobil-

industrie kann Herbol eine Metalleffektlackierung anbieten, die eine Serien- und Reparaturlackierung problemlos macht. Der helle, farblose Überzugslack und der Bronzeträger Metallic-Vorlack werden – im Zweischichtensystem naß in naß behandelt – zusammen eingebrannt.

Dr. Kurt Herberts & Co. (Wuppertal)

liefert mit einem neuen Verfahren für Elektro-Coating einen Beitrag zum Umweltschutz: der Aufbau besteht aus einer EC-Grundierung und einem wasserverdünnbaren Einbrennlack mit dem Vorteil der Unbrennbarkeit des Materials sowie in der Reinerhaltung der Luft. Aushärtung erfolgt bereits bei 160 °C. Große Widerstandsfähigkeit gegen Umwelteinflüsse zeichnet die thixotrope Fassaden-Mattlackfarbe «tachomat» aus, die selbst in Industriegebieten mit starkem Rußanfall und Abgasen den so beschichteten Fassaden lange Zeit ein einwandfreies Aussehen verleiht.

Mit zahlreichen Neuentwicklungen traten auch die

Glasurit-Werke M. Winkelmann

zur Hannover-Messe an. Die Hamburger demonstrierten eine Naß-in-naß-Metallic-Beschichtung auf Acrylharzbasis. Mit einer Zwischenabluftung von nur 5 Minuten können Metallic-Lack und Klarlacküberzug naß in naß verarbeitet und bei 160 °C eingebrannt werden. Nach einer langwierigen Versuchsreihe in Kernreaktoren verfügen die Glasurit-Werke jetzt über eine große Anzahl auf Strahlenbeständigkeit getesteter, verschiedener Lackaufbauten unterschiedlicher Rohstoffbasis, die das Prädikat «strahlungsbeständig und dekontaminierungsfähig» erhielten und denen nach Meinung des Unternehmens eine verkaufsträchtige Zukunft beschieden ist.

Am Stand des

Elektroschmelzwerks Kempten

in der Halle 18 erweckte eine hydrophobe Kieselsäure unter der Bezeichnung HDK H 20 besonderes Interesse, ein Produkt von großer chemischer Reinheit, das in Zinkstaubfarben die Wasserbeständigkeit des Systems erhöht und zugleich als hervorragendes Antiabsetzmittel dient. In anorganischen und organischen pulverförmigen Stoffen verbessert es die Fließfähigkeit und erhöht die Stabilität gegen Feuchtigkeit und Zusammenklumpen.

Mit einem überreichen Angebot warteten die klebetechnischen Firmen auf, die – stark vertreten – die tausendfältigen Anwendungsmöglichkeiten ihrer vielen Produkte und zufriedene Abschlußmienen zeigten.

Henkel & Cie, Düsseldorf

liefern zu einem neuen Bauwerkstoffsortiment gleich die dazugehörigen Fugendichtmassen, Fliesenkleber, Bau- und Hartschaumkleber, Spachtelmassen, weitere chemische Hilfsstoffe und auch die zur Verarbeitung notwendigen Werkzeuge.

Beiersdorf

brachte aus Hamburg das breitgefächerte «tesa»-Sortiment mit, dem tesapack 572 und 582 (die starke PVC-Folie wurde hier zusätzlich mit Armierungen versehen) neu hinzugefügt wurden.

Die Düsseldorfer Klebetechnik

präsentierte als Neuheit gefiederte Selbstklebebänder für die Spulenisolation auf Folienbasis (Triafol BN, Polyester, Makrofol, Polyhydantoin und Nomex) sowie als Neuentwicklung die Selbstklebebänder 2810 und 2811, das erste einseitig, das zweite beidseitig klebend. Hier ist die

Basis ein geschlossenzelliger, strahlenvernetzter Polyäthylenschaumstoff in weicher Ausführung. Dieser Kunstharzkleber ohne Zwischenträger enthält keine korrosionsfördernden Bestandteile.

Wie ein roter Faden zieht sich durch diesen Bericht die Vielseitigkeit der Anwendungsmöglichkeiten von Schaumstoff. So überraschte die

Schaumstoff KG Emmerling & Weyl (Hahnstätten)

selbst Fachleute mit der Demonstration eines rotierenden Ringes aus retikuliertem, d. h. offenporig gemachtem Polyurethanschaum, der in der Lage ist, ein Gebläse zu sein. Das Material wirkt außerdem noch als Wärmeaustauscher. Hohe Leistungsdichte in einem Bereich, der bisher noch unerforscht war, geringes Gewicht und geringer Preis kennzeichnen diese Geräte. Das Phänomen, das diese Erscheinung bewirkt, heißt Mikroturbulenz. Sie kann auch im Rahmen des Umweltschutzes zur Nachverbrennung von Gasen mit geringem Heizwert herangezogen werden. In diesem Fall werden hoch hitzebeständige Medien anstelle des Polyurethanschaumes eingesetzt.

Wie in jedem Jahr hatte der Verband der Chemischen Industrie des Gastlandes zu einem Presse-Empfang geladen, auf dem Dr. Konrad Henkel zur Lage der deutschen chemischen Industrie Stellung bezog. Der zu «vorsichtigem Optimismus» neigende Präsident des VCI führte anhand von Erhebungen bei Mitgliedsfirmen eine Ertragsminderung der Branche (ausgedrückt im Gewinn vor Steuern) um fast 10 % gegenüber dem Vorjahr 1970 vor Augen, trotz einer Umsatzzunahme von «noch immer 6 %». Wohin der Trend ginge, sei nicht ohne weiteres abzulesen, zumal das Auslandsgeschäft schwieriger geworden sei. Auf jeden Fall aber müsse dem Ertragsverfall begegnet werden, das sei das eigentliche Problem. Und es ist sicherlich nicht nur das der deutschen Chemie.

pn

Der Kunststoffmarkt in der Bundesrepublik

*Produktion erreichte 4,8 Millionen Tonnen
Auch 1972 Wachstumschancen*

Die kunststofferzeugende Industrie der Bundesrepublik zählt innerhalb der chemischen Industrie unvermindert zu den wachstumsintensiven Sparten. Die Einsatzmöglichkeiten der modernen Werkstoffe in vielen Bereichen der Industrie wie auch des Handwerks und der Landwirtschaft lassen auch die künftigen Wachstumschancen anhaltend günstig beurteilen. Die konjunkturelle Lage auf dem Binnenmarkt und außenwirtschaftliche Erschwernisse blieben 1971 allerdings auch für eine so dynamische Industrie nicht ohne Folgen. Das Mengenwachstum konnte sich zwar auch 1971 durchaus sehen lassen. Die Gesamtproduktion ist um annähernd 10 % auf rund 4,8 Millionen Tonnen gestiegen. Auch die abgesetzte Produktion lag mit 4,1 Millionen Tonnen deutlich höher als 1970. Weniger günstig entwickelte sich allerdings der Umsatzwert der abgesetzten Produktion, der lediglich um 6,5 % auf rund 6,8 Milliarden DM zunahm und damit das Durchschnittswachstum des gesamten Chemieumsatzes kaum übertraf. Diese differierende Entwicklung zwischen Mengenwachstum und Umsatzanstieg ist eine Folge des anhaltend starken Preisdrucks, von dem im vergangenen Jahr gerade die wichtigsten Kunststoffe betroffen wurden. So steht beispielsweise bei der größten Kunststoffgruppe, den Polymerisationskunststoffen, dem Zuwachs der abgesetzten Produktion in Höhe von 9 % eine Umsatzzunahme von lediglich 3 % gegenüber.

Kennzeichnend für die schwierige Preissituation bei Kunststoffen ist die Entwicklung des Erzeugerpreisindex für Kunststoffe und Synthesekautschuk. Er hat sich 1971 lediglich um 0,5 % auf 80,9 (1962 = 100) erhöht.

Bei der starken Kostenausweitung im vergangenen Jahr blieb diese Entwicklung nicht ohne nachhaltige Folgen auf die Ertragslage der Branche. Rationalisierungsmöglichkeiten wie in früheren Jahren, wo ein wesentlich größeres Mengenwachstum und die Errichtung kostengünstiger Großanlagen für stabile Preise sorgten, sind weitgehend ausgeschöpft, so daß weitere Kostenerhöhungen entsprechend auf die Preise oder die Ertragslage durchschlagen mußten. Zwar brachte das Jahr 1971 eine weitere Steigerung der Kunststoffexporte um 8,9 % auf 3,5 Milliarden DM, gleichzeitig nahm jedoch der Mengenabsatz im Ausland um über 12 % (auf $\frac{3}{4}$ -Jahres-Basis hochgeschätzt) zu, was den heftigen Preiswettbewerb erkennen läßt.

Die währungspolitischen Vorgänge im vergangenen Jahr mußten eine so exportintensive Branche wie die Kunststofferzeugung, die über die Hälfte ihres Umsatzes im Ausland erzielt, stark treffen. So weisen die Ausfuhren in die bisherigen EFTA-Staaten mit 924 Millionen DM lediglich eine Zunahme von 4,2 % gegenüber 1970 auf. Das günstigere Ergebnis im EWG-Raum mit einem Anstieg von 14,3 % auf 1,43 Milliarden DM ist weitgehend auf die starke Ausweitung der Lieferungen nach Frankreich um über 22 % auf 475 Millionen DM zurückzuführen. Während der Export deutlich im Zeichen eines erschwerten Absatzes stand, wurde der Binnenmarkt durch starken Angebotsdruck aus dem Ausland einem scharfen Wettbewerb ausgesetzt. Die konjunkturelle Abschwächung im Inland führte zwar 1971 zu einer Halbierung der Zuwachsrates auf 15 %, was einer Importsteigerung um über 200 Millionen DM auf 1,8 Milliarden DM entsprach. Davon profitierten fast ausschließlich die EWG-Länder (plus 24,5 % auf 1,3 Milliarden DM) mit den Niederlanden an der Spitze, während sich z. B. die Einfuhren aus den USA und Japan um über bzw. um 20 % verringerten.

Chemie-Nachrichten des Verbandes der Chemischen Industrie,
D-6 Frankfurt am Main

Eine besondere Art der Holographie

Am BBC-Stand an der Muba wurde eine technische Neuentwicklung erstmals in Europa vorgeführt: es handelt sich um eine besondere Art der Holographie, der Projektion eines dreidimensionalen Bildes in greifbarer Nähe. – Die Holographie, eine Erfindung des diesjährigen Nobelpreisträgers für Physik, Denis Gabor, beruht auf der Wechselwirkung zweier Laserlichtstrahlen. Sie ermöglicht im technischen Bereich feinste Messungen von Deformationen. So wurde ein schwingendes Turbolader-Vorschaltgerät gezeigt. Mit diesem Bild kann der Konstrukteur die technischen Eigenschaften des Produktes überprüfen. Diese Anwendung ist in der Industrie bereits vielfach üblich.

Der «magische Lichtzauber» der räumlichen Projektion eröffnet aber auch ganz andere Möglichkeiten, wie etwa die werbemäßige Präsentation von Produkten wie Uhren, Schmuck usw., oder von Architekturmodellen für das breite Publikum. Der Reiz dieser Darstellung liegt darin, daß der Betrachter unwillkürlich den gezeigten Gegenstand mit Händen greifen will. Dies gelingt natürlich nicht, da es sich um einen reinen Lichteffect handelt und der Bildträger eben ist.

BBC

Erstmals in der Schweiz «schneller» Reaktor am EIR in Betrieb

Kürzlich erreichte der Nulleistungsreaktor PROTEUS des Eidgenössischen Instituts für Reaktorforschung Würenlingen zum erstenmal Kritikalität, d. h. er wurde erstmals mit so viel Brennstoff beladen, daß sich eine selbsterhaltende Kettenreaktion von Atomkernspaltungen einstellte. PROTEUS ist der erste Reaktor in der Schweiz, der eine Brenn-

stoffzone enthält, die für einen schnellen Reaktor typisch ist. Mit der Anlage wird nun ein umfangreiches Forschungsprogramm auf dem Gebiet der Physik der schnellen Brutreaktoren durchgeführt.

Fast alle bisherigen Versuchs- und Leistungsreaktoren verwenden eine thermische Brennstoffanordnung, in der die Spaltprozesse durch sogenannte «langsame» Neutronen erzeugt werden. In der Zukunft werden für die Energieerzeugung «schnelle» Reaktoren notwendig sein, in denen schnelle Neutronen die Kernspaltungen verursachen.

Um auf diesem wichtigen neuen Gebiet forschend tätig sein zu können, wurde der bisherige thermische Nullleistungsreaktor des EIR in den letzten Monaten umgebaut. Er besitzt nunmehr eine «schnelle» Brennstoffzone, die zur Erhaltung der Kettenreaktion von einem thermischen Reaktor umgeben ist. Eine solche Zweizonenanordnung wurde aus ökonomischen Gründen gewählt. Die «schnelle» Zone benötigt nämlich nur 100 kg spaltbares Material, während man für ein reines schnelles System rund eine Tonne Brennstoff benötigt hätte. Die zentrale Zone im PROTEUS wurde gerade so groß gewählt, daß die an ihr durchzuführenden Untersuchungen für einen reinen schnellen Brutreaktor Gültigkeit besitzen.

Der Brennstoff für die schnelle Zone des PROTEUS wurde von England gemietet. Er besteht aus einer Mischung von Uran- und Plutoniumoxid, da diese Art Brennstoff für die erste Generation schneller Brutreaktoren verwendet werden wird. Wie in den zukünftigen Leistungsreaktoren wurde auch für den Brennstoff im PROTEUS die Stabform gewählt, während bisher in fast allen Studien an schnellen Reaktorgittern Brennelemente in Form von quadratischen Plättchen verwendet wurden.

Das geplante Programm für die Experimente in Gitterphysik umfaßt unter anderem die Bestimmung der Anteile der Neutronenabsorption in den verschiedenen Materialien des Gitters und des Brennstoffs sowie auch Messungen der Energieverteilung der Neutronen. Die zentrale Zone des PROTEUS stellt auch eine nützliche Quelle schneller Neutronen dar, die für verschiedene grundlegende Neutronenphysik-Experimente verwendet werden soll.

PLK

Struktur von adrenocorticotropem Hormon (ACTH) revidiert – eine interessante Entdeckung der Hormonforschung bei CIBA-GEIGY

Aus den Forschungslaboratorien der CIBA-GEIGY in Basel ist auf dem Hormongebiet eine erneute wissenschaftliche Leistung hervorgegangen: Es konnte die Struktur von adrenocorticotropem Hormon (ACTH) endgültig aufgeklärt werden.

Die eiweißartig gebauten Stoffe (Polypeptide und Proteine), zu denen lebenswichtige Hormone wie Insulin, Wachstumshormon und ACTH gehören, stehen im Mittelpunkt intensiver Bemühungen zur Bestimmung ihrer chemischen Struktur. Deren Kenntnis gibt der pharmazeutischen Industrie unter Umständen die Möglichkeit, diese Wirkstoffe synthetisch herzustellen und so einer besseren therapeutischen Anwendung zugänglich zu machen.

Sequenzanalysen von Proteinen, die manchmal mehrere hundert Aminosäuren umfassen, sind schwierig durchzuführen. Gelegentlich kann es zu Fehlern kommen. So mußte z. B. in jüngster Zeit die Struktur des menschlichen Wachstumshormons (Somatotropin) berichtigt werden, und nun ist es Wissenschaftlern der CIBA-GEIGY AG in Basel in Zusammenarbeit mit der ETH in Zürich gelungen, die Formel von ACTH zu revidieren.

ACTH wird von der Hirnanhangdrüse (Hypophyse) ausgeschieden und stimuliert die Nebennierenrinde zur Sekretion der Glucocorticoide, von hormonalen Wirkstoffen, die vielfältige Aufgaben im Organismus haben. ACTH-Präparate

werden medizinisch zur Behandlung allergischer und chronischer entzündlicher Erkrankungen verwendet.

Chemikern der CIBA-GEIGY waren Zweifel gekommen, ob gewisse Details der ACTH-Sequenzanalysen – das Molekül besteht aus einer Kette von 39 Aminosäuren – aus den Jahren 1956 und 1961 richtig seien. Das Schweine- und das menschliche ACTH wurden deshalb erneut überprüft, wobei Änderungen im Aufbau der Aminosäureketten gegenüber den bisherigen Strukturvorschlägen ermittelt werden konnten. Diese Korrekturen betreffen den Aminosäurebereich 25 bis 31, wo auch die artspezifischen Unterschiede in Erscheinung treten. Die Sequenz des synthetischen ACTH-Peptids der CIBA (Synacthen®), eines Heilmittels, das die ersten 24 Aminosäuren des Hormons umfaßt, wird von dieser Strukturrevision nicht berührt.

Gerade in diesen Tagen ist auch die Synthese des gesamten menschlichen ACTH, mit der korrigierten Sequenz von 39 Aminosäuren, in den Forschungslaboratorien der CIBA-GEIGY erfolgreich abgeschlossen worden.

Die 56. Schweizer Mustermesse, Schlußbericht

Die entschlossene Hinwendung zum europäischen Markt auch auf der Seite des Angebots hat sich für die Schweizer Mustermesse und deren 2500 Aussteller gelohnt. Das ist das Fazit einer ersten Umfrage in allen 27 Fachgruppen.

Zur diesjährigen Schweizer Mustermesse wurden insgesamt 446 967 Besucherkarten verkauft, rund fünfzehn Prozent mehr als im Vorjahr. Besonders stark erhöht war auch der Besuch aus dem Ausland: der Empfangsdienst registrierte 22 154 Besucher aus 123 Ländern aller Kontinente gegenüber 17 157 Besucher aus 122 Ländern im Vorjahr. Dazu kommt noch ein Vielfaches an nicht registrierten ausländischen Besuchern. Unter Mitberücksichtigung der Karten für Aussteller und deren Personal und der mehrmaligen Eintritte mit Dauerkarten ergibt sich erneut eine Gesamtzahl von beträchtlich mehr als einer Million Eintritten.

Die mit den Regeln der «Gesellschaft zur freiwilligen Kontrolle von Messe- und Ausstellungszahlen» (FKM) übereinstimmende Meldung der verkauften Besuchereintrittskarten ermöglicht den Vergleich mit den Besucherzahlen der dieser Vereinigung angeschlossenen großen deutschen Messen, wie Hannover, Frankfurt, Köln usw.

Die Schweizer Mustermesse ist die erste schweizerische Messe, die sich im Interesse der internationalen Vergleichbarkeit in der Meldung der Besucherzahlen der restriktiven Regelung der FKM anschließt, obwohl bei einer allgemeinen Messe, bei der auch die Geschäfte der Aussteller untereinander eine beachtliche Rolle spielen, die bisher in der Schweiz übliche Meldepraxis ebenfalls wohl zu begründen ist.

Analytica 72

Internationale Fachausstellung für Biochemische und Instrumentelle Analyse mit Europäischer Tagung: Biochemische Analytik München, 25. bis 28. April 1972, Schlußbericht

Vom 25. bis 28. April 1972 wurde auf dem Münchener Messegelände zum dritten Male die Internationale Fachausstellung Analytica mit der europäischen Tagung für biochemische und instrumentelle Analyse erfolgreich durchgeführt. Die Ausstellung und die Tagung sind zu einem internationalen Treffpunkt von Wissenschaftlern aus Laboratorien der Universitäten, Institute der Grundlagenforschung und der Industrie geworden.

Die Analytica ist neben der wissenschaftlichen Bedeutung und dem großen Informationswert auch eine wichtige Marktveranstaltung. Mehr als 9500 Fachbesucher aus aller Welt besichtigten das auf 11 000 m² präsentierte internationale

Angebot der 160 Aussteller aus sieben Ländern. Diese Kontakte begünstigte besonders die Tatsache, daß sich sowohl von seiten der Aussteller als auch von seiten der Besucher hochqualifizierte Fachleute gegenüberstanden.

Plenar- und Parallelsitzungen der Tagung Biochemische Analytik fanden in den vier Tagen regen Zuspruch. Führende Wissenschaftler referierten unter dem Blickwinkel des Analytikers über so aktuelle Themen wie Umweltverschmutzung, Doping-Kontrolle, EDV in der klinischen Chemie und der instrumentellen Analytik und Untersuchungen am Mondgestein. Die Gesamtteilnehmerzahl der Tagung stieg auf annähernd 1500. Die Zahl der belegten Seminarplätze ist gegenüber 1970 um das Dreifache gestiegen.

Im Rahmen der diesjährigen Tagung und Fachausstellung wurde dem amerikanischen Wissenschaftler Dr. Norman G. Anderson der Preis «Biochemische Analytik 1972» verliehen. Diese Neuentwicklung von Dr. Anderson ist auf dem Gebiet der Laborautomation und der Diagnostik als revolutionär zu bezeichnen. Sie ermöglicht die gleichzeitige Verarbeitung vieler Proben und die Herabsetzung der Analysendauer in den Millisekundenbereich und entspricht damit dem zeitlichen Auflösungsvermögen eines Computers.

SWISSPACK

2. Internationale Verpackungsmesse, 6. bis 10. Juni 1972 in der Schweizer Mustermesse in Basel

Es sind uns folgende Standbesprechungen zugegangen:

Habasit, 4153 Reinach-Basel

Habasit®-Transportbänder werden in großzügig konzipierten Forschungs- und Entwicklungsabteilungen auf die differenziertesten Anforderungen hin entworfen: für jedes spezifische Einsatzgebiet, wie Magnet-, Steig- und Muldentransport, Trocken- und Naßbetrieb, Stauung mit oder ohne Abweiser, Montage usw., sowie für praktisch alle Arten von Transportgütern steht die optimale Bandtype zur Verfügung. Ausgedehnte Tests unter erschwerten Bedingungen und schließlich exakte Zwischen- und Endkontrollen bei der Serienfabrikation bürgen für eine stets gleichbleibende Spitzenqualität.

Habasit®-Transportbänder zeichnen sich zudem durch folgende Eigenschaften aus: abriebfest, lebensmittelgerecht, wartungsfrei, weitgehend hitze-, öl-, chemikalien- und feuchtigkeitsbeständig. Sie sind dank vergleichsweise dünner Konstruktion leicht, handlich (Vorzug für mobile Anlagen), flexibel (Energieeinsparung) und für kleine Trommeldurchmesser (Gewichtseinsparung der Anlagen) geeignet, trotzdem aber erheblich belastbar sowie dehnungsstabil (also auch für große Achsdistanzen).

Neu sind die aufschraubbaren Profile für die Steilförderung und Bandführung. Das elastische, öl- hitze- und alterungsbeständige Material verhindert jede Beschädigung der Anlage und des Transportgutes.

Ein weiteres Novum verkörpern die Faltschachtelbänder CT-30, CT-40 und CT-60 für die Kartonnage-Industrie. Minimale Dickentoleranzen, adhäsive, kanten- und abriebfeste Gummibeläge sowie hohe Flexibilität werden auch höchsten Anforderungen gerecht. Die CT-Typen eignen sich auch für «Tube-winders».

Übersichtliche Berechnungstabellen erlauben eine zwingende Bestimmung und richtige Dimensionierung der *Habasit®-Transportbänder* und Hochleistungs-Treibriemen (Leistungsübertragung bis 5000 PS und über 100 m/s!). *Der Kunde kann dank handlicher Apparate die Bänder selbst direkt auf der Anlage endverbinden.*

Niederlassungen und Vertragspartner gewährleisten Beratung, Vertrieb und Service in zahlreichen Ländern auf fünf Kontinenten.

Stand 33, Halle 67

Hartmann Plastic, Spezialfabrik für Plastic-Artikel, Langstraße 213, 8005 Zürich

Als renommierte und erfahrene Herstellerin von Plastic-Artikeln aller Art (insbesondere Plastic-Verpackungsbeutel) und als Inhaberin der *minigrip*-Patentrechte zeigt Hartmann Plastic zum erstenmal in Europa den revolutionären *Lamigrip-Verpackungsbeutel* in verschiedenen Laminaten und Stärken (Zellglas, Aluminium, Polyester usw.) mit dem bewährten *minigrip-Druckverschluß*. Mit diesem Verschluß auf transparenten oder opaken Laminaten läßt sich jeder Beutel beliebig oft öffnen und wieder aromadicht und wasserdampfundurchlässig schließen; er stellt somit die Lösung für das Wiederverschließen größerer Packungen (z. B. Nahrungsmittel, chemische und kosmetische Produkte, fotografische Artikel usw.) dar.

Als weitere Neuigkeit lanciert die Firma anlässlich der Swisspack den *minigrip-hook*, einen neuartigen Aufhänge- und Tragebeutel. Er wird vor allem die Textilindustrie interessieren. Vorerst wird er als Hemdenbeutel angeboten, ist aber auch für andere Textilien (Blusen, Schürzen, Berufskleider usw.) verwendbar. Alle Beutel aus dem reichhaltigen Sortiment der Hartmann Plastic (wobei der attraktive, bewährte *minigrip-slider* mit Schiebeverschluß nicht unerwähnt bleiben darf) lassen sich mehrfarbig bedrucken, sind also ideale Werbeträger. Die verwendeten Materialien sind umweltfreundlich.

Eine besondere Attraktion für die Besucher stellt die Tarbellmaschine dar. Sie wird an Ort und Stelle das vollautomatische Bedrucken, Formen, Abfüllen und Verschließen von thermoplastischen Kunststoff-Folien (Hart- und Weich-PVC, Polyäthylen, Polypropylen sowie Verbundfolien) zu Portionenpackungen mit Abdrehverschluß demonstrieren. Die Portionenpackungen sind in jeder Form und Größe produzierbar, wobei vor allem die Tatsache erstaunt, daß sich ihre Herstellung gebrauchsfertig in einem Arbeitsgang auf einer einzigen Maschinenkombination vollzieht.

Stand 441, Halle 5

Multimatic AG, Seestraße 223, 8700 Küsnacht-Zürich

Vollautomatischer und vollelektronischer Dispenser für Selbstklebe-Etiketten *Modell Multimatic M 60*. Neu an diesem Programm sind nur die Anwendungsmöglichkeiten in der industriellen Etikettierung. In abgeänderter Form stehen diese Maschinen seit vielen Jahren im Einsatz als Computer-Zubehörmaschinen zum Adressieren mit Selbstklebe-Etiketten, die auf Computer beschriftet werden. Die qualitativ erstklassig und stabil gebauten Maschinen und Apparate haben sich bei größter Beanspruchung bestens bewährt. Bei Großbanken, Industriegesellschaften, Verwaltungen, Behörden, Versicherungsgesellschaften und vielen anderen Unternehmen lösen diese Maschinen große Aufgaben.

Der Dispenser ist dank dem gut durchdachten Ständer in alle Lagen schwenkbar, ob von vorne, oben, unten oder von irgendeinem seitlichen Winkel etikettiert werden muß. Stets arbeitet er mit absoluter Sicherheit. Seine einmalige vollelektronische Steuerung ermöglicht es, daß jede Etikette, jede Qualität von Trägerpapier, jede Etikettenbreite oder -länge praktisch ohne Einstellung verarbeitet werden kann. Am ganzen Grundgerät gibt es keine Kontroll- oder Regulierknöpfe, die falsch bedient werden könnten. Die elektronische Steuerung sowie alle mechanischen Antriebs- teile sind in einem stabilen Gußgehäuse gut zugänglich angeordnet. Ein langes, ununterbrochenes Arbeiten wird durch große Etikettenrollen ermöglicht, die bequem in die große Rollenhalterung eingespannt werden können. Die Rollenhalter aus Plexiglas ermöglichen jederzeit, mit einem Blick den Etikettenvorrat festzustellen. Das Etikettenband

läßt sich sehr einfach in die Maschine einführen. Das leere Trägerpapier wird aufgewickelt und kann leicht entnommen werden.

Der Dispenser kann jederzeit mit einem Druckwerk ausgerüstet werden, ebenso mit einem Adapter, der es ermöglicht, die Etiketten auf Material unterschiedlicher Höhe und in Vertiefungen hinein zu plazieren. Der Dispenser kann an jedes Transportband oder jede Verpackungsmaschine angebaut werden. Ein Transportband mit stufenloser Geschwindigkeitsregulierung und Lichtschrankensteuerung steht ebenfalls zur Verfügung. Einfachste Bedienung und Handhabung.

Stand 123, Halle 6

*E. H. Schelling AG, 8153 Rümlang
Schelling Emballages S. A., 1510 Moudon*

Wie neue Packungen aus Wellpappe konzipiert werden, zeigen an ihrem Stand die Firma E. H. Schelling AG, Rümlang, und die Schelling Emballages S. A., Moudon. Interessenten werden von Verpackungsspezialisten beraten und haben Gelegenheit, zu sehen, wie Muster entstehen. Zudem zeigen Dia-Vorführungen Verpackungen im Einsatz.

Die Besucher erhalten einen repräsentativen Überblick über die Produktion von Boxen, Ausstellern und Displays der beiden Schelling-Unternehmen in Rümlang und Moudon. Besondere Akzente werden auf großformatige Boxen, schwere Qualitäten, gestanzte Packungen, Schnellfaltboden-Aussteller, Flüssigkeitspackungen sowie auf Kleberollen gelegt. Außerdem ist eine interessante Neuheit zu sehen: eine ganz neuartige Wellpappe. Diese eignet sich besonders für schwere Güter und solche, die für den Export bestimmt sind. Verpackungen aus dieser Qualität werden mit Erfolg anstelle von Holzkisten eingesetzt.

Am gleichen Stand stellt auch die Tochtergesellschaft der beiden Unternehmen, die

J. Langenbach AG, Lenzburg

ihre bedruckten Microwell-Erzeugnisse und Kartenhüllen aus. Die Firma ist auf die Herstellung von offsetbedruckten Packungen und Werbematerial spezialisiert. Als einziges Unternehmen der Schweiz kann sie sowohl direktbedruckten als auch kaschierten Microwell-Karton anfertigen.

An ihrem Stand gibt Langenbach einen Überblick über ihr vielseitiges Verkaufsprogramm. Dieses besteht aus Packungen aller Art sowie Aussteller, Displays, Stellplakate, Bodensteller und anderem Werbematerial. Des weitern präsentiert sie verschiedene Neuheiten, wie Schaufensterdekorationen in Verbindung mit spiralgewickelten Kartenhüllen, Faltschachtel-Werbeelemente, vollautomatische Bodensteller sowie weitere interessante Packungen. Auch «Designa»-Plakatelemente wird die Firma als Lizenznehmerin vorstellen.

Auch die Spezialabteilung für spiralgewickelte Hüllen, welche für den Postversand, für die Papier-, Kunststoff-Folien-, Metallfolien-, Textil-, Poster- und Plakatindustrie verwendet werden, nimmt einen wichtigen Platz an diesem Stand ein. Normhüllen, die ab Lager geliefert werden, sind ebenfalls ausgestellt.

Stand 223, Halle 5

Ampack AG, 9400 Rorschach

Unter dem Motto «Höhepunkte der Verpackungstechnik» wird die Firma wiederum einen repräsentativen Querschnitt durch ihr gesamtes Lieferprogramm zeigen. Folgende Objekte werden teilweise erstmals öffentlich gezeigt:

Eine interessante Verpackungsstraße für Pharmazeutikprodukte setzt sich zusammen aus der weiterentwickelten Tiefziehmaschine *Modell KP 1 L/A* der Maschinenfabrik

Uhlmann, Laupheim, der Kartonniermaschine *Cartopac-Super KK 1.3* der Industrie-Werke Karlsruhe Augsburg AG und der neuen Banderoliermaschine *BGH 1* der Firma Kiener, Ottobeuren. Auf der Tiefziehmaschine werden Durchdrückpackungen mit Dragées hergestellt. Ein besonderer Vorzug dieser Type liegt in der Sparstanzung, die eine Materialersparnis von rund 10 % erlaubt. Die erzielbare Leistung dieser Maschine liegt bei rund 160 Packungen pro Minute. Die ausgestanzten Packungen werden dann automatisch der Kartonniermaschine zugeleitet. Diese kontinuierlich arbeitende Maschine entnimmt die Faltschachteln einem Stapelschacht, öffnet sie, führt die Blisterpackungen gestapelt zu und schiebt gleichzeitig einen auf der Maschine gefalteten Prospekt ein. Nach dem Verschließen der Kartons werden diese wiederum automatisch der neuen Kiener-Banderoliermaschine zugeführt. Die Sammelpackungen werden auf dieser Maschine mit preisgünstigem Polyäthylen straff verpackt, ohne daß ein Schrumpfen erforderlich ist. Die preislich erzielbaren Vorteile mit dieser neuen Packung werden bestimmt von vielen Interessenten auf den ersten Blick erkannt werden.

Eine weitere Neuheit aus dem Werke Uhlmann, Laupheim, stellt die neue Form- und Packmaschine *Uhlpack System 5000* dar. Diese Maschine wird im Baukastensystem gebaut und erlaubt daher eine weitaus größere Flexibilität in bezug auf die verschiedensten Kundenwünsche. Bei der Konstruktion wurde auf vollkommene Abdichtung Wert gelegt, damit die Maschine bei Einsatz im Lebensmittelsektor durch Abspritzen leicht gereinigt werden kann. Packungsformate von bis 170 × 250 mm bei einer maximalen Ziehtiefe von 75 mm sind erzielbar.

Auch die Industrie-Werke Karlsruhe Augsburg AG bringen eine Neukonstruktion, eine automatische Tubenfüll- und -schließmaschine für Kunststofftuben. Das *Modell TF 24* kann sowohl für Kunststoff- als auch für Metalltuben eingesetzt werden und erzielt Leistungen von bis 70 Tuben pro Minute. Die Beschickung des Fülltrichters kann durch Einsatz einer Gasti-Tauchpumpe erleichtert bzw. automatisiert werden. – In der Verpackungsstraße der Messeleitung, in der Brausetabletten verpackt werden, ist eine weitere Neuheit zu sehen. Die preisgünstige Kartonniermaschine *Modell KT 1* verbindet die Vorzüge der kontinuierlich arbeitenden Maschinen der Serie *Cartopac* mit den Vorteilen des intermittierenden Produkteinschubs. Die erzielbare Leistung ist abhängig von verschiedenen Faktoren, vor allem von den vorgeschalteten Maschinen und Zuführeinrichtungen, liegt aber bei rund 50 bis 70 Packungen pro Minute und damit in einer für Schweizer Betriebe idealen Größenordnung.

Erstmals in der Schweiz werden die Schlauchbeutelautomaten der Firma Hayssen USA bzw. deren Tochtergesellschaften in England und Italien gezeigt. Die horizontal arbeitende Maschine *Modell RT-100-P* verarbeitet Polyäthylen oder Schrumpffolien und erlaubt Leistungen von bis zu 80 Packungen pro Minute. Aufgrund der einzigartigen Konstruktion, die keinerlei Wechselteile für andere Packungsformate bedingt, kann die Maschine innert weniger Minuten umgestellt werden. Die vertikal arbeitende Type *Expandette Serie 60* wird mit aufgebauter Tellerdosierung gezeigt, doch kann die Maschine auch mit Waagen oder mit Schneckendosierung ausgestattet werden. *Expandette*-Schlauchbeutelmaschinen sind in vielen verschiedenen Varianten lieferbar, die praktisch alle Kundenwünsche zu befriedigen wissen. Die halbautomatische Schneckendosiermaschine *Repeat-a-Fil* ergänzt das Ausstellungsprogramm der Firma Hayssen.

Für das Abfüllen von Flüssigkeiten, Crèmen und Pasten umfaßt das Lieferprogramm eine breite Spanne der verschiedensten Apparate und Maschinen. *Filamatic*-Präzi-

sions-Füllmaschinen eignen sich für das genaueste Dosieren von Flüssigkeiten (Toleranz innerhalb 1%) im Leistungsbereich zwischen 600 und 1200 Füllungen pro Stunde. Seit vielen Jahren bewährt und beliebt sind die *Perpetua*-Handabfüllmaschinen der Firma Englep, Wien, die sich inzwischen unter dem Namen Maschinenfabrik Chur AG in der Schweiz etabliert hat. *Perpetua*-Handabfüllmaschinen wie auch automatische *Perpetua*-Anlagen sind am Stand 7/214 der Maschinenfabrik Chur zu sehen. Abfüllautomaten und -linien der Firma Breitner, Schwäbisch Hall, runden das Programm leistungsmäßig nach oben ab. Die Tubenfüll- und Schließmaschine *Gasti Gnom* der Firma Ganzhorn & Stirn, Schwäbisch Hall, für Leistungen von 1500 bis 2000 Metalltuben pro Stunde, zählt seit vielen Jahren zu den Bestsellern. Für das Verschließen von Schraubkappen werden zwei verschiedene Modelle gezeigt.

Die *Optima* Maschinenfabrik, Schwäbisch Hall, hat eine für den Schweizer Markt interessante Maschine zu zeigen. In Zusammenarbeit mit Schweizer Bäckereien und der Firma Steffen in Wolhusen wurde eine Brotverpackung geschaffen, die unseren Bedürfnissen in jeder Hinsicht entspricht. Der atmende Papierbeutel mit Klarsichtfenster erhält das Brot knusprig, ist selbstbedienungsgerecht und erlaubt automatisierte Verpackung auf den *Optima*-Brotverpackungsmaschinen. Gezeigt wird die Type *CHB 4* für Handeinschub. Die elektronische Hochleistungswaage *Optima HWS* garantiert einwandfreies Verwiegen ohne Minustoleranz. Allfällig untergewichtige Wiegunge n können ausgeschieden oder durch Nachdosierung auf das Sollgewicht gebracht werden.

Aus dem umfangreichen Lieferprogramm an Schrumpfverpackungsmaschinen der Firma Lara S. A., Paris, wird eine halbautomatische Banderoliermaschine *Modell 600 BPS* sowie ein sehr leistungsfähiger Schrumpfkana l, das *Modell 509*, gezeigt. Der Schrumpfkana l zeichnet sich aus durch ideale Führung der Heißluft, genaue Temperaturkontrolle, eingebaute Kühlung für die fertigen Packungen und leichte Zugänglichkeit.

Die *Marden-Edwards*-Einwickelmaschine zählt zu den konventionellen Verpackungsmaschinen. Sie verarbeitet nicht nur Zellglasfolien, sondern kann auch die hochtransparenten Polypropylenfolien, die auch einen verbesserten Schutz des Inhalts ergeben, verarbeiten. Die Leistung mit 40 Packungen pro Minute liegt an der Spitze vergleichbarer Maschinenmodelle, so daß sich ein sehr günstiges Preis/Leistungs-Verhältnis ergibt. Der außerordentlich große Formatbereich zwischen 76×38×13 mm und 305×203×102 mm ist für die meisten Einsatzgebiete ausreichend. Für noch größere Packungen sind Modelle mit erweitertem Formatbereich lieferbar.

Für das Verschließen von Polyäthylenbeuteln wird eine ganze Reihe verschiedenster Modelle aus dem Programm der Firma Rische & Herfurth, Hamburg, gezeigt. Impulsschweißzangen für Nahtlängen zwischen 150 und 400 mm eignen sich für mobilen Einsatz. Tischschweißgeräte für Nahtlängen zwischen 200 und 600 mm sind ebenfalls in verschiedenen Varianten erhältlich, so z. B. mit horizontal oder vertikal stehenden Backen, mit Trennahtschweißung oder normaler Impulssnaht. Eine neue, sehr preisgünstige Durchlaufschweißmaschine, das *Modell Uni 103*, ergänzt die Auswahlmöglichkeit.

Die *Dennison*-Auszeichnungsmaschinen und Etikettendruckmaschinen *Power Pin*, *Rapid Set*, *SLP* und *Dial Set* sind unserer Kundschaft größtenteils seit Jahren bekannt. Zu beachten ist, daß die *Dennison-Dial-Set*-Maschine nicht nur eine Etikettendruckmaschine ist, sondern tatsächlich ein vorzügliches Mittel für die interne Organisation darstellt. Lagerkontrolle, Nachbestellungen, Akkordabrechnungen usw. können durch den Einsatz dieser Maschine erleichtert werden.

Zum Schluß sind noch die Spezialnylonfäden *Swittach*, *Secur-a-Tach* und *Secur-a-Tie* zu nennen. Damit lassen sich Preisetiketten, Reparaturoetiketten, Garantiescheine usw. unverlierbar an der Ware befestigen; ein Austauschen von Preisetiketten im Warenhaus wird dadurch verhindert.

Stand 211, Halle 7

Fischer Söhne AG, 5630 Muri AG

Die Fischer-Packungen sind in Halle 5 am Stand 517 zu finden. Als Neuheiten erstmals ausgestellt sind die Fischer-Stapelkanister der Größen 5, 10, 12, 25 und 30 Liter. Die äußerst moderne Formgebung wirkt nicht nur bestechend, sondern ergibt auch den Vorteil einer geringen Tara der Gebinde, ohne die Qualitätseigenschaften zu beeinträchtigen. Die ausgezeichnet stapelbaren Gebinde aus reinem Niederdruck-PE sind auf die Pool-Palette abgestimmt und besitzen neben dem PTT-Attest auch das Gütezeichen der SBB.

Neben diesen neuen Stapelkanistern ist das angestammte Sortiment an Rund- und Viereckflaschen, Kanistern und Eimern von 3 bis 60 Litern Inhalt zu sehen. Bekannt für hervorragende Siebdrucke zeigen die Fischer-Packungen eine Anzahl Musterbeispiele für die Dekormöglichkeiten auf PE-Gebinden.

Neu und erstmals zu sehen sind Kleinflaschen im patentierten «Form-Print»-Verfahren. Es handelt sich dabei um eine neue, sehenswerte Dekorationsform von Kleingebinden. Es geht im wesentlichen um die während des Blaspvorgangs direkt auf die Gebinde übertragenen Spezialetiketten. «Form-Print» stellt eine wesentliche Verbesserung der bisherigen Etikettierung mittels Selbstklebeetiketten dar und wird insbesondere für die Kosmetikindustrie von Interesse sein.

Neben dem «Form-Print» sind auch erstmalig Verpackungen im Absprengverfahren ausgestellt. Das Absprengverfahren ist besonders für Weithalsbehälter gedacht und stellt die vollautomatische Produktion für solche Behälter dar, d. h. das Gebinde kommt vollkommen verkaufsfertig und nachbehandelt aus der Blasmaschine.

Nicht direkt mit Verpackungen, aber mit der weiteren Kunststoffverarbeitung zusammenhängend, stellt die Firma auch ihr Sortiment an PU-Dekorbalen usw. vor. Die *Antico*-Dekorelemente haben in den letzten Monaten einen großen Anklang in Kreisen des Innenausbaus und der Architekten gefunden.

Georg Utz AG, 5620 Bremgarten

Neben ihrem ordentlichen Normbehälterprogramm stellt die Firma einige bemerkenswerte Neuheiten im Behältersektor aus, wie etwa einen zusammenklappbaren Großbehälter (wichtig für den Leertransport) in der stattlichen Größe von 800×600×424 mm, der mit und ohne Palettfüße geliefert wird. Eine weitere Neuheit ist der Display-Haraß, der die seitliche Entnahme von Getränkeflaschen aus dem Haraß erlaubt. Es können mit diesem Haraß künftig in den Verkaufsgeschäften ganze Wände erstellt werden, aus denen der Käufer das gewünschte Getränk entnehmen kann. Also kein Umbeigen der Flaschen aus dem Haraß in das Verkaufsgestell (Zeitersparnis).

Für die chemische Industrie dürfte das Standfaß von Interesse sein, welches in Zusammenarbeit mit der Ciba-Geigy entwickelt, 1971 von der Schweizerischen Verpackungsprämierung ausgezeichnet wurde und nunmehr die Auszeichnung «Eurostar» erhielt.

Das Kunststoffstandfaß aus schlagfestem Polypropylen mit dichtschießendem Deckel, geschaffen für die chemische Industrie, für den internen und externen Transport sowie für die Lagerung von chemischen Erzeugnissen. Das



Standfaß mit einem Eigengewicht von nur 9,5 kg zeichnet sich durch sehr hohe Chemikalienbeständigkeit, Wärmebeständigkeit bis 100 °C und eine Belastbarkeit bis 1000 kg pro Faß aus. Diese Belastbarkeit wird erreicht durch die patentierte doppelwandige Konstruktion des Faßborteils (Patent Ciba). Bei der gegebenen Höhe von 86 cm und einem oberen Durchmesser von 60 cm weist es ein Nennvolumen von 160 Liter auf. Die Raumeinsparung bei Leerlagerung beträgt etwa 70 % (10 Fässer = 2,66 m hoch). Der Transport erfolgt auf Paletten Typ III (120×120 cm = 4 Fässer) oder mittels Gabelstapler durch Greifen unter dem Stapelrand sowie manuell mittels Spezialroller oder Tragring. Als weiteres Zubehör wurde ein Spannring für PVC-Folien geschaffen, für Zwischenlagerung unter staubfreiem Verschluss. Die homogene Faßoberfläche ermöglicht leichtes Reinigen. Für *Lebensmittel* ist dieses Faß auch in Polyäthylen (physiologisch unbedenklich) erhältlich. Bis heute stehen über 40 000 Stück dieses Standfasses im Einsatz.

Stand 415, Halle 5

Veranstaltungen

Schweiz

Basler Chemische Gesellschaft. 1. Juni: Prof. Dr. W. Hill (Betriebswirtschaftliches Institut der Universität Basel), Zum aktuellen Stand der Forschungsplanung (17.15 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität).

Berner Chemische Gesellschaft. 2. Juni: Prof. Dr. N. Ibl (Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH Zürich), Die Rolle des Stofftransportes bei der Kristallisation, insbesondere bei der Elektrokristallisation. – 9. Juni: Prof. Dr. E. Heilbronner (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel), Anwendungen der Photoelektronen-Spektroskopie (jeweils um 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Anorganisch-Chemischen Institutes der Universität).

Biochemische Vereinigung Bern. 16. Juni: Prof. Dr. R. Weil (Institut de Biologie Moléculaire de l'Université de Genève), Studien über den Mechanismus virusbedingter Chromosomenreplikation und Mitose (17.15 Uhr im Hörsaal des Medizinisch-Chemischen Institutes der Universität).

Chemische Gesellschaft Freiburg. 16. Mai: Prof. Dr. K. Hafner (Technische Hochschule Darmstadt), Pentalen-Synthese und Eigenschaften. – 6. Juni: Prof. Dr. G. Wagnière (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), Zur Deutung der optischen Aktivität organischer Moleküle. – 13. Juni: Prof. Dr. A. Ludi (Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern), Struktur und Farbe polynuklearer Cyanokomplexe (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität).

Chemische Gesellschaft Zürich. 17. Mai: Professor D. H. Williams (University Chemical Laboratory, Cambridge, GB), Some Recent Developments in Organic Mass Spectrometry. – 7. Juni: Doc. Dr. habil. A. Kowski (Physik-Institut der Universität Danzig, Polen), Zur Desaktivierung optisch angeregter Moleküle in Lösung (jeweils um 18.15 Uhr im großen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität).

Chemisches Kolloquium der Universität Zürich. 16. Mai: Professore L. Canonica (Istituto di Chimica Organica, Università di Milano), Biosynthese der Mycophenolsäure. – 23. Mai: Professor G. Schwarz (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel), Kooperative Prozesse mit linearen Biopolymeren. – 6. Juni: PD Dr. W. Tochtermann (Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg), Intramolekulare Beweglichkeit und chemische Reaktivität bootförmiger Siebenring-Systeme. – 20. Juni: Prof. Dr. S. Gerson (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel), Einfluß der Nicht-Planarität auf die ESR-Spektren von Radikal-Anionen überbrückter [14] Annulene (jeweils 17.00 Uhr im Hörsaal Nr. 102 der Chemischen Institute der Universität Zürich).

Société chimique de Genève. 26 mai: Professeur A. Tissières (Université de Genève), Biosynthese des protéins et structure des ribosomes. – 9 juin: Prof. Dr. D. Arigoni (Laboratorium für organische Chemie der ETH Zürich), Les développements récents dans la biosynthèse des terpènes (bâtiment Sciences II, salle 202, 17 h. 30).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles – Section Chimie. 24 mai: Dr. Günther Wilke (directeur, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr), Nickel Hydrides, Alkyls and Allyls as Intermediates in Catalytic Organic Synthesis. – 7 juin: Prof. Dr. G. Schwarzenbach (Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH Zürich), Coordination Selectivity and the Thermodynamics of Complex Formation (à 17 h. 30 dans l'auditoire XII de l'Ecole de Chimie, Université de Lausanne).

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich. 18. Mai: Dr. R. Shaw (Ciba-Geigy Photochemie AG, Fribourg), Image Evaluation as an Aid to Emulsion Design. – 1. Juni: Prof. Dr. H. Kanamori (Kyoto Technical University, zur Zeit Photographisches Institut der ETH Zürich), Information Capacity of Photographic Images. – 15. Juni: Dipl.-Ing. K. Vollrath (Deutsch-Französisches Forschungsinstitut Saint-Louis), Laser-Diagnostik schnellveränderlicher Phasenobjekte (Fest-

kolloquium zu Ehren von Herrn K. Pfisters 60. Geburtstag) (jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal 22 f, Clausiusstraße 25).

Gesellschaft Schweizerischer Mikronalytiker. 20. Hauptversammlung: 3. Juni 1972 in Zürich, Chemiegebäude der ETH. Der wissenschaftliche Teil der Versammlung am Nachmittag umfaßt Vorträge von Dr. J. A. Völlmin, Medizinisch-Chemische Abteilung des Kinderspitals Zürich, über «Qualitative und quantitative Bestimmung von Steroiden mit Gaschromatographie und Massenspektrometrie», und von Dr. E. Pretsch, Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich, über «Anwendung der Kernresonanzspektroskopie in der quantitativen Analyse», sowie eine Besichtigung der Laboratorien der Gruppe für Instrumentalanalyse am Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich. Adresse: Dr. H. Wagner, c/o Ciba-Geigy AG, Analytik, 4002 Basel, Werk Rosental.

Ausland

Dechema-Jahrestagung 1972. 15. und 16. Juni in Frankfurt Donnerstag, 15. Juni, 9.15 Uhr, im Palmengarten, drei Plenarvorträge:

1. Die Entwicklung der Stereoselektivität aus dem kinetischen Modell der Polyreaktion von Dienen.
2. Strukturwandel bei diskontinuierlichen Prozessen im Sinne besserer Automatisierbarkeit.
3. Reinigung von schweren und leichten Heizölen.

Am Donnerstagnachmittag und am Freitag werden in Parallelveranstaltungen im Palmengarten und im Hörsaal des Dechema-Instituts folgende Themengruppen behandelt:

Chemische Verfahren im Strukturwandel: 13 Vorträge, in denen neue oder weiterentwickelte Verfahren geschildert werden, wobei auch die Gesichtspunkte der sich wandelnden Rohstoffbasis, der Energieversorgung und die Anforderungen an eine umweltfreundliche Technik berücksichtigt werden.

Technische Chemie: 19 Vorträge von Dozenten dieses Fachgebietes.

Inhibitoren: 7 Vorträge aus der Arbeit des gleichnamigen Fachausschusses sowie der Arbeitsgruppe «Inhibitoren» der Europäischen Föderation Korrosion.

Umweltschutz: 8 Vorträge, gemeinsam veranstaltet mit der Schwedischen Akademie der Ingenieurwissenschaften.

Ausführliches Programm der Tagung: Dechema, D-6 Frankfurt 97, Postfach 97 01 46.

Bücher

The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 16, Supplementum I: The Pyrimidines. Von D. J. Brown. XXIV + 1127 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 425 s. – Seit langem ist kein Beitrag in der Weißbergerschen Serie mehr erfolgt. Mit dem vorliegenden Buch beginnt nun nach den Herausgebern – von jetzt an offenbar A. Weißberger zusammen mit E. C. Taylor – eine Neuausgabe obsoleter Bände bzw. Supplemente zu noch heute vollgültigen Werken. Ein solches Supplement zu Band 16 (Pyrimidine) liegt nun vor. Der Hauptband umfaßt die allgemeinen Kenntnisse sowie die Literatur bis 1957, das vorliegende 1. Supplement faßt die Kenntnisse bis 1967 völlig, bis 1968 mit einigen wichtigen Beiträgen zusammen. Der Aufbau folgt genau dem des Hauptwerkes. Wir können uns daher auf zwei Anregungen einschränken. Um es vorwegzunehmen: ungefähr die Hälfte des Buches besteht aus Tabellen. In diesen sind aber nur die Schmelzpunkte (eventuell Siedepunkte) und ein Literaturhinweis enthalten. Ich weiß nicht, ob diese Tabellen, die nicht viel enthalten, wertvoll genug sind, um den horrenden Preis

des Buches zu rechtfertigen. Man könnte sie beispielsweise weglassen und das Buch zur Hälfte billiger verkaufen. Zudem braucht es eine ganz ordentliche Wissenschaft und das Studium des Hauptwerkes, um in den Tabellen das gewünschte Pyrimidin auch zu finden. Eine Erleichterung bedeutet hier die Übersicht der Appendices auf S. XXIII. – Da wir schon an Anregungen sind, wären auch die im Text eingestreuten Tabellen zu diskutieren; greifen wir z. B. die Tabelle «S-Alkylation of Mercapto-pyrimidines» heraus: Im Hauptwerk sind unter S-Alkylierung die besten Methoden zu finden. Hier sind nochmals gegen 150 Pyrimidine aufgeführt, die mehr oder weniger alle nach derselben Methode S-alkyliert werden. Angegeben sind die Reagentien, die Ausbeute und die Referenz. Es fehlt Reaktionstemperatur, Lösungsmittel und Zeitbedarf, d. h. man muß die ähnlichsten Mercapto-Partner herausuchen und dann die Literaturstellen studieren. Bei solch einfachen Reaktionen wäre jedoch ein halbes Dutzend bestfundierter Methoden viel wertvoller als 150 unvollständige Angaben, die mich zwingen, in die Bibliothek zu gehen. In diesem Sinne wäre eventuell auch einmal ein Versuch zu wagen in diesen wohleingeführten, teuren Bänden. A. Marxer

Struktur und Funktion der Proteine. Von R. E. Dickerson und I. Geis. Übersetzt von B. Schröder und H. Hopf. VIII + 120 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1971. Broschiert DM 32,-. – Die englische Originalausgabe dieses bemerkenswerten Buches erfolgte 1969 durch Harper & Row. Es ist sicher verdienstlich, daß es der Verlag Chemie nun in einer guten Übersetzung dem deutschsprachigen Leserkreis leicht zugänglich gemacht hat. Der Textautor, Dickerson, ist Professor am California Institute of Technology und Proteinchemikern durch seine Strukturuntersuchungen bekannt. Er hat es verstanden, sehr fesselnd darzulegen, wie die Natur es fertig gebracht hat, mit 20 Aminosäuren als Bausteinen eine Vielzahl von Proteinen mit so außerordentlich verschiedenen Eigenschaften und Funktionen herauszuevolutionieren. Schon die Titel der Kapitel zeigen den gedanklichen Aufbau: 1. Die Spielregeln. 2. Ziegelstein und Mörtel – Die Strukturproteine. 3. Molekulare Transportsysteme. 4. Molekulare Katalysatoren. 5. Der nächste Schritt nach oben (Proteine mit Untereinheiten, Allosterie, Gamma-globuline, Serum-Komplementsystem). – An besonders typischen Beispielen werden die Beziehungen zwischen Aminosäuresequenz, Konformation und biologischer Funktion meisterhaft, aber leicht lesbar dargelegt. Der Koautor Geis hat als Graphiker den Text mit hervorragenden Modellzeichnungen illustriert. Seinen Stil kennt man bestens vom *Scientific American* her, für den er viele Artikel illustriert hat. Das dem Volumen nach sehr knappe Buch bietet nicht nur fachlich einwandfreie Information, sondern seine Lektüre ist auch ein hoher Genuß, den man recht vielen Chemikern und Biologen wünschen möchte, ganz besonders den angehenden unter ihnen. H. Nitschmann

General Chemistry. Von L. Pauling. 3. Auflage. XIV + 959 Seiten. Verlag Freeman, San Francisco 1970. Paperbound 66 s. – Das populäre Buch *Chemie – eine Einführung* (wir beziehen uns hier auf die 5. Auflage in deutscher Sprache) ist sehr zu seinem Vorteil umgearbeitet worden. Dabei wurde die Zahl der Kapitel von 33 auf 26 reduziert und der Umfang wesentlich erweitert. Noch betonter als früher kommt zum Ausdruck, daß – wie der Autor erklärt – «die wertvollsten Theorien in der modernen Chemie die Theorien über Atom- und Molekülstruktur, die Quantenmechanik, die statistische Mechanik und die Thermodynamik sind». Die betreffenden Abschnitte sind denn auch erheblich revidiert worden, während die beschreibende Chemie etwas komprimiert worden ist; trotzdem touchiert sie noch alle Bereiche des Periodensystems. Es muß unterstrichen werden, daß das Buch in seinem ganzen Umfange über

einen Standardkurs in allgemeiner Chemie unserer Hochschulen (1. Studienjahr) hinausgeht. – Paulings Buch ist wohl zur Zeit noch das einzige über allgemeine Chemie, welches die Handschrift des engagierten Meisters trägt, m. a. W. über sorgfältig ausgewählte Richtigkeiten hinaus die Sicht und Akzentuierung des Gestalters verrät, der einen lebendigen Dialog mit der Natur führt. Klarerweise bleibt auch hier ein Abschnitt von 35 Seiten über Atomstruktur und Periodensystem ein erster Fingerzeig und eine Kurzwellenmechanik ein leicht irritierender Meteor. Aber schließlich wird im Kapitel «Chemische Bindung» in enger Analyse zur vor-wellenmechanischen Oktettregel das Konzept von Atombindungen in der bekannten Manier Paulings anvisiert, und bei entsprechenden Strichformeln wird halt gemacht, d. h. im wesentlichen bei einer Valenzelektronenbilanz. Dieses Prinzip ist dann allerdings weniger instruktiv in Kapitel 19 (Anorganische Komplexe und Übergangsmetallchemie). Man muß aber einsehen, daß der erwähnte Haltepunkt im Rahmen einer allgemeinen Chemie seinen gesunden Platz hat, weil faßbarere Dinge mehr Gewicht erheischen, was insbesondere Mittelschullehrern sozusagen zur Rückenstärkung immer wieder gesagt werden darf. – Einer besonderen Revision wurden verständlicherweise die Kapitel über Biochemie und Elementarpartikel unterzogen. Man kann sich darüber streiten, was «Strangeness» in einer *General Chemistry* erwirken soll; aber der «natural philosopher» im Autor ist gewichtig und kann geltend machen, daß jene, die sich mit Materie befassen, auch von diesen Komplexitäten und Geheimnissen Kenntnis nehmen sollen. W. Schneider

Die Parameter der Dünnschichtchromatographie. Von F. Geiss. XIV+282 Seiten, 104 Abbildungen und 27 Tabellen. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1972. Leinen DM 78,-. – Der Waschzettel zu diesem Buch sagt: «... Die D. C. steht weithin im Ruf, eine 'unwissenschaftliche Probiertechnik' zu sein. Mit diesem Pauschalurteil räumt das vorliegende Buch gründlich auf. Es führt zunächst den vorwiegend empirisch orientierten Anwender dieser Arbeitstechnik an ein systematischeres und damit letztlich erfolgreicherer Arbeiten heran, indem es in verständlicher und kritischer Weise mit den wichtigsten Grundlagen der Methode vertraut macht... Dieses Werk füllt somit zwischen den am Einzelproblem orientierten einschlägigen Laborhandbüchern und den betont theoretischen Büchern über allgemeine Grundlagen der Chromatographie eine echte Lücke aus.» Soviel also, was der Verlag über das Buch gesagt haben möchte. Und diese Aussage stimmt durchaus! Die Frage ist nur, ob sich die so unwissenschaftliche Probiertechnik dermaßen rasch und weltweit jedes Laboratorium erobert hätte, wenn seitenlange Differential- und Integralformulierungen Voraussetzung zu erfolgreicher Anwendung der D. C.-Methoden wären? Vorweg sei darauf hingewiesen, daß in der 1. Auflage von E. Stahls *Laboratoriumshandbuch* (Verlag Springer, 1962) ein Kapitel von 57 Seiten, genannt «Theoretische Grundlagen der D. C.», vorhanden war, das in der 2. Auflage, die fast doppelten Umfang aufweist (Springer, 1967) weggelassen wurde. Es scheint demnach, daß Stahl und seine Mitarbeiter den Eindruck hatten, daß ihr berühmtes Werk keineswegs der theoretischen Überlegungen wegen ein Welterfolg wurde. – Genau gleich, wie allgemein in Chemie und Physik am Anfang das Experiment steht, dem dann erst die theoretische Ausdeutung folgt, genau gleich ist es richtig, den Anfänger in der D. C. zuerst mit dieser «unwissenschaftlichen Probiertechnik» vertraut zu machen und erst nachher auf theoretische Fragen einzugehen. Der Autor des vorliegenden Buches scheint übrigens ähnlich zu denken, wenn er auf Seite 4 sagt: «Diese etwas praxisferne Abhandlung an den Anfang zu stellen, ist zwar sachlich begründet, jedoch

psychologisch nicht ganz unbedenklich. Der Leser möge sich durch sie nicht abschrecken lassen und das Kapitel II zunächst einfach überschlagen.» Ein wirklich humaner Autor, dessen Humor übrigens an verschiedenen Stellen des Buches hervorblitzt! – Wer sich mit möglichst einfachen Hilfsmitteln in das handwerkliche Wesen der D. C.-Technik eingearbeitet hat, der erst wird reif sein für das vorliegende Buch. Der Autor beanstandet namentlich die Tatsache, daß die Reproduzierbarkeit der D. C.-Arbeiten von Laboratorium zu Laboratorium mangelhaft sei, weil die R_f -Werte je nach Arbeitsweise variieren. Er zeigt, daß man im einfachsten Fall mit dem «Durchschnittsfaktor 1,1» multiplizieren müsse. Außerdem zeigt er, daß man beim Entwickeln, «um den Gradienten auszubebnen und V_m aufzufüllen, nach dem Anstoßen der Front noch einige Zeit 'überziehen' müsse, bis das Fließen zum Stillstand gekommen ist...» Um einen Begriff von der Reichhaltigkeit dieses Buches zu geben, seien hier nur die Überschriften der Hauptkapitel zusammengestellt: I. Einleitung, II. Der chromatographische Prozeß, III. Das chromatographische Resultat, IV. Die Aktivität von Adsorbentien, V. Das Fließmittel, VI. Das System Fließmittel-Gasraum-Schicht, VII. Die Effekte der Temperatur, VIII. Andere Einflußfaktoren, IX. Gradienten, X. Übertragung von D. C.-Trennungen auf die Säule, XI. Ratschläge für die Praxis. – Wer nicht gerade Mathematiker ist, wird sicher zuerst dieses Buch mit etwelcher Skepsis betrachten. Je länger man sich aber einzulesen versucht, um so sympathischer wird einem dieses Opus. Und mehr und mehr gewinnt man neue Erkenntnisse, genau, wie es der erwähnte Waschzettel verheißt. F. Lüdy-Tenger

Oxidation Numbers and Oxidation States. Von C. K. Jørgensen. Molekülverbindungen und Koordinationsverbindungen in Einzeldarstellungen. VII+291 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Gebunden DM 48,-. – Im vierten Buch Jørgensens wird ein Grundproblem der Chemie, nämlich die Beziehung zwischen atomaren und molekularen Systemen, unter dem Gesichtspunkt eines wohlbekannten und eines im Buche näher erläuterten Begriffes aufgerollt. Die wohlbekannte Oxidationszahl, welche den Atomen in chemischen Verbindungen auf der Basis von Regeln zugeordnet werden kann, ist nur in einer Minderheit von Fällen zugleich Ausdruck der Situation des Atoms im molekularen System, nämlich dann, wenn ihm ebenso zutreffend wie beim gasförmigen atomaren System eine Konfiguration zugeordnet werden kann. Nachdem sich die Zustände atomarer Systeme mit Hilfe von Konfigurationen klassifizieren lassen, erhebt sich für den Chemiker die interessante Frage nach der Resistenz konfigurativer Charakteristika von atomaren Bestandteilen in molekularen Systemen. Die spektroskopischen Daten der fünf Übergangsreihen haben nun gezeigt, daß in vielen Fällen eine klare Beziehung zwischen den Konfigurationen nd^q , nf^q von Atomionen M^{z+} mit partiell gefüllten d - und f -Schalen und Grund- sowie niedrigeren angeregten Zuständen von Komplexen mit Zentralatomen $M(z)$ besteht, wo z die Oxidationszahl bedeutet. Wo eine solche klare Beziehung nachweisbar ist, läßt das Spektrum Schlüsse über eine vorherrschende Konfiguration zu. Damit wird ein Charakteristikum von Zuständen im Komplex erfaßt, und z ist nicht nur eine formale Größe, sondern kennzeichnet den sogenannten Oxidationszustand. Im Buch wird nun die Frage eingehend erörtert, in welchen Phänomenbereichen Oxidationszustände auftreten. Natürlicherweise werden zunächst wichtige Punkte betreffend Konfigurationen in der Atomspektroskopie dargelegt. Die tiefe Verankerung in Daten und Theorie der Atomspektren prädestinieren den Autor, das skizzierte Problem aufzugreifen und so zu entwickeln, daß für den Chemiker höchst nützliche Einsichten – etwa im Zusammenhang mit systematischen Interessen –

abfallen. Der Leser wird unschwer erkennen, daß viele Darlegungen aus früheren Büchern Jørgensens – quasi transformiert, neu sortiert und neu akzentuiert – der durch den Buchtitel gegebenen Fragestellung ausgesetzt werden. Dies betrifft vor allem Verbindungen der Übergangsgruppen. Die Kapitel 8 bis 10 erweitern jedoch den Rahmen beträchtlich, wie deren Titel andeuten: Oxidation States in Metals and Black Semi-Conductors; Closed Shell Systems, Hydrides and Back-Bonding, Homopolar Bonds and Catenation. Im abschließenden Kapitel «Taxological Quantum Chemistry» wird kritisch kommentiert, in welcher Weise Quantenchemie nützlich ist, und das ist die Frage, welche Jørgensen unteirrbar und mit Eifer verfolgt. Einer hintergründig klaren Linienführung wird dabei eine recht lebhaft argumentation aufgepropft, welche das weitreichende Repertoire betreffend Literatur und chemische Tatsachen ausbreitet.

W. Schneider

Chemistry of the Heterocyclic N-Oxides. Von A. R. Katritzky und J. M. Lagowski. Organic Chemistry, Vol. 19. Herausgeber: A. T. Blomquist. 587 Seiten. Academic Press, New York/London 1971. Gebunden £ 10. – Keine Angst, das Buch ist nicht so schlecht gedruckt, wie man nach der Umschlagseite befürchten könnte, auf der in zwei Formeln nicht weniger als vier Druckfehler sind. Schade jedoch, daß es nicht ein bis zwei Jahre später herauskam, hat doch in den letzten zwei Jahren die Chemie der N-Oxide durch die Entdeckung der antibakteriellen Wirkung der Chinoxalindi-N-oxide einen unglaublichen Aufschwung genommen. Der sehr magere Teil über «Biological Activity» (1/2 Seite) wäre sonst umfangreicher geworden, zudem wäre das Werk um ein umfangreiches Kapitel reicher geworden: die Umwandlung von Benzofuroxanen in Chinoxalindi-N-oxide, die auf Seite 329 nur ganz kurz gestreift wird und im Appendix nochmals eine kurze Referenz aufweist. Generell möchten wir aber empfehlen, bei solchen Werken die biologische Aktivität ganz wegzulassen. Richtigerweise ist sie bei den Chlordinazepoxiden nicht erwähnt, also könnte man daher die halbe Seite «Biological Activity» auf Seite 19 ebenfalls weglassen. – Aber auch so ist man beeindruckt von der Fülle des Materials (451 Seiten). Das Werk ist nach Aussage von Katritzky das Resultat zehnjähriger intensiver Sammlungen. Katritzky hat auf dem Gebiet selbst gearbeitet, er kennt also die Materie, die als erste von den Japanern intensiv bereits im Krieg ab 1940 und bis über 1950 bearbeitet wurde, ohne daß die Resultate nach Westen oder Osten drangen. Die Darstellungsmethoden umfassen 141 Seiten, von denen genau die Hälfte durch N-Oxide aus zyklischen Ringschlüssen in Anspruch genommen wird. Sich wiederholende Reaktionen, z. B. die Darstellung der Benzofuroxane, sind in Tabellen geordnet. Der ganze Rest des Buches ist den Reaktionen an oder mit der N-Oxid-Gruppe gewidmet. Nicht immer ganz einfach ist es, eine bekannte Reaktion auch zu finden, z. B. die Seitenketten-Acylierung von Picolin-N-oxid unter Verlust der N-Oxid-Funktion findet man im ausführlichen Inhaltsüberblick höchstens unter dem Kennwort: Functional Groups Linked to Ring Carbon by a Carbon Atom (Reaction of Substituents). Die Acetylierung von unsubstituiertem Pyridin-N-oxid findet man nicht unter «Pyridin-N-oxide, acetylation» oder etwas ähnlichem, vielmehr muß man das Endprodukt bereits kennen: « α -Oxo-heterocycles», dort sind dann die Acetylierungen und in wie reichhaltiger Menge vorhanden. – Zum Schluß noch eine Kleinigkeit: Im Subject Index finden sich neben normalen Seitenzahlen auch geheimnisvolle Angaben: A 2 B, A 9 A, A 8 B usw. Trotz intensiver Bemühungen konnten wir den Schlüssel zur Entschlüsselung dieser Angaben nicht finden. Wir sind überzeugt, er ist irgendwo verborgen, er gehört jedoch an den Anfang des Index. Für den Laien ebenso merkwürdig sind auf je-

der Seite nebst Seitenzahl geheimnisvolle Numerierungen, z. B. III 2 Gib, III 2 Diii, II 2 aii; auch da fragt man sich, wo diese Notizen herkommen und gespeichert werden. Eine neue Art, Literatur zu zitieren, wird verwendet. Sie ist eventuell für den Setzer einfacher, für den Lesenden eine Qual; immerhin, wenn man die 9 Seiten Einführung in die Bibliography (S. 452 ff.) gelesen hat, scheint es einem wenigstens plausibel. Da ich ein paar kleinere Mängel aufgeführt habe, möchte ich nicht, daß diese die Rezension überschatten: Das Buch enthält wirklich alles über N-Oxide; teilweise muß man das Gesuchte suchen, aber man findet es. Das Buch ist äußerst wertvoll, vermittelt viele Anregungen und muß jeden Synthetiker, der mit N-Oxiden zu tun hat, entzücken (Ausnahmen erwähnt).

A. Marxer

Chemische Funktionslehre. Von V. Gutmann. 159 Seiten. Springer-Verlag, Wien/New York 1971. Gebunden DM 47,–. – Mit der vorliegenden Monographie unternimmt der Autor – nach seinen eigenen Worten – einen Versuch, «das chemische Reaktionsgeschehen unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zu betrachten». Er greift dabei auf zum größten Teil bekannte Ergebnisse und Überlegungen zurück, die von ihm und seinen Mitarbeitern in den letzten Jahren publiziert worden sind. Als «das chemische Reaktionsgeschehen» versteht er die Gesamtheit von Redox-Reaktionen und Lewis-Säure/Lewis-Base-Reaktionen («koordinationsschemische Umsetzungen»), die unter dem gemeinsamen Aspekt der «chemischen Funktionsfolge» behandelt werden. – Die Monographie gliedert sich in 14 Kapitel, die überschrieben sind: «Grundzüge der chemischen Funktionslehre», «Redoxpotentiale in wäßriger Lösung und die Stabilisierungsregeln», «Redoxpotentiale in nichtwäßrigen Lösungen», «Stabilisierung von Oxydationszahlen», «Ionen-solvatation», «Durch EPD-EPA-Wechselwirkung eingeleitete Ionisation», «Durch ED-EA-Wechselwirkung eingeleitete Ionisation», «Komplexbildung in Lösung», «Autokomplexbildung in Lösung», «Kinetik rasch verlaufender Reaktionen in koordinierenden Lösungsmitteln», «Charge-Transfer-Komplexe», «Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie», «Vorstellungen über die Dynamik der Errichtung chemischer Bindungen» und «Katalyse». Ein kurzer Anhang «Thermochemie der chemischen Bindung» und ein ausführliches Sachverzeichnis bilden den Abschluß. – Der Text liest sich im allgemeinen recht flüssig, obwohl einige vom Autor geschaffene Begriffe, wie z. B. «Funktionelle Elektronenpopulation», «Donizität», «Akzeptizität» usw., zunächst eher etwas verwirrend wirken. Als wenig geglückt empfindet der Rezensent die Aufnahme des Kapitels XIII (Vorstellungen über die Dynamik der Errichtung chemischer Bindungen), das ein zu simplifizierendes Bild der Bindungsbildung vermittelt. Wesentlich ergiebiger erscheinen die Ausführungen über den Zusammenhang von Komplexbildung und Redoxvorgängen, die vor allem auch in der Chemie der Übergangsmetalle (die im Text leider sehr kurz behandelt wird) eine große Rolle spielen. Das Verdienst des Autors ist es zweifellos, die bisher auf diesem Gebiet meist nur fragmentarisch diskutierten Ergebnisse zusammengefaßt und in einen größeren Rahmen gestellt zu haben. Es wäre zu wünschen, daß die Ausführungen einen Anstoß geben, vermehrt auch quantitative Aussagen zu erhalten, um damit die Vielfalt der chemischen Dynamik besser als bisher zu verstehen.

H. Werner

Reaction Mechanisms in Sulphuric Acid and Other Strong Acid Solutions. Von M. Liler. Organic Chemistry, Vol. 23, herausgegeben von A. T. Blomquist. XIII + 350 Seiten. Academic Press, London/New York 1971. Gebunden £ 6.00.– Diese Monographie befaßt sich mit den Eigenschaften, dem Verhalten und den chemischen Reaktionen im technisch

außerordentlich wichtigen Lösungsmittel «Schwefelsäure», unter welchem Begriff der Bereich von der wäßrigen Schwefelsäure bis zum Oleum fällt. – Nach der Beschreibung der physikalischen, thermodynamischen und spektroskopischen Eigenschaften der «Schwefelsäure» behandelt das zweite Kapitel deren Azidität mit Hilfe der für nichtwäßrige Lösungsmittel gebräuchlichen Aziditätsfunktionen, wobei auch die verschiedenen Aziditätsskalen und die Methoden zur Ermittlung von Aziditätswerten zur Sprache kommen. Von den Reaktionen im Lösungsmittel «Schwefelsäure», ein großes Tatsachenmaterial umfassend, finden sich im dritten Kapitel die Protonierungen schwacher Basen, während das Kapitel «Complex Ionisations» den Reaktionen derjenigen Substanzen gewidmet ist, welche in «Schwefelsäure» unter Bildung geladener Teilchen in Lösung gehen. Erst zuletzt kommen die Reaktionsmechanismen zur Sprache. Die Monographie ist übersichtlich zusammengestellt, behandelt Themen und Literatur vollständig und ergänzt in angenehmer Weise früher erschienene Zusammenfassungen. R. Gut

New Techniques in Amino Acid, Peptide, and Protein Analysis. Herausgegeben von A. Niederwieser und G. Pataki. XVI+461 Seiten. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor 1971. Gebunden. – Die beiden Herausgeber haben eine Reihe von Übersichtsreferaten bekannter Autoren über einige analytische Methoden, die in letzter Zeit in die Aminosäure-, Peptid- und Proteinchemie Eingang gefunden haben, zum vorliegenden Werk vereinigt. Wie der Titel des Buches besagt, beschränkt sich die Auswahl auf neuere, in diesem Fachgebiet zum Teil noch wenig gebräuchliche Methoden. Bewußt wurde deshalb auf die Berücksichtigung bekannter Methoden (wie z. B. Sequenzanalyse nach Edman, optische Methoden zur Ermittlung der Sekundärstruktur von Proteinen, u. a.) verzichtet. Die insgesamt 10 Kapitel des Buches umfassen: eine Beschreibung der Vorzüge und der Anwendung sphärischer Ionenaustauscherharze in der Aminosäure- und Peptidanalyse; die Gaschromatographie von Aminosäuren; Gaschromatographie von Peptiden und die Anwendung in der Sequenzanalyse, besonders in Kombination mit der Massenspektrometrie; die Massenspektrometrie in der Peptidchemie, unter Berücksichtigung der Sequenzbestimmung; die Anwendung des molekularen Siebeffektes in der Chromatographie von Proteinen und die Molekulargewichtsbestimmung anhand der Elutionsparameter; die Gelfiltration im Dünnschichtverfahren, deren Anwendbarkeit zur Molekulargewichtsermittlung sowie der kombinierte Einsatz mit Dünnschichtelektrophorese oder mit immunchemischen Methoden; die mikroelektrophoretische Analyse von Proteinen mit Substanzmengen im Bereich von 10^{-7} bis 10^{-9} g; Elektrofokussieren von Proteinen; die chemische Erfäßbarkeit und Möglichkeiten zur Untersuchung der Umgebung von bestimmten Aminosäureresten in nativen Proteinen, und schließlich Methoden zur Aufklärung der Quaternärstruktur von Proteinen. Das Buch vermittelt in konzentrierter Form einen Überblick über Wesen, Anwendbarkeit und Aussagekraft der beschriebenen Methoden. Deren Abhandlung beschränkt sich nicht nur auf grundsätzliche und theoretische Aspekte, sondern enthält zugleich viele wertvolle Hinweise zur experimentellen Durchführung. Der Text wird ergänzt durch 35 Tabellen und 112 Figuren und Illustrationen, und ein Register von nahezu 1300 Zitaten ermöglicht das Aufsuchen der Originalliteratur. E. E. Rickli

Laser Raman Spectroscopy. Von M. C. Tobin. Chemical Analysis, Vol. 35. XII+171 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 6.50. – Mit der Entwicklung leistungsfähiger und preiswerter Laser scheinen

die apparativen Voraussetzungen vorhanden, um die Raman-Spektroskopie zu einer echten Routinemethode werden zu lassen. Daß dieser Methode zum mindesten im Bereich der Strukturaufklärung organischer Verbindungen der entscheidende Durchbruch noch nicht gelungen ist, dürfte zu einem wesentlichen Teil auf das Fehlen leicht zugänglicher Vergleichs- und Referenzdaten zurückzuführen sein. Im vorliegenden Buch sind eine große Zahl solcher Daten in übersichtlicher Form zusammengestellt. Daneben finden sich viele nützliche Angaben über apparative Eigenheiten der Raman-Spektroskopie. Die Theorie ist gerade soweit berücksichtigt worden, als sie für die Interpretation der experimentellen Daten notwendig ist. Damit ist auch der Anschluß an mehr in die Tiefe gehende Werke gewährleistet. Das Buch ist als Einführung in die Technik der Raman-Spektroskopie hervorragend geeignet.

J. T. Clerc

Biochemical Preparations, Vol. 13. Herausgegeben von J. H. Law. XII+109 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 4.45. – Diese Sammlung von Vorschriften zur Isolierung oder Synthese von Substanzen von biochemischem Interesse ist im Aufbau und der Darstellung den *Organic Synthesis* angeglichen. Der vorliegende 13. Band vermittelt sorgfältig ausgearbeitete und von kompetenter Seite überprüfte Beschreibungen der Herstellung von 24 Substanzen; davon betreffen vier Derivate aus der Zuckerchemie, acht Abkömmlinge von Aminosäuren und drei Peptide oder Proteine. Die übrigen verteilen sich auf andere Substanzklassen. Mit diesem 13. Band wird die Reihe abgeschlossen; sie wird mit keinen weiteren Bänden fortgeführt. O. Schindler

Weitere eingegangene und angekündigte Bücher

Water and Aqueous Solutions. Structure, Thermodynamics and Transport Processes. Herausgegeben von R. A. Horne. VIII+837 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 15.00.

Theory of Charge Exchange. Von R. A. Mapleton. Wiley-Interscience Series in Atomic and Molecular Collisional Processes, herausgegeben von C. F. Barnett. X+284 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 7.85.

The Hydrogen Molecule Wavelength Tables of Gerhard Heinrich Dieke. Herausgegeben von H. M. Crosswhite. XIII+616 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 8.00.

Cristallographie et structure des solides, Vol. I: Algèbre et géométrie cristalline et moléculaire. Von D. Weigel. VII+147 Seiten. Verlag Masson, Paris 1972. Broschiert F 56.–.

Modern Oxide Materials. Preparation, Properties and Device Applications. Herausgegeben von B. Cockayne und D. W. Jones. 315 Seiten. Academic Press, New York/London 1972. Gebunden £ 4.–.

Die Woodward-Hoffmann-Regeln. Einführung und Handhabung. Von P. Wieland und H. Kaufmann. Uni-Taschenbücher, Band 88. 107 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1972. Broschiert sFr. 12.40.

Die Pathophysiologie der Cyclamatverbindungen, des Saccharins und anderer Süßstoffe. Von K.-H. Wagner und E. Wagner-Hering. 115 Seiten. Hippokrates-Verlag, Stuttgart 1972. Broschiert DM 28.–.

Chimie des atomes chauds. Réactions chimiques consécutives aux transformations nucléaires. Von G. Stöcklin. VI+232 Seiten. Verlag Masson, Paris 1972. Broschiert F 98.–.

Introduction to Chemical Thermodynamics. A Non-Calculus Approach. Von W. G. Davies. X+301 Seiten. Verlag Saunders, Philadelphia/London/Toronto 1972. Broschiert £ 2.10.

Analytikum. Methoden der analytischen Chemie und ihre Grundlagen. Herausgegeben von einem Autorenkollektiv. 550 Seiten. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1971. Plasteinband MDN 52,-.

Instrumental Methods of Organic Functional Group Analysis. Herausgegeben von S. Siggia. IX+428 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 7.85.

Advances in Activation Analysis, Vol. 2. Herausgegeben von J. M. H. Lenihan, S. J. Thomson und V. P. Guinn. IX+368 Seiten. Academic Press, New York/London 1972. Gebunden £ 6.00.

Zeitschriften

Angewandte Chemie. Herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Redaktion: H. Grünwald, O. Smrekar, G. Kruse. 6940 Weinheim (Bergstraße), Boschstraße 12. Verlag Chemie GmbH, 6940 Weinheim (Bergstraße), Pappelallee 3.

Nr. 5, 84. Jahrgang, Erstes März-Heft 1972: Der syn- und anti-koplanare Ablauf bimolekularer olefin-bildender Eliminierungen, J. Sicher. – Chemie und Biochemie verzweigt-kettiger Zucker, H. Grisebach und R. Schmid.

Nr. 6, 84. Jahrgang, Zweites März-Heft 1972: Mechanismen von Reaktionen im festen Zustand, K. Hardel. – Chemie des Positrons und Positroniums, H. J. Ache.

Chemie-Ingenieur-Technik. Herausgeber: Gesellschaft Deutscher Chemiker. Dechema Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen. Verein Deutscher Ingenieure: Verfahrenstechnische Gesellschaft. Hauptschriftleitung: D. Moegling und K. Steffes, 6940 Weinheim (Bergstraße), Boschstraße 12. Verlag Chemie GmbH, 6940 Weinheim (Bergstraße), Pappelallee 3.

Nr. 5, 44. Jahrgang, März 1972: The Symmetrical Fundamental Property Relation of Thermodynamics, J. J. Martin. – Über Strömung und Vermischung in Haufwerken, S. Traustel und K. Briem. – Die Genauigkeit der Dühringschen Geraden für wäßrige Salzlösungen, Z. Rant und W. Möhle. – Der Wärmeübergang an Heiz- und Kühlflächen in begasten Flüssigkeiten, W. Burkel. – Wärmeübergang bei der Kondensation von Dämpfen an Rohrbündeln unter Berücksichtigung des Druckverlustes, M. Dornieden. – Wärme- und Stoffübergangskoeffizienten bei der Abkühlung von Dampf/Gas-Gemischen in Oberflächenkondensatoren, D. Ackermann. – Wärmeübergang und Druckverluste bei der Filmkondensation strömenden Sattedampfes an horizontalen Rohrbündeln, K. Turek. – Zum Wärmeübergang an Kältemittel bei hohen Drücken, H. Haffner. – Stoff- und Wärmeaustausch bei unmittelbarer Berührung beider Fluide, P. Graßmann. – Photoelektrische Meßmethode zur Bestimmung der Größenverteilung mitteldisperser Tropfen in einem nicht mischbaren flüssigen Zweistoffsystem, Th. Pillhofer und H.-D. Miller. – Der Wärmeübergang in Wassertropfen und seine Berücksichtigung bei der Berechnung hoch belasteter Einspritzkühler, J. Nitsch. – Theoretische Untersuchung über die Umströmung und den Stoffübergang an Kugeln, F. Ihme, H. Schmidt-Traub und H. Brauer. – Instationärer Stofftransport zwischen einer Einzelkugel und einer ruhenden Umgebung, U. J. Plöcker und H. Schmidt-Traub. – Messung lokaler Stoffübergangszahlen an umströmten Körpern mit Hilfe von Radioisotopen, H. Glietenberg und H. Blenke. – Aufarbeitung von organisch verun-

reinigten Abwässern durch Verbrennungsprozesse, K. Heß, W. Leuckel und E. Minx. – Versuche zum thermischen Zersetzen von nitro- und amin-haltiger Abluft, R. Germerdonk. – Über die Austauschkinetik organischer Anionen an makroporösen Anionenaustauscharzen, K.-F. Ländorf, E. U. Schlünder und H. Sontheimer. – Reinigung tensid-haltiger Abwässer durch Schaumtrennung, W. Simmler und R. Stickel. – Rechenprogramm zur Auslegung biologischer Abwasseranlagen unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten, D. Arnold, H. P. Paulsen und B. Dahlhoff.

Nr. 6, 44. Jahrgang, März 1972: Parameter-Ermittlung für Festbettreaktoren mit instationären Meßtechniken, K. Schügerl und P. Orth. – Stoffaustauschfläche und Energiedissipationsdichte als Auswahlkriterien für Gas/Flüssigkeits-Reaktoren, O. Nagel, H. Kürten und R. Sinn. – Gasgehalt und Flüssigkeitsumwälzung im zweiphasig betriebenen Schlaufenreaktor, K. Bohner und H. Blenke. – Zur Wirkungsweise von Tensiden in technischen Prozessen, M. J. Schwurger. – Reaktor für Flüssigmetalle, G. Gerlach. – Dynamisches Verhalten und Kinetik der Kohlenmonoxid-Oxidation am Platin-Katalysator, P. Hugo und M. Jakubith. – Zweidimensionales Zweiphasenmodell für heterogene Festbettreaktoren, W. Richardz und A. M. Samsam Bakhtiari. – Druckverlust und mittlere Partikelgeschwindigkeit bei stationärer Gas/Feststoff-Strömung im senkrechten Rohr, P. Krötzsch. – Feststoffgeschwindigkeit bei Gas/Feststoff-Strömungen in vertikalen Rohren, L. Piplies. – Bestimmung der Schüttguteigenschaften zur Dimensionierung von Bunkern, J. Schwedes. – Zur Theorie der Pulverförderung gegen Druck in Extrudern, E. Goldacker und R. Rautenbach. – Gasabsorption mit Wärmeeffekten: Rechnung und Vergleich mit experimentellen Daten, U. v. Stockar, G. C. Coggan und J. R. Bourne. – Untersuchungen zum dynamischen Verhalten einer Absorptions-Bodenkolonne, J. Stichlmair. – Programm zur Berechnung stationärer Bodenabsorber – unter Berücksichtigung aller üblichen Stoff- und Wärmestromschaltungen, S. Nagel und B. Thelen. – Zum Stoff- und Wärmeübergang auf Siebböden zur Herstellung von Salpetersäure, L. Hellmer.

Chemiker-Zeitung, Chemie / Technische Chemie / Chemiewirtschaft. Herausgeber: Dr. phil. Alfred Hühig. Redaktion: PD Dr. rer. nat. Klaus Maas, Dr. rer. nat. Heinz Möllinger, Prof. Dr. Ing. Hermann Vollbrecht und Dipl.-Ing. Erik Zimmer. Dr. Alfred Hühig Verlag GmbH, 6900 Heidelberg 1, Wilckenstraße 3/5.

Nr. 3, 96. Jahrgang, März 1972: Großtechnische Herstellung von Synthesegas durch partielle Oxydation, H. Fricke. – Herstellung von Synthesegas nach dem Steam-Reforming-Verfahren, M. Appl und H. Gößling. – Grundlagen und Verfahren der Reinigung von Synthesegas, H. W. Schmidt und H. J. Herici. – Synthesegas-Erzeugung aus Nebenprodukten der Oxosynthese, J. Falbe und H.-D. Hahn.

Die Naturwissenschaften. Organ der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte. Herausgeber: Hansjochem Autrum und Friedrich L. Boschke. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York.

Nr. 3, 59. Jahrgang, März 1972: Molecular Coding of Information in the Nervous System, G. Ungar. – Arthropod Moulting Hormones from Plants, Achyranthes and Cyathula, H. Hikino and T. Takemoto. – Integrierte Halbleiterschaltungen, H. Ullrich. – Chemisch-toxikologische Probleme des Umweltschutzes, R. Coenen und Mitarbeiter. – Die Erdbeben in Südwestdeutschland als tektonisches Ereignis, G. Schneider.

Forschung Wissenschaft

Ionenselektive Sensoren*

Von J. T. CLERC, G. KAHR, E. PRETSCH, R. P. SCHOLER und H.-R. WUHRMANN

Laboratorium für Organische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich (Schweiz)

Summary

One of the most dynamic fields in analytical chemistry is the development and application of ion specific sensors. The currently accepted theories are reviewed and the different types of sensors, their applications and limitations are discussed.

1. Einleitung

In der chemischen Analytik stehen zur Bestimmung einer Komponente eines Gemisches zwei grundsätzlich verschiedene Methoden zur Verfügung:

- Isolierung der zu bestimmenden Komponente durch Auftrennung und nachfolgende quantitative Erfassung durch eine unspezifische Meßmethode (klassische analytische Chemie: H_2S -Trennungsgang, Wägung).
- Quantitative Erfassung im Gemisch durch eine spezifische Bestimmungsmethode ohne vorherige Auftrennung.

In den vergangenen Jahrzehnten hat sich das Schwergewicht der analytischen Forschung immer deutlicher von der Verfeinerung der Trennmethode auf die Entwicklung spezifischer Bestimmungsmethoden verlagert (z. B. spezifische Titrations, Potentiometrie mit ionenspezifischen Sensoren, Flammenphotometrie und Atomabsorption, Röntgenfluoreszenz, Neutronenaktivierungsanalyse, Photoelektronenspektroskopie usw.). Das Gebiet der ionenspezifischen Sensoren befindet sich gegenwärtig in einer besonders stürmischen Entwicklungsphase, so daß notwendigerweise das theoretische und praktische Wissen noch lückenhaft und unausgeglichen ist.

Im folgenden soll trotzdem versucht werden, den gegenwärtigen Stand der Entwicklung auf diesem Gebiet zu umreißen.

Die ionenselektiven Elektroden dienen zur potentiometrischen Erfassung der Aktivität (für den Einfluß interionischer Wechselwirkungen korrigierte Konzentration) eines bestimmten Ions in einer Lösung verschiedener Ionen. Im Idealfall ist das an der Elektrodenmembran erzeugte Potential nur von der Aktivität eines einzigen Ions abhängig. Der Zusammenhang zwischen Aktivität und elektrischem Potential ist dann durch die Nernstsche Gleichung gegeben:

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{z_i \cdot F} \ln a_i \quad (1)$$

E_0 ist eine vom Elektrodensystem und von der Temperatur abhängige Konstante, R ist die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, z_i die Ladung und a_i die Aktivität des Ions i in der Lösung.

In der Praxis existieren keine vollständig selektiven Elektroden, da das erzeugte Potential nicht nur von der Aktivität eines einzigen Ions in der Lösung abhängt. Der Einfluß von Störionen wird heute üblicherweise phänomenologisch mit den Selektivitätskonstanten K_{ij}^{Pot} beschrieben. Im allgemeinen gilt $K_{ij}^{Pot} = 1/K_{ji}^{Pot}$. Für N einwertige positive Ionen in der Lösung gilt die folgende Gleichung:

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{F} \ln \sum_{i=1}^N K_{1i}^{Pot} a_i \quad (2)$$

Die Selektivitätskonstante K_{ij}^{Pot} ist ein Maß für die Bevorzugung des Ions i gegenüber dem Ion j durch den Sensor. Ist $K_{ij}^{Pot} < 1$, so zieht der Sensor das Ion i dem Ion j vor.

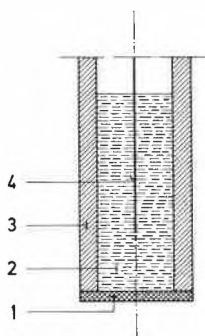


Abb.1. Aufbau eines ionenspezifischen Sensors. 1 Ionenselektive Membran, 2 Innenableitlösung, 3 Elektrodenschaft, 4 Innere Ableit-elektrode

Der Aufbau eines Sensors ist in Abb.1 schematisch dargestellt. Entsprechend dem Membranmaterial können derartige Elektroden in folgende Gruppen eingeteilt werden:

1. Glasmembran: Das Membranmaterial besteht aus einem speziellen Glas.

* Eingegangen am 10. Februar 1972.

2. Festkörpermembran:

- a) Homogen. Das Membranmaterial ist ein Einkristall oder Preßling aus einem oder mehreren schwerlöslichen Salzen.
 - b) Heterogen. Das Membranmaterial ist ein schwerlöslicher Niederschlag in einer inerten Matrix.
3. Flüssigmembran: Das Membranmaterial ist eine organische Lösung in einer inerten Matrix (z. B. Filterpapier oder PVC-Folie).
- a) Ionenselektive Membrankomponente ist ein elektrisch geladener Ligand (klassischer Ionentauscher).
 - b) Ionenselektive Membrankomponente ist ein elektrisch neutraler Ligand.
4. Enzymelektroden: Eine der oben erwähnten Membranen wird mit einer Enzymschicht überzogen. Das Enzym zersetzt die zu untersuchende Substanz außerordentlich spezifisch und setzt Ionen frei, die mit der Membran potentiometrisch erfaßt werden können. Mit dieser Methode können auch Konzentrationen ungeladener Spezies potentiometrisch gemessen werden.

2. Theoretische Betrachtungen

Für die Ausbildung einer elektrischen Potentialdifferenz der nach dem Schema (3) aufgebauten ionenselektiven Elektroden (vgl. auch Abb. 3) sind sowohl die Ionenaktivitäten in der Innenlösung (inneres Ableitsystem), im Meßgut als auch in der Membran selbst verantwortlich.

Innere Ableitung, Innenlösung // Membran // Meßgut / Referenzelektrode. (3)

Obschon an den Phasengrenzflächen zwischen Referenzelektrode und Meßgut bzw. Innenableitung und Innenlösung Potentialdifferenzen auftreten¹⁻⁵, sei hier durchwegs angenommen, daß diese konstant und unabhängig von der Zusammensetzung der Meßlösung sind.

Bei geeigneter Wahl der Meßanordnung gelingt es, die zwischen Referenzelektrode und innerer Ableitelektrode entstandene Potentialdifferenz so zu messen, daß praktisch kein elektrischer Strom durch den ionenselektiven Sensor fließt (stromlose Potentialmessung).

Für Messungen unter dieser Bedingung sind für Sensoren mit den oben genannten Membranmaterialien empirische und aufgrund von Modellvorstellungen auch semiempirische Gleichungen abgeleitet worden, die das Verhalten in bezug auf die Zusammensetzung des Meßgutes beschreiben. Dabei geht man von der folgenden Annahme aus:

Sobald sich ein zweiphasiges System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, sind die elektrochemischen Potentiale aller Komponenten auf beiden Seiten der Phasengrenzfläche gleich. In der mathematischen Ausdrucksweise bedeutet dies für ein elektrisch geladenes Teilchen i :

$$\mu_i^0(w) + RT \ln a_i(w) + z_i F \varphi(w) = \mu_i^0(m) + RT \ln a_i(m) + z_i F \varphi(m). \quad (4)$$

Dabei bedeuten:

$\mu_i^0(w); \mu_i^0(m)$: chemische Standardpotentiale in der wässrigen (w) bzw. Membranphase (m),
 $a_i(w); a_i(m)$: Aktivitäten der Teilchen i in den entsprechenden Phasen,
 z_i : elektrische Ladung des Teilchens i ,
 $\varphi(w); \varphi(m)$: elektrische Potentiale der entsprechenden Phasen.

Somit ist die Potentialdifferenz über die Phasengrenze zu

$$E = \varphi(m) - \varphi(w) = \frac{\mu_i^0(w) - \mu_i^0(m)}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i(w)}{a_i(m)} \quad (5)$$

bestimmt. Da die chemischen Standardpotentiale $\mu_i^0(w)$ und $\mu_i^0(m)$ für gegebene Medien als konstante Größen definiert sind, zeigt sich die Beziehung (5) sehr ähnlich zur Nernstschen Gleichung (1):

$$E = E_0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i(w)}{a_i(m)}.$$

2.1. Glasmembran und Festkörpermembrane

Von EISENMAN und seinen Mitarbeitern⁶⁻¹⁰ ist in Anlehnung an Arbeiten von NICOLSKY¹¹ eine Beziehung abgeleitet worden, die bei einem vorgegebenen Ableitsystem (es wird immer dieselbe Referenz- und Innenableitelektrode sowie die gleiche Innenlösung benutzt) für zwei einwertige Kationen bei idealen Glas- und Festkörpermembransensoren wie folgt formuliert werden kann*:

$$E = E_0 + \frac{nRT}{F} \ln [a_1^{1/n} + (K_{12}^{\text{Pot}} a_2)^{1/n}]. \quad (6)$$

Der Faktor n ist eine von der Membran und den Ionen 1 bzw. 2 abhängige Konstante, die im wesentlichen den Zusammenhang zwischen den Aktivitäten in den Außenphasen und den Konzentrationen in der Membran beschreibt^{10, 12, 13}. Derartige Funktionen zeigt Abb. 2 für eine Glaselektrodenmeßkette mit hoher Selektivität für Natriumionen, wobei das eine Ion H_3O^+ und das zweite ein Alkaliion in jeweils 0,1 M Lösung ist. Wird das Ion 1 viel stärker bevorzugt als das Ion 2 ($K_{12}^{\text{Pot}} < 1$), so kann der Faktor $(K_{12}^{\text{Pot}} a_2)^{1/n}$ gegenüber $a_1^{1/n}$ vernachlässigt werden.

Damit ergibt sich eine lineare Funktion der Potentialdifferenz vom Logarithmus der Aktivität, und die Beziehung (6) wird identisch mit der Nernstschen Gleichung (1). Daß dies für einzelne, spezielle Fälle in hohem Maße

* Für einwertige Anionen muß in Gl. (6) der logarithmische Term negativ gesetzt werden.

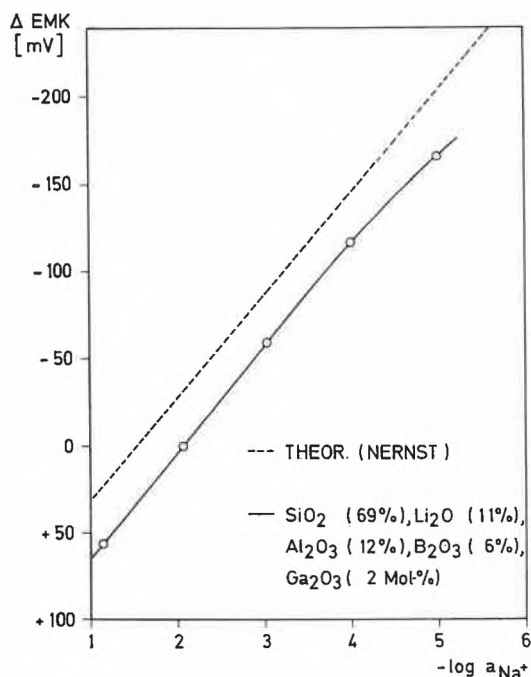


Abb. 2. Potentialfunktion einer natriumselektiven Glaselektrode

zutritt, zeigt die in Abb. 2 dargestellte Potentialfunktion einer fast idealen natriumselektiven Glaselektrode¹⁴, deren Steilheit (Potentialänderung bei Veränderung der Aktivität im Meßgut um den Faktor 10) durch eine lineare Regressionsrechnung im Aktivitätsbereich 10^{-1} bis $10^{-4}M$ zu $-59,8 \text{ mV/pNa}$ bestimmt wurde*, in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert von $-59,2 \text{ mV/pNa}$ (Meßtemperatur 25°C).

Für Festkörpermembranelektroden zur Messung einwertiger Ionen i haben PUNCOR und seine Mitarbeiter¹⁵ eine Beziehung abgeleitet, die aufgrund des Löslichkeitsproduktes S_{ji} des Membranmaterials einen Grenzwert für das Elektrodenpotential beschreibt:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{S_{ji}} + \sqrt{S_{ji} + 4[a_i(w)]^2}}{2} \quad (7)$$

Diese Gleichung bietet eine Erklärung, warum bei sehr verdünnten Lösungen als Meßgut die Steilheit der Elektrodenfunktion abnimmt. Ist die Aktivität $a_i(w)$ so klein, daß der Faktor $4[a_i(w)]^2$ gegenüber dem Löslichkeitsprodukt S_{ji} vernachlässigt werden kann, wird das Elektrodenpotential unabhängig von der Aktivität:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \sqrt{S_{ji}} \quad (8)$$

Obschon Gl. (6) in der Praxis sehr oft für Sensoren mit Glas- oder Festkörpermembranen angewendet wird (meist sogar mit $n=1$), beschreibt sie nur wenige Sensorsysteme hinreichend genau. Dies ist auf mehrere sehr vereinfachte Modellannahmen bei der Herleitung der

Beziehung (6) zurückzuführen, deren Diskussion den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde (vgl. ¹⁶).

2.2. Flüssigmembransensoren mit elektrisch geladenen Liganden

Für Elektroden mit Flüssig-Ionenauschmembranen haben SANDBLOM, EISENMAN und WALKER^{12, 7-9} eine Integralgleichung für die Potentialdifferenz über die Membran hergeleitet, die sich für zwei Grenzfälle stark vereinfacht. Befindet sich die Flüssigmembran in einem stationären Zustand* und liegt der Ligand vorwiegend in der dissoziierten Form vor, so reduziert sich die Gleichung zu

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \sum_{i=1}^N u_i \cdot k_i \cdot a_i \quad (9)$$

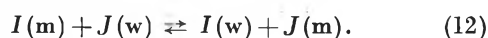
in Analogie zur Gl. (2). u_i beschreibt dabei die Beweglichkeit des Ions i in der Membranphase, und der Verteilungskoeffizient k_i ist eine Funktion der chemischen Standardpotentiale μ_i^0 und der Temperatur T

$$k_i = \exp \left[\frac{\mu_i^0(w) - \mu_i^0(m)}{RT} \right]; \quad (10)$$

im anderen Grenzfall, wenn der Ligand vorwiegend in der undissoziierten mobilen Form anwesend ist und die Beweglichkeiten u_{iL} und u_{jL} der elektrisch neutralen Komplexe mit den einwertigen Ionen i und j etwa gleich groß sind, entartet die Integralgleichung zur Beziehung (11):

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \left(a_i + \frac{u_{jL}}{u_{iL}} A_{ji} a_j \right) \quad (11)$$

A_{ji} ist dabei die Massenwirkungskonstante des Ionenaustauschgleichgewichtes zwischen wässriger und Membranphase:



* Der totale Ligandfluß wird gleich Null gesetzt.

¹ R. G. BATES, *Determination of pH, Theory and Practice*, Wiley, New York 1964.

² M. LAVALLEE, O. F. SCHANNE und N. C. HERBERT, *Glass Microelectrodes*, Wiley, New York 1969.

³ I. FELDMAN, *Anal. Chem.* 28 (1956) 1859.

⁴ K. SCHWABE, *pH-Meßtechnik*, 3. Auflage, Steinkopff, Dresden / Leipzig 1963.

⁵ W. SIMON und D. WEGMANN, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 2308.

⁶ G. EISENMAN, D. O. RUDIN und J. U. CASBY, *Science* 126 (1957) 831.

⁷ G. EISENMAN, *Anal. Chem.* 40 (1969) 310.

⁸ J. SANDBLOM, *J. Physic. Chem.* 73 (1969) 249.

⁹ J. SANDBLOM, G. EISENMAN und J. L. WALKER jr., *J. Physic. Chem.* 71 (1967) 3862.

¹⁰ G. EISENMAN, *Glass Electrodes for Hydrogen and other Cations*, Principle and Practice, M. PEKKIR, New York 1967.

¹¹ B. P. NICOLSKY, *Z. Fiz. Chim.* 10 (1937) 495.

¹² R. A. DURST, *Ion-Selective Electrodes*, National Bureau of Standards Spec. Publ. 314, Washington 1969.

¹³ G. EISENMAN, *Biophysic. J.* 2 (1962) 259.

¹⁴ Z. STEFANAČ und W. SIMON, *Analyt. Letters* 1 (1967) 1.

¹⁵ E. PUNCOR und K. TOTH, *Analyst* 95 (1970) 625.

¹⁶ H.-R. WUHRMANN und W. SIMON, *Helv. Chim. Acta*, in Vorbereitung.

* pNa bezeichnet den negativen Logarithmus der Natriumionenaktivität.

Man kann sich Elektrodensysteme vorstellen, die einem der oben erwähnten Grenzfälle sehr nahe kommen und für die dann die Gl. (9) bzw. (11) das Verhalten des Potentials bei einer Änderung des Meßgutes hinreichend gut beschreiben. Im allgemeinen Fall müßte jedoch die sehr komplexe Integralgleichung berücksichtigt werden, in der Funktionen von meist kaum zuverlässig meßbaren Variablen (z. B. Konzentration der verschiedenen Ionen innerhalb der Membran, totaler Ionenfluß der Liganden, usw.) über die schwer zu messende Membrandicke integriert werden müssen.

2.3. Flüssigmembranelektroden mit elektrisch neutralen Liganden

Von EISENMAN, CIANI und SZABO¹⁷⁻²⁰ ist für das Potential einer Flüssigmembranelektrode mit vorgegebenem Innenableitsystem und elektrisch neutralen Liganden eine Beziehung abgeleitet worden, die sich bei Beschränkung auf zwei einwertige Kationen wie folgt formulieren läßt (vgl.¹⁷):

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \left(a_1 + \frac{u_{2L} k_{2L} K_{2L}}{u_{1L} k_{1L} K_{1L}} a_2 \right) - \frac{RT}{F} \ln (1 + K_{1L} a_1 + K_{2L} a_2). \quad (13)$$

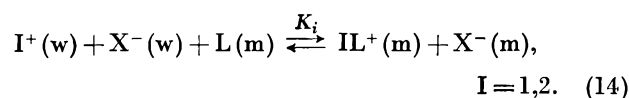
u_{1L}, u_{2L} : Beweglichkeiten der geladenen Komplexe innerhalb der Membran

k_{1L}, k_{2L} : Verteilungskoeffizienten der Komplexe zwischen Meßlösung und Membranphase

K_{1L}, K_{2L} : Massenwirkungskonstanten der Kationen mit Liganden in der zu messenden Lösung

Prinzipiell sollte für Flüssigmembranelektroden mit neutralen Liganden dieselbe Betrachtungsweise anwendbar sein wie für Flüssigmembranelektroden mit elektrisch geladenen Liganden. Da aber die zur Ableitung der Beziehungen (13) bzw. (9) und (11) verwendeten Modellannahmen inkompatibel sind, lassen sich die genannten Gleichungen auch bei entsprechender Umbenennung nicht miteinander vergleichen.

Ist in der zu messenden Lösung die Konzentration des Liganden so gering, daß die Komplexbildung dort vernachlässigt werden kann, so wird in Gl. (13) der zweite logarithmische Term gegenüber dem ersten vernachlässigt. Weiterhin lassen sich die Konstanten des ersten logarithmischen Termes durch den Quotienten von zwei Massenwirkungskonstanten folgender Salzextraktionsreaktionen ausdrücken:



Damit ergibt sich:

$$\frac{u_{2L} \cdot K_2}{u_{1L} \cdot K_1} = \frac{u_{2L} \cdot k_{2L} \cdot K_{2L}}{u_{1L} \cdot k_{1L} \cdot K_{1L}}, \quad (15)$$

und die Gl. (13) vereinfacht sich in Analogie zur Beziehung (6) zu:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \left(a_1 + \frac{u_{2L}}{u_{1L}} \frac{K_2}{K_1} a_2 \right). \quad (16)$$

In der mathematischen Formulierung sind die Gleichungen (16) und (11) sehr ähnlich; in physikalischer Hinsicht differieren sie jedoch wesentlich. Die Konstanten u_{1L} beschreiben in der Gl. (16) Beweglichkeiten von elektrisch geladenen Spezies, während sie in der Beziehung (11) Beweglichkeiten von elektrisch neutralen Partikeln bezeichnen. Eine der wesentlichen Modellannahmen zur Herleitung der Gl. (13) verlangt, daß innerhalb der Membran die Konzentrationen aller geladenen Teilchen gegenüber denen der geladenen komplexierten so klein ist, daß bei der Integration der Flußgleichung der elektrische Strom durch die Flüsse der Komplexe allein bestimmt ist. Dies erklärt den Widerspruch, daß weder in Beziehung (13) noch (16) Konzentrationen oder Beweglichkeiten von Anionen vorkommen, obwohl die Anionen aufgrund der oben beschriebenen Salzextraktion innerhalb der Membran zugelassen sind.

2.4. Selektivitätskonstanten

Die in der Beziehung (2) definierten Selektivitätskonstanten K_{ij}^{Pot} lassen sich für Flüssigmembranelektroden leicht aus den Gleichungen (9), (11) und (16) herleiten und sind in der Tabelle 1 für «ideale Sensoren» zusammengestellt.

Tabelle 1. Selektivitätskonstanten bei verschiedenen Membrantypen (vgl.¹²)

Art der Membran	K_{12}^{Pot}
Flüssigmembran mit elektrisch geladenen Liganden	
a) Stationärer Zustand und vollständig dissoziierte Liganden	$\frac{u_2 k_2}{u_1 k_1}$
b) Ligand liegt vorwiegend in der undissoziierten mobilen Form vor (Konzentration der freien Liganden ist klein)	$\frac{u_{2L}}{u_{1L}} A_{21}$
Flüssigmembran mit elektrisch neutralen Liganden	$\frac{u_{2L} K_2}{u_{1L} K_1}$
Glasmembran ($n = 1$)	$\frac{u_2}{u_1} K_{12}$
Festkörpermembran (für einwertige Ionen)	$\frac{S_{2x}}{S_{1x}}$

Grundsätzlich lassen sich die Selektivitätskonstanten K_{ij}^{Pot} für zwei Ionen i und j gleicher Ladung z für vollkommen reversibel arbeitende Meßketten nach verschiedenen Methoden näherungsweise ermitteln, indem zwei oder mehrere Potentialmessungen vorgenommen werden (vgl.²¹).

a) Es werden zwei Potentialmessungen in den reinen Lösungen der Ionen 1 und 2 durchgeführt, wobei in

beiden Lösungen die Aktivität a gleich groß ist. Somit ergeben sich für die zwei Messungen anhand der Gl. (6):

$$E_1 = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln [a^{1/n} + (K_{12}^{\text{Pot}} \cdot 0)^{1/n}], \quad (17)$$

$$E_2 = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln [0^{1/n} + (K_{12}^{\text{Pot}} \cdot a)^{1/n}] \quad (18)$$

und durch Kombination dieser Beziehungen:

$$E_2 - E_1 = \frac{RT}{zF} \ln K_{ij}^{\text{Pot}}. \quad (19)$$

Werden diese Messungen bei einer Temperatur von 25°C durchgeführt, errechnet sich die Selektivitätskonstante zu:

$$\log K_{12}^{\text{Pot}} = \frac{E_2 - E_1}{59.2/z}. \quad (20)$$

- b) Es werden wiederum zwei Messungen in den reinen Lösungen 1 bzw. 2 durchgeführt. Dabei wird in der zweiten Messung die Aktivität a_2 so lange geändert, bis sich dasselbe Potential wie bei der ersten Messung einstellt. Nach dieser Methode berechnet sich die Selektivitätskonstante zu:

$$K_{12}^{\text{Pot}} = \frac{a_1}{a_2}. \quad (21)$$

- c) Bei der ersten Messung ist im Meßgut nur das Ion 1 mit der Aktivität a_1 vorhanden. Dann wird eine bekannte Menge des Störions 2 zugefügt, so daß das Meßgut für die zweite Messung das Ion 1 mit der gleichen Aktivität a_1 wie bei der ersten Messung enthält und zusätzlich das Störion mit der Aktivität a_2 anwesend ist. Anhand der gemessenen Potentiale E_1 und E_2 ergibt sich die Selektivitätskonstante durch die folgende Gleichung:

$$(K_{12}^{\text{Pot}})^{1/n} = \left(\frac{a_1}{a_2}\right)^{1/n} \left(\exp \left[\frac{(E_2 - E_1) F z}{n R T} \right] - 1 \right). \quad (22)$$

- d) In einer ersten Messung wird das Potential einer Lösung bekannter Aktivität a_1 und bekanntem Volumen bestimmt. Dann wird das Meßgut mehrmals mit bekannten Volumina einer Lösung der Störionenaktivität a_2 verdünnt und die entsprechenden Potentiale E' (Aktivitäten a'_1 und a'_2) gemessen. Wird für die verschiedenen Messungen in einer graphischen Darstellung auf der Ordinate die Größe

$$a_1^{1/n} \exp \left[\frac{(E' - E_1) z F}{n R T} \right] - (a'_1)^{1/n} \quad (23)$$

gegen $(a'_2)^{1/n}$ aufgetragen, so sollte sich eine Gerade ergeben, die durch den Koordinatenursprung geht. Ihre Steigung hat den Wert der Selektivitätskonstante $(K_{12}^{\text{Pot}})^{1/n}$.

- e) Da für sehr kleine Selektivitätskonstanten auch bei relativ großer Änderung der Störionenkonzentration

nur eine minimale Potentialverschiebung zu erwarten ist, empfiehlt es sich, in einem solchen Fall die Aktivität a_1 zu variieren und die Störionenkonzentration konstant zu halten. Es werde eine erste Potentialmessung E_1 mit einer Lösung der Aktivitäten a_1 und a_2 und weitere Messungen E' mit den Aktivitäten a'_1 und $a'_2 = a_2$ durchgeführt. In einer graphischen Darstellung trägt man die Größen

$$[a'_1]^{1/n} - a_1^{1/n} \exp \left[\frac{(E' - E_1) F z}{n R T} \right] \quad (24)$$

bzw.

$$a_2^{1/n} \left[\exp \left(\frac{(E' - E_1) F z}{n R T} \right) - 1 \right] \quad (25)$$

als Ordinate bzw. Abszisse auf. Wie bei der Methode d) sollte sich eine Gerade durch den Koordinatenursprung ergeben, deren Steigung eine Funktion der Selektivitätskonstanten ist:

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = (K_{12}^{\text{Pot}})^{1/n}. \quad (26)$$

- f) Nach einer weiteren Methode (vgl. ²²) wird das Potential einer Meßkette als Funktion der Aktivität a_1 allein und bei Anwesenheit einer konstanten Störionenaktivität a_2 , vor allem in stark verdünnten Lösungen, ausgemessen. Durch graphische Interpolation der zwei aufgezeichneten Kurven wird dann diejenige Aktivität a'_1 bestimmt, die zum gleichen Potential führt, wie es das Störion 2 bei der Aktivität a_2 allein zeigt. Wie im Verfahren b) gilt:

$$K_{12}^{\text{Pot}} = \frac{a'_1}{a_2}. \quad (27)$$

Für «ideale Elektroden», die den Gleichungen (2), (6), (9), (11) oder (16) gehorchen, sollte die Selektivitätskonstante K_{ij}^{Pot} unabhängig von der Konzentration sein, wenn die Ionen i und j die gleiche Wertigkeit haben. Ebenso müßte man mit allen oben beschriebenen Methoden a) bis f) dieselben Resultate erhalten, was aber oft nicht der Fall ist (vgl. ²¹⁻²⁴). Dies beweist aber, daß die oben erwähnten Gleichungen das Verhalten der Elektroden nur näherungsweise beschreiben, da die Modellannahmen der Realität nicht ganz entsprechen.

Werden Mischungen von verschiedenwertigen Ionen i und j gemessen und daraus Selektivitätskonstanten abgeleitet, so wird oft die folgende Gleichung verwendet¹⁶:

$$E = E_0 + \frac{RT}{z_i F} \ln (a_i + K_{ij}^{\text{Pot}} a_j^{z_i/z_j}). \quad (28)$$

¹⁷ G. EISENMAN, in ¹², S. 1.

¹⁸ S. CIANI, G. EISENMAN und G. SZABO, *J. Memb. Biol.* 1 (1969) 1.

¹⁹ G. EISENMAN, S. CIANI und G. SZABO, *J. Memb. Biol.* 1 (1969) 294.

²⁰ G. SZABO, G. EISENMAN und S. CIANI, *J. Memb. Biol.* 1 (1969) 346.

²¹ K. SRINIVASAN und G. RECHNITZ, *Anal. Chem.* 41 (1969) 1203.

²² G. J. MOODY, R. B. OKE und J. D. R. THOMAS, *Analyst* 95 (1970) 910.

²³ M. WHITFIELD und J. V. LEYENDETEKOS, *Anal. Chem.* 42 (1970) 444.

²⁴ R. HUSTON und J. N. BUTLER, *Anal. Chem.* 41 (1969) 200.

Mit $z_i \neq z_j$ hat die «Selektivitätskonstante» K_{ij}^{Pot} die Dimension (Aktivität) $^{(1-z_i/z_j)}$ und wird damit zu einer auch von der Störionenaktivität abhängigen Größe¹⁶.

3. Sensoren

3.1. Glasmembranelektroden

Die Glaselektrode zur pH-Messung ist die älteste²⁵ und die am längsten im routinemäßigen praktischen Einsatz stehende Membranelektrode. Dementsprechend ist sie in ihrer Konstruktion am besten ausgereift. Als Membranmaterial dienen spezielle Gläser, die bezüglich einer ganzen Reihe von Eigenschaften optimiert sind. Die wichtigsten Anforderungen sind:

- hohe Selektivität für Protonen
- gute mechanische Festigkeit der Glasmembran
- gute chemische Beständigkeit bei geringer Rekristallisationstendenz
- geringer spezifischer Widerstand
- gute Verarbeitbarkeit im plastischen Zustand bei nicht zu hoher Temperatur
- mittlere Werte des thermischen Ausdehnungskoeffizienten, so daß die Membran mit einem geeigneten Schafglass verschmolzen werden kann

An der Oberfläche der Glasmembran bildet sich unter dem Einfluß des Lösungsmittels eine Quellschicht aus, die als Ionentauscher wirkt. In dieser Quellschicht entsteht das aktivitätsabhängige Potential. Wird die Quellschicht durch Austrocknen oder durch irreversible Blockierung der aktiven Zentren zerstört, so kann sie durch kurzes Eintauchen in mäßig konzentrierte Flußsäure aufgelöst und damit die Glaselektrode regeneriert werden.

Die grundsätzlichen Probleme bei der Herstellung von Glaselektroden zur pH-Messung sind heute weitgehend gelöst. Schwierigkeiten wegen zu geringer Selektivität treten nur in extrem alkalischen (Alkali-Fehler) bzw. extrem sauren (Säure-Fehler) Medien auf, wie sie in der Praxis nur verhältnismäßig selten vorkommen. Die Entwicklung geht heute vorwiegend in Richtung hochspezialisierter Meßsysteme, die einem speziellen Verwendungszweck optimal angepaßt sind. Dementsprechend ist die Zahl von verfügbaren Elektrodentypen überwältigend groß²⁶. So sind z.B. Elektroden zur pH-Messung an glatten Oberflächen, im Magensaft des Menschen (Einführung der Elektrode durch den Mund), im Bronchialbaum des Menschen, Kapillarelektroden zur Blut-pH-Messung, Mikroelektroden zur pH-Messung an Zahnoberflächen, Einstichelektroden zur Messung des pH-Wertes in Früchten, Käse usw. entwickelt worden.

Zur Ausführung von Titrations im Mikrobereich eignen sich Napfelektroden, bei denen die pH-sensitive Glasmembran die Wandung des Titrationsgefäßes bildet. Zur Verringerung der Raumbeanspruchung und zur Verbesserung des Meßkomfortes werden heute zuneh-

mend Meßeinheiten eingesetzt, bei denen die Referenzelektrode in den Schaft der Glaselektrode eingebaut ist (Einstabmeßkette).

Mit geeigneten Glaselektroden sind pH-Messungen in einem weiten Temperaturbereich (von unterhalb des Gefrierpunktes bis zu etwa +150°C) ohne weiteres möglich. Für industrielle Anwendungen (pH-Registrierung und Regelung) stehen Armaturen zum Einbau in Rohrleitungen (Messung im Durchfluß), in offenen oder geschlossenen, unter Druck stehenden Gefäßen zur Verfügung.

Glaselektroden sind auch erfolgreich zur Aciditätsmessung in nichtwässrigen Medien (in Essigsäure, Methyl-isobutylketon, Methylcellosolve, Methanol, flüsigem Ammoniak u. a.) eingesetzt worden.

Von den Glaselektroden zur Messung anderer Ionen sind im wesentlichen nur die Natrium-Elektroden weit verbreitet²⁷.

Glaselektroden mit brauchbarer Selektivität für zweiwertige Ionen haben z. B. zur Überwachung der Wasserhärte von Kesselspeisewasser beschränkten Eingang in die Praxis gefunden.

3.2. Festkörpermembranelektroden

Die klassischen Elektroden erster Art (ein Metall eingetaucht in die Lösung seiner Ionen) und zweiter Art (ein mit seinem schwerlöslichen Salz M_iX_k beschichtetes Metall M eingetaucht in die Lösung der Ionen X) gehören im Prinzip zu den ionenselektiven Elektroden. Das auf der Oberfläche dieser Elektroden auftretende Potential ist von der Aktivität der entsprechenden Ionen abhängig. Solche Elektroden werden jedoch in der Praxis immer weniger eingesetzt, da die gemessenen Potentiale stark vom Redoxpotential des Systems abhängen. Bei den heute gebräuchlichen Festkörpermembranelektroden besteht die Membran aus einem schwerlöslichen Metallsalz. Dieses Salz liegt in *homogenen Festkörpermembranen* als Einkristall oder als Preßling (Polykristall) vor. In *heterogenen Festkörpermembranen* oder *Niederschlagsmembranen* wird das fein verteilte schwerlösliche Salz in einer Matrix eingebettet. Prinzipiell kann diese Matrix aus einem beliebigen inerten Material bestehen (Silicongummi, Paraffin, Polyäthylen, Acrylamid, Keramik, Pergament usw.). Die besten Eigenschaften erhält man mit einer Silicongummi-Matrix²⁸. Die homogene oder heterogene Festkörpermembran wird heute meistens in eine in Abb. 1 schematisch dargestellte Elektrode eingebaut.

Als Membranmaterial kommen sowohl für homogene als auch für heterogene Festkörpermembranen nur solche schwerlösliche Salze in Frage, die Ionenleiter sind*. Die leitenden (mobilen) Ionen sind die einwertigen;

* Heterogene Festkörpermembrane wurden auch aus Niederschlägen hergestellt, die nicht ionenleitend sind (z. B. BaSO_4). Solche Elektroden erzeugen jedoch so instabile Potentiale, daß sie in der Praxis nicht brauchbar sind.

Tabelle 2. Kommerzielle Festkörpermembranelektroden

1. Anionenspezifische Membrane

Membranmaterial	Angeboten für Ion $x =$	Selektivitätskonstanten K_{xy}^{Pot} für $y = *$								
		S^{2-}	J^-	Br^-	Cl^-	SCN^-	CN^-	OH^-	NO^-	F^-
LaF_3 Einkristall F^-	F^-		10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}			10^{-1}		1
AgCl homogen oder heterogen	Cl^-	$\sim 10^{15}$	$\sim 10^6$	$\sim 10^2$	1	10^2	10^2	10^{-2}	10^{-4}	10^{-4}
AgBr homogen oder heterogen	Br^-	$\sim 10^{13}$	$\sim 10^4$	1	10^{-2}	0,5	1	10^{-5}	10^{-6}	10^{-6}
AgJ homogen oder heterogen	J^-	$\sim 10^{10}$	1	10^{-4}	10^{-6}	10^{-4}	1	10^{-7}	10^{-8}	10^{-8}
$\text{AgSCN}/\text{Ag}_2\text{S}$ homogen	SCN^-	$\sim 10^{13}$	$\sim 10^4$	2	10^{-4}	1	10^{-2}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-5}
Ag_2S homogen	S^{2-}	1	10^{-9}	10^{-13}	10^{-15}	10^{-13}	10^{-2}	10^{-16}	10^{-16}	10^{-16}

2. Kationenspezifische Membrane

Membranmaterial	Angeboten für Ion $x =$	Selektivitätskonstanten K_{xy}^{Pot} für $y = *$					Pb^{2+}	Cd^{2+}
		Hg^{2+}	Ag^+	Cu^{2+}				
$\text{CuS}/\text{Ag}_2\text{S}$ homogen	Cu^{2+}	$\sim 10^8$	$\sim 10^6$	1		10^{-1}		10^{-2}
$\text{PbS}/\text{Ag}_2\text{S}$ homogen	Pb^{2+}	$\sim 10^6$	$\sim 10^6$	~ 10		1		0,2
$\text{CdS}/\text{Ag}_2\text{S}$ homogen	Cd^{2+}	$\sim 10^6$	$\sim 10^6$	$\sim 10^2$		5		1
Ag_2S homogen	Ag^+	1	1	10^{-6}		10^{-6}		10^{-6}

* Enthält die Probelösung Ionen mit $K_{xy}^{\text{Pot}} > 1$, so können diese der Membran irreparable Schäden zufügen.

wenn mehrere einwertige Ionen im Kristall vorliegen, dann leiten diejenigen mit dem kleinsten Ionenradius. So sind in einem AgCl -Kristall die Ag^+ -Ionen, in LaF_3 die F^- -Ionen mobil. Die Festkörperelektrode spricht auf das mobile Ion direkt an. Die Konzentration dieses Ions ist an der Membranoberfläche jedoch von jedem Ion abhängig, das mit dem mobilen Ion einen schwerlöslichen Niederschlag bilden kann. Somit spricht die Elektrode außer auf das mobile Ion auch auf alle jene Ionen an, die mit dem mobilen Ion ein schwerlösliches Salz bilden können. Dementsprechend ist eine Festkörpermembran immer kationen- und anionensensitiv.

Die Selektivitätskonstanten sind bei den Festkörpermembranen direkt von den Löslichkeitsprodukten der entsprechenden Salze abhängig (vgl. Tabelle 1). Je schwerer ein Salz löslich ist, um so mehr werden die entsprechenden Ionen von der Elektrode bevorzugt. Die Wasserlöslichkeit des Membranmaterials bestimmt theoretisch die untere Grenze der Konzentrationen, bei der die Membrane noch anspricht [vgl. Gleichungen (7) und (8)]. Die Übereinstimmung von Theorie und Praxis ist jedoch nicht immer gut; es gibt Sensoren, die bei wesentlich verdünnten Lösungen erfolgreich eingesetzt wurden, als dies von der Theorie her möglich wäre.

Die heute kommerziell erhältlichen Festkörpermembranelektroden sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Es ist dabei zu beachten, daß die Elektroden sehr oft nicht diejenigen Ionen am stärksten bevorzugen, für die sie von den Herstellern angeboten werden (vgl. Tabelle 2).

3.3. Flüssigmembranelektroden

In den Flüssigmembranen können im Prinzip beliebige, in einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel gelöste ionenspezifische Substanzen eingesetzt werden. Um eine möglichst hohe Lebensdauer der Elektroden zu erreichen, sollten jedoch die ionenspezifischen Komponenten in Wasser möglichst schwerlöslich sein. Flüssigkeiten können auch ohne Lösungsmittel verwendet werden. Die ionenselektive Membrankomponente kann elektrisch geladen (klassische Ionentauscher) oder elektrisch neutral sein. Elektrisch geladene Membrankomponenten haben den Nachteil, vom pH abhängige Potentiale aufzuweisen. Als ionenselektive Membrankomponenten werden zum Teil schon bekannte Extraktionsmittel (z. B. Thenoyltrifluoracetone, organische Phosphorsäureester, Dithizon usw.) verwendet. Eine besondere Klasse von Membrankomponenten stellen Antibiotika dar, die in biologischen Membranen als Träger («Carrier») funktionieren. Das Verhalten dieser Antibiotika ist in biologischen und Makromembranen analog²⁹. Die Kationenselektivität in den Membranen kann auf eine selektive Komplexbildung der ionenselektiven Membrankomponente mit Kationen zurückgeführt werden³⁰.

²⁵ M. CREMER, *Z. Biol.* 47 (1906) 562.

²⁶ J. T. CLERC und W. SIMON, *Pharm. Acta Helv.* 40 (1965) 513.

²⁷ G. EISENMAN, *Glass Electrodes for Hydrogen and Other Cations*, Principles and Practice, Dekker, New York 1967.

²⁸ E. PUNGOR, J. HAVAS und K. TOTH, *Acta Chim. Hung.* 41 (1964) 239.

²⁹ H.-K. WIPF und W. SIMON, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 34 (1969) 707.

³⁰ Z. STEFANAČ und W. SIMON, *Microchem. J.* 12 (1967) 125.

Bei den heute bekannten ionenselektiven Komponenten für Anionen handelt es sich um Salze, in denen jeweils ein wasserunlösliches großes (organisches oder metallorganisches) Kation vorhanden ist. Die Diskriminierung zwischen den Anionen kann dann weitgehend mit den elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Ladungen rationalisiert werden: die Wechselwirkung zwischen zwei großen Ladungen (große Ionen) ist stärker als zwischen einem großen und einem kleinen Ion. Dementsprechend sind heute nur solche anionspezifische Flüssigmembranelektroden bekannt, die auf große Ionen (z. B. ClO_4^- , NO_3^- , J^- , BF_4^- usw.) bevorzugt ansprechen; außerdem ist die Selektivität solcher Elektroden notwendigerweise gering, da sie vorwiegend aufgrund der Ionengrößen diskriminieren.

Das Lösungsmittel für die ionenselektive Membrankomponente muß eine in Wasser unlösliche, nichtflüchtige organische Flüssigkeit sein. Apolare Lösungsmittel sind ungeeignet, da ein zu großer elektrischer Widerstand der Membran die Potentialmessung erschwert. Die Selektivität einer Elektrode kann durch die Wahl des Lösungsmittels sehr stark beeinflusst werden.

Das Trägermaterial hingegen beeinflusst die Selektivität meist wenig; dementsprechend sind die verschiedensten Trägermaterialien verwendet worden. Heute kommen meistens spezielle Filterpapiere zum Einsatz. Eine neuere Entwicklung stellen die Kunststoffmatrix-Elektroden dar. Das Matrixmaterial (z. B. PVC) wird in einem flüchtigen Lösungsmittel gelöst (z. B. Tetrahydrofuran), die Lösung mit der ionenselektiven Lösung gemischt

und das flüchtige Lösungsmittel abgedampft. Man erhält so mechanisch sehr widerstandsfähige Membrane, die die Lebensdauer der Flüssigmembranelektroden stark erhöhen (Größenordnung Jahre statt Monate).

Heute werden für eine Vielzahl von Ionen von verschiedenen Firmen Elektroden angeboten. Typische Werte für den Erfassungsbereich solcher Elektroden liegen bei 1 M bis 10^{-6} M. Die in der folgenden Tabelle 3 angegebenen Selektivitäten sind Richtwerte. Auch hier ist zu beachten, daß die Elektroden sehr oft nicht diejenigen Ionen am meisten bevorzugen, für die sie von den Herstellerfirmen angeboten werden (vgl. Tabelle 3).

3.4. Enzymelektroden

Mit den Enzymelektroden können enzymatisch zersetzbare Substanzen quantitativ erfaßt werden, wenn wenigstens eines der Abbauprodukte elektrisch geladen ist. Dabei wird eine beliebige Elektrode der bis jetzt behandelten Typen mit einer Enzymschicht überzogen. In dieser Schicht wird die zu untersuchende Substanz enzymatisch zersetzt, wobei die entstandenen Ionen zur Elektrode diffundieren. Die Konzentration der Abbauprodukte an der Membranoberfläche und damit das gemessene Potential ist von der Konzentration der Substanz in der Meßlösung abhängig.

Mit Hilfe einer mit Urease-Enzym überzogenen Glaselektrode konnte man die Konzentration von Harnstoff potentiometrisch messen³¹. Dabei wurden die aus dem Harnstoff entstandenen Ammoniumionen mit der Glas-

Tabelle 3. Kommerziell erhältliche Flüssigmembranelektroden

Angeboten für das Ion X	Ionenselektive Membrankomponente	Selektivitätssequenz	Selektivitätskonstanten für einige Störionen Y	
Cl ⁻	Sekundäre Amine (z.B. Amberlit LA-2) oder quaternäre Ammoniumsalze (z.B. Tetra- <i>n</i> -Heptylammoniumjodid in <i>n</i> -Decanol)	ClO ₄ ⁻ > J ⁻ > NO ₃ ⁻ > Br ⁻ > Cl ⁻ ~ OH ⁻ > CH ₃ COO ⁻ > HCO ₃ ⁻ ~ SO ₄ ²⁻ ~ F ⁻	Y ClO ₄ ⁻ NO ₃ ⁻ F ⁻	K _{XY} ^{Pot} 30 4 0,1
NO ₃ ⁻	MeL ₃ X ₂ in 2-Nitrocymol Me: Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Fe ²⁺ , Cd ²⁺ L: Bathophenantrolin oder 1,10-Orthophenantrolin X: NO ₃ ⁻ bzw. ClO ₄ ⁻ bzw. BF ₄ ⁻	ClO ₄ ⁻ > J ⁻ > ClO ₃ ⁻ > NO ₃ ⁻ ~ Br ⁻ > S ²⁻ > NO ₂ ⁻ > CN ⁻ ~ HCO ₃ ⁻ > Cl ⁻ ~ CH ₃ COO ⁻ > F ⁻ > SO ₄ ²⁻	ClO ⁻	10 ³
ClO ₄ ⁻			J ⁻	20
			NO ₃ ⁻	0,1
			Cl ⁻	10 ⁻²
BF ₄ ⁻			F ⁻	10 ⁻³
K ⁺	Valinomycin in Diphenyläther oder 2-Nitrocymol oder Dibutylsebacat usw.	ClO ₄ ⁻ ~ OH ⁻ > J ⁻ > NO ₃ ⁻ > Br ⁻ ~ CH ₃ COO ⁻ > HCO ₃ ⁻ ~ F ⁻ ~ Cl ⁻ > SO ₄ ²⁻	J ⁻	10 ⁻²
			NO ₃ ⁻	10 ⁻³
			Cl ⁻	10 ⁻⁴
			I ⁻	20
			NO ₃ ⁻	10 ⁻¹
NH ₄ ⁺	Makrotetrolide in tris-(2-Äthylhexyl)-phosphat	J ⁻ > BF ₄ ⁻ > NO ₃ ⁻ > Br ⁻ > CH ₃ COO ⁻ ~ HCO ₃ ⁻ > F ⁻ ~ Cl ⁻ ~ SO ₄ ²⁻ ~ OH ⁻	OH ⁻	10 ⁻³
			Na ⁺	10 ⁻⁴
			Ca ²⁺	10 ⁻⁴
			Na ⁺	10 ⁻³
			K ⁺	10 ⁻¹
Ca ²⁺	Calciumdialkylphosphat oder Thenoyltrifluor- aceton in Dioctylphenylphosphonat	H ⁺ > Zn ²⁺ > Ca ²⁺ > Zweiwertige Schwermetallionen und übrige Erdalkalitionen > Alkalimetallionen	Ca ²⁺	10 ⁻⁴
			Mg ²⁺	etwa 10 ⁻¹
			Alkalimetallionen	10 ⁻⁴
			Na ⁺	10 ⁻³
			K ⁺	10 ⁻¹
Ca ²⁺ Mg ²⁺	Dialkylphosphorsäure in einem aliphatischen Alkohol	Zweiwertige Ionen > Einwertige Ionen	Ca ²⁺	10 ⁻⁴
			Alkalimetallionen	10 ⁻²

elektrode erfaßt. Eine mit L-Aminosäureoxidase überzogene Glaselektrode spricht auch in Gegenwart von D-Aminosäuren selektiv auf L-Aminosäuren an³².

Heute sind noch keine Enzymelektroden kommerziell erhältlich. Es ist jedoch zu erwarten, daß die außerordentlich spezifischen biochemischen Reaktionen in der Zukunft auch in der Potentiometrie vermehrt Eingang finden.

3.5. Idiosynkrasien der verschiedenen Elektrodentypen

Eine gute ionenspezifische Elektrode besitzt eine hohe Selektivität (sie diskriminiert möglichst viele Störionen), eine gute zeitliche Stabilität des Potentials und eine lange Lebensdauer.

Die Glaselektrode für pH-Messungen entspricht in hohem Maße diesen Anforderungen. Die Selektivitätskonstante gegenüber dem nächsten Störion ist kleiner als 10^{-13} (vgl.³⁸), eine Potentialdrift ist bei guten Elektroden kaum meßbar, und die Lebensdauer ist praktisch unbeschränkt. Leider weisen die Glaselektroden für andere einwertige Ionen (Na^+ , K^+) wesentlich schlechtere Selektivitäten auf, solche für zweiwertige Ionen sind kaum brauchbar. In den letzten Jahrzehnten wurde sehr intensiv nach Glaselektroden für viele verschiedene Ionen gesucht. Der mäßige Erfolg dieser Arbeiten wie auch theoretische Überlegungen sprechen dafür, daß auf diesem Gebiet auch in der Zukunft keine dramatischen Entwicklungen zu erwarten sind.

Die meisten Festkörpermembranelektroden weisen ebenfalls eine gute Stabilität, lange Lebensdauer und oft gute Selektivitäten auf. Es sind jedoch nur eine beschränkte Anzahl von Kristallen bekannt, die bei Zimmertemperatur Ionenleiter sind. Dementsprechend wird sich die Entwicklung von neuen Festkörpermembranelektroden in der Zukunft vermutlich verlangsamen.

Vor wenigen Jahren schien es noch, daß Flüssigmembranelektroden mit ihren mäßigen Selektivitäten und ihrer kurzen Lebensdauer (die Membran muß nach einigen Tagen bis Monaten ausgewechselt werden) mit den anderen Membrantypen auf die Dauer nicht konkurrieren könnten. Geeignete Festkörper- und Glasmembrane sind jedoch heute nur zur Erfassung einer sehr beschränkten Anzahl von Ionen bekannt. Andererseits sind in den letzten Jahren Flüssigmembrane mit hohen Selektivitäten entwickelt worden (z.B. K^+ -selektive³⁴ und Ba^{2+} -selektive³⁵ Flüssigmembranelektroden). Die Verwendung von PVC als Membranmaterial hat auch die Lebensdauer der Flüssigmembranelektroden stark erhöht. Zur Zeit scheint die Entwicklung der Flüssigmembranelektroden am stürmischsten zu verlaufen.

Durch ihre außerordentlich hohen Spezifitäten sind Enzymelektroden für die Analytik besonders attraktiv. Diese Elektroden scheinen jedoch bezüglich Stabilität und Lebensdauer den anderen Membranen noch nicht ebenbürtig zu sein. Es ist jedoch zu erwarten, daß dieses Gebiet in der nächsten Zukunft eine rasche Entwicklung erleben wird.

4. Meßgeräte, Meßkette

Eine typische Meßkette zur Messung mit ionenselektiven Elektroden ist in Abb. 3 dargestellt. E_1 bis E_7 sind die Potentiale, die in den verschiedenen Teilen der Meßkette auftreten. E_1 (und E_2) ist das interessierende Potential, welches im Idealfall nur von der Aktivität des zu erfassenden Ions abhängt. Die Meßkette soll so konstruiert werden, daß E_2 bis E_7 möglichst konstant und von der Zusammensetzung der Probelösung unabhängig bleiben. Um Störungen von außen zu vermeiden, werden innere Referenzelektrode, Meßgerät und sämtliche Verbindungskabel gut abgeschirmt.

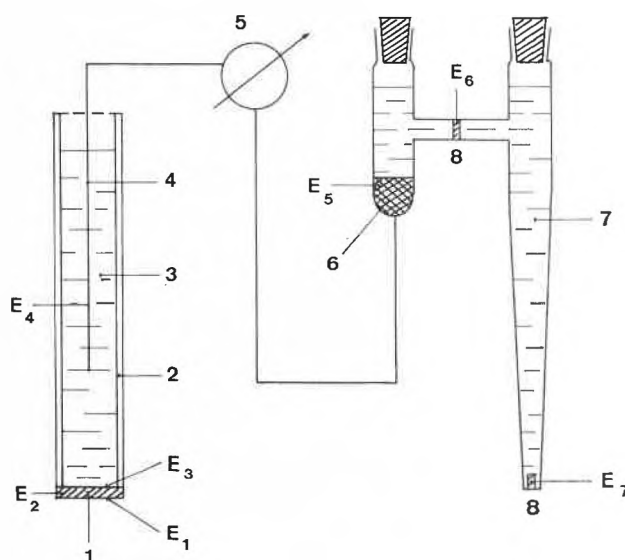


Abb. 3. Schema einer typischen Meßkette zur Messung mit ionenselektiven Sensoren. 1 Ionenselektive Membran, 2 Elektrodenschicht, 3 Innenableitlösung, 4 Innere Ableitelektrode, 5 Meßgerät, 6 Kalomel-Referenzelektrode, 7 Brückenelektrolyt, 8 Diaphragmen

Die ionenselektiven Membranen sollen außer den elektrischen (hohe Selektivität, theoretische Elektrodenfunktion in möglichst großem Aktivitätsbereich, keine Drift) auch gute mechanische Eigenschaften nebst einer langen Lebensdauer aufweisen. Die hauptsächlichsten Vor- und Nachteile der einzelnen Membrantypen wurden oben eingehend diskutiert.

Der Elektrodenschicht soll gegen Säuren und Basen widerstandsfähig sein. Die heute kommerziell erhältlichen Elektroden stellen in dieser Hinsicht keine Probleme.

Die Innenableitlösung und die innere Referenzelektrode kann man nicht voneinander unabhängig wählen. Um eine gute Stabilität des Potentials an der inneren Referenzelektrode (E_4) zu erreichen, soll die Aktivität des

³¹ J. MONTALVO jr. und G. G. GUILBAULT, *Anal. Chem.* 41 (1969) 1897.

³² G. G. GUILBAULT und E. HRABANKOVA, *Analyt. Letters* 3 (1970) 53.

³³ W. M. BAUMANN und W. SIMON, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 2054.

³⁴ L. PLODA, V. STANKOVA und W. SIMON, *Analyt. Letters* 2 (1969) 665.

³⁵ R. J. LEVINS, *Anal. Chem.* 43 (1971) 1045.

potentialbestimmenden Ions in der Innenableitlösung 3 konstant gehalten werden. Häufig verwendet man einen chlorierten Silberdraht als innere Referenzelektrode und eine Chloridlösung als Innenableitlösung (Ag, AgCl; KCl).

Es ist darauf zu achten, daß die Ionen der Innenableitlösung nicht durch die Membrane diffundieren und mit Ionen der Probelösung in Wechselwirkung treten oder gar einen Niederschlag bilden können. Diese Möglichkeit ist vor allem bei Flüssigmembranelektroden gegeben, da durch deren Membrane im Prinzip alle Ionen durchdiffundieren können. Bei Glas- und Festkörpermembranen hingegen kommt dies kaum vor. Schließlich ist es vor allem bei Flüssigmembranen vorteilhaft, wenn die Innenableitlösung eine möglichst ähnliche Zusammensetzung wie die Probelösung aufweist. Dadurch läßt sich das Diffusionspotential E_2 , das für das Nicht-Nernstsche Verhalten der Elektroden verantwortlich sein kann, möglichst klein halten.

Durch eine geeignete Wahl des Innenableitsystems und der Referenzelektrode kann man die Temperaturabhängigkeit der Potentiale E_3 bis E_7 so beeinflussen, daß bei einer bestimmten Ionenaktivität das Gesamtpotential temperaturunabhängig wird (Isothermenschnittpunkt bei Glaselektroden).

Das Meßgerät soll eine hohe Eingangsimpedanz (mindestens $10^{10} \Omega$) und eine niedrige Eingangskapazität (kleiner als etwa 100 pF) aufweisen. Die hohe Impedanz sorgt dafür, daß während der Messung ein möglichst niedriger elektrischer Strom durch die Elektroden fließt. Durch die kleine Eingangskapazität erreicht man, daß sich die Anzeige des Potentials rasch auf einen konstanten Wert einstellt. Das Instrument soll in einem Meßbereich von etwa 1000 mV eine Meßgenauigkeit von 0,1 bis 0,01 mV aufweisen.

Die Referenzelektrode soll wie die innere Referenzelektrode ein reproduzierbares und stabiles Potential aufweisen. Eine sehr häufig benützte Referenzelektrode ist die in Abb. 3 schematisch dargestellte Kalomелеlektrode (Hg; Hg_2Cl_2 , KCl), welche durch eine Elektrolytbrücke (vgl. Brückenelektrolyt) mit der Meßlösung verbunden ist.

Als Referenzelektroden sind beliebige Elektroden verwendbar, sofern ihr Potential von der Zusammensetzung der Meßlösung unabhängig ist. So ließe sich z. B. eine Glaselektrode bei konstantem pH der Probelösung oder Ag; AgCl bei konstantem Chloridgehalt der Probelösung als Referenzelektrode einsetzen. Dieses Vorgehen ist dann empfehlenswert, wenn gewöhnliche Referenzelektroden infolge großer Diffusionspotentiale oder unerwünschter Wechselwirkungen mit der Probelösung nicht ohne weiteres einzusetzen sind.

Der Brückenelektrolyt sorgt für den elektrischen Kontakt zwischen Referenzelektrode und Probelösung. Eine solche Brücke ist nicht unbedingt notwendig; sie ist dann überflüssig, wenn die Innenlösung der Referenzelektrode ohne Bedenken mit der Meßlösung in Kon-

takt gebracht werden kann. Der Brückenelektrolyt soll so gewählt werden, daß die Diffusionspotentiale E_6 und E_7 von der Zusammensetzung der Probelösung möglichst unabhängig sind. Dies ist für E_6 meist weitgehend der Fall, nicht aber für E_7 . Das Diffusionspotential ist durch die Hendersonsche Gleichung³⁶ gegeben. Das Potential, das an einem idealen Diaphragma auftritt, wenn zwei verschiedene Elektrolyte mit verschiedenen Konzentrationen einwertiger Ionen vorliegen, ist:

$$E = \frac{RT}{F} \frac{a_1(u_1 - v_1) - a_2(u_2 - v_2)}{a_1(u_1 + v_1) - a_2(u_2 + v_2)} \ln \frac{a_1(u_1 + v_1)}{a_2(u_2 + v_2)} \quad (29)$$

a_1 und a_2 sind die Aktivitäten, u_1 , u_2 bzw. v_1 , v_2 die Beweglichkeiten der Kationen bzw. Anionen in der Lösung 1 bzw. 2.

Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, daß das Diffusionspotential dann klein ist, wenn die Beweglichkeiten des Kations und des Anions (u_1 und v_1) möglichst ähnlich sind (ähnliche Ionenradien) und wenn die Differenz der Aktivitäten a_1 und a_2 der beiden Lösungen möglichst hoch ist. Dementsprechend werden meist Kaliumchlorid- oder Ammoniumnitratlösungen in hoher Konzentration verwendet, da die Ionenradien von K^+ und Cl^- bzw. von NH_4^+ und NO_3^- nahezu gleich groß sind.

Bei Messungen mit einer in Abb. 3 dargestellten Brücke muß man darauf achten, daß der Brückenelektrolyt durch die Glasfritte ausfließt (etwa 1 ml Brückenelektrolyt/Monat). Die ausfließende Menge eines konzentrierten Brückenelektrolyten kann bei der Untersuchung sehr verdünnter Lösungen erheblich stören, wenn die Elektrode auf die Ionen des Brückenelektrolyten anspricht. In diesen Fällen ist es empfehlenswert, andere Typen von Referenzelektroden zu verwenden oder den Brückenelektrolyt durch Gelieren zu fixieren. Eine andere Möglichkeit zur Elimination unerwünschter Einflüsse des Diffusionspotentials besteht darin, die Probelösung auf eine konstante Ionenstärke zu puffern.

5. Meßmethoden

Beim Einsatz ionenspezifischer Sensoren in der analytischen Praxis stehen drei verschiedene Meßmethoden zur Verfügung, die im folgenden einzeln kurz diskutiert werden sollen.

5.1. Direkte potentiometrische Messung

Aus dem Potential, das ein ionenspezifischer Sensor in einer Lösung annimmt, läßt sich nach der Nernstschen Gleichung (1) prinzipiell die Aktivität des zu bestimmenden Ions berechnen. Voraussetzung dazu ist die Kenntnis der Summe der Potentiale E_2 bis E_7 , die aus einer Eichmessung erhalten werden können. Praktisch treten aber eine ganze Reihe von Schwierigkeiten auf, die die Anwendbarkeit dieser an sich eleganten, einfachen und sehr leicht automatisierbaren Meßmethodik

stark beschränken. Da die Potentiale (auch von vorzüglich ionenspezifischen Sensoren) zeitlich nur ungenügend stabil sind, ist ein häufiges Nacheichen nur in Sonderfällen (pH-Glaselektroden) zu umgehen. Auch erweist sich die Elektrodenfunktion $K(T)$ in der Praxis oft als konzentrationsabhängig, so daß eine ganze Serie von Eichpunkten über den ganzen Meßbereich verteilt notwendig werden. Ebenso ist wegen der Temperaturabhängigkeit der Potentiale E_2 bis E_7 eine gute Temperaturkonstanz des Meßgutes und der Meßeinrichtung unumgänglich.

Da Potentialmessungen grundsätzlich nur Angaben über die Aktivität eines Ions, nicht aber für seine Konzentration liefern können, müssen für Konzentrationsbestimmungen (außer in extrem verdünnten Lösungen) empirische bzw. semiempirische Korrekturen angebracht werden, die eine weitgehende Kenntnis der Zusammensetzung der unbekannten Lösung voraussetzen. Da diese oft nicht genügend bekannt ist, wird oft den Eichlösungen und der Meßlösung ein hoher Überschuß eines inerten Elektrolyten zugesetzt, damit der Einfluß der Ionenstärke dieses Zusatzelektrolyten alle übrigen störenden Wechselwirkungen dominiert. Die Umrechnung von Aktivität auf Konzentration erfolgt dann entweder durch Vergleich mit den gemessenen Aktivitäten von ähnlich zusammengesetzten Eichlösungen bekannter Konzentrationen oder nach der Gleichung von DEBYE-HÜCKEL³⁷:

$$-\log \frac{a}{c} = -\log \gamma = \frac{A \cdot z^2 \sqrt{J}}{1 + Bb \sqrt{J}}. \quad (30)$$

Dabei bedeuten:

- a : Aktivität des Ions in der Lösung
 c : Konzentration des Ions in der Lösung
 γ : Aktivitätskoeffizient
 z : Ladung des Ions
 J : Ionenstärke $J = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$
 C_i : Konzentration des i -ten Ions
 z_i : Ladung des i -ten Ions
 A, B, b : Konstanten

Im weiteren müssen die Aktivitäten der Störionen konstant und im Vergleich zur Aktivität des zu messenden Ions gering sein. Da in wässrigen Lösungen immer H^+ -Ionen auftreten, ist ein Abpuffern der Meßlösungen meist unumgänglich. Selbstverständlich müssen im Endresultat die Volumenänderungen der Probe durch Pufferung und/oder Zusatz eines inerten Elektrolyten rechnerisch berücksichtigt werden.

Die zu erwartende Genauigkeit bei der Direktmessung ist nur sehr schwer abzuschätzen, da sie in hohem Maß von der (in der Praxis nahezu immer unbekannten) Zusammensetzung der Meßlösung abhängig ist. Bleiben diese von der Zusammensetzung der Probe abhängigen Fehler unberücksichtigt und vernachlässigt man weiter

die bei der Eichung des Meßsystems auftretenden Fehler, so ergibt sich als einzige Fehlerquelle die Unsicherheit in der Bestimmung der Potentialdifferenz E der Meßkette. Aufgrund statistischer Methoden ergibt sich für die daraus resultierende Varianz $V(a)$ der zu bestimmenden Aktivität:

$$V(a) = V(E) \frac{\exp \frac{2E}{K(T)}}{K^2(T)}. \quad (31)$$

Dabei bedeuten:

- $V(a)$: Varianz der Aktivität
 $V(E)$: Varianz der Potentialmessung
 $K(T)$: Elektrodenfunktion

Setzt man repräsentative Werte in die Gl. (31) ein, so ergeben sich die in Tabelle 4 zusammengestellten Werte.

Tabelle 4. Durch Unsicherheiten dE in der EMK -Messung bedingte Fehler da_i in der Bestimmung der Ionenaktivität (25°C)

$\Delta E (\text{mV})$	$\frac{da_i}{a_i} = \frac{zF}{RT} \cdot dE$		
	in % für Ionen der Wertigkeit $z =$		
	1	2	3
10	38,92	77,85	116,77
1	3,89	7,79	11,68
0,1	0,39	0,78	1,17
0,01	0,04	0,08	0,12

5.2. Standardaddition

In sehr komplex zusammengesetzten Systemen, bei denen die verschiedenen Störquellen unbekannt und ihre Einflüsse demzufolge auch in der Größenordnung nicht abschätzbar sind, kann die Standardadditionstechnik eingesetzt werden. Der zu messenden Lösung wird eine bekannte Menge des zu bestimmenden Ions zugesetzt. Aus der dabei auftretenden Potentialänderung des Sensors läßt sich die ursprünglich vorhandene Aktivität des zu bestimmenden Ions berechnen. Voraussetzung dazu ist die genaue Kenntnis des Verlaufs der Elektrodenfunktion $K(T)$, die man durch Eichmessungen erhält. Im weiteren muß die Addition des Standards so erfolgen, daß die Änderung der Ionenstärke der Meßlösung vernachlässigbar klein bleibt und daß die Volumenänderung rechnerisch berücksichtigt werden kann.

Die Aktivität a_x in der unbekannten Lösung errechnet sich aus der Potentialänderung ΔE , aus dem Volumen der Meßlösung V_x , dem Volumen des Standards V_s und seiner Aktivität a_s zu

$$a_x = a_s \frac{\frac{V_s}{V_s + V_x}}{\frac{\Delta EF}{eRT} - \frac{V_x}{V_s + V_x}}. \quad (32)$$

³⁶ P. HENDERSON, *Z. physik. Chem.* 59 (1907) 118; 63 (1908) 325.

³⁷ J. N. BUTLER, *Ionic Equilibrium*, S. 428, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading/Palo Alto/London 1964.

Sind die beiden Aktivitäten a_x und a_s sowie die beiden Volumina V_x und V_s einander gleich, so erhält man für die Varianz der Aktivität der unbekannten Lösung $V(a_x)$:

$$V(a_x) = 4 V(\Delta E) \frac{1}{RT^2} a_x^2 \exp \frac{3\Delta EF}{RT}. \quad (33)$$

Aus Gl. (33) ist ersichtlich, daß der Fehler bei der Standardaddition gegenüber der direkten potentiometrischen Bestimmung zum mindesten verdoppelt wird. Andererseits ist es bei günstiger Wahl des Standards möglich, die von Störionen und anderen schwer kontrollierbaren Störungsquellen stammenden Fehlerbeiträge klein zu halten.

Bei der zur Standardadditionsmethode analogen Standardsubtraktionsmethode wird eine bekannte Menge des zu bestimmenden Ions durch Ausfällen oder durch Komplexierung aus der Meßlösung entfernt. Sämtliche für die Additionsmethode angestellten Überlegungen gelten analog auch für die Subtraktionsmethode.

5.3. Titration

Ionenspezifische Sensoren lassen sich zur Endpunktsbestimmung bei Titrationen einsetzen, indem die Aktivität eines im Verlauf der Titration verschwindenden Ions überwacht wird. Es spielt dabei keine Rolle, ob das beobachtete Ion von Anfang an in der Probe vorhanden ist oder ob es mit der Titrierlösung zugegeben wird. Die in der Praxis wichtigste Anwendung ist die acidimetrische Titration mit der Glaselektrode als pH-Indikator. Andere ionenspezifische Sensoren finden zunehmende Verwendung für die Endpunktsbestimmung bei Fällungs- und Komplexierungstitrationen. Die mit titrimetrischen Methoden erreichbare Genauigkeit ist im Bereich mäßig verdünnter Lösungen wesentlich besser als bei direkter potentiometrischer Bestimmung, da die Änderung der Aktivität des beobachteten Ions sich in der Gegend des Äquivalenzpunktes um viele Größenordnungen ändert. Dementsprechend ergibt sich ein großer Potentialsprung, der auch bei zeitlicher Instabilität des Sensors leicht erkennbar bleibt. Da die Absolutwerte des Potentials irrelevant sind, erübrigt sich eine Eichung. Andererseits sind Arbeits- und Zeitaufwand normalerweise für eine Titration wesentlich größer als für eine direkte potentiometrische Bestimmung. Die Anwesenheit von Störionen führt zu einem weniger deutlichen, flacher verlau-

fenden Potentialsprung, der zudem nicht mehr genau beim Äquivalenzpunkt auftritt. Die rechnerische Korrektur dieser Fehler wäre an sich möglich, ist in der Praxis aber des großen Aufwandes wegen kaum je realisierbar³⁸.

6. Zusammenfassung

Die stets steigende Bedeutung der ionenspezifischen Sensoren in Wissenschaft und Technik beruht darauf, daß sie verhältnismäßig billige Geber darstellen, die eine analytische Größe (Aktivität eines Ions) in eine gut meßbare elektrische Größe überführen, die zur Weiterverarbeitung in elektronischen Geräten vorzüglich geeignet ist (Automatisierung). Außerdem kann bei guter Spezifität auf eine spezielle Vorbereitung der Probe meist verzichtet werden.

Die bis heute entwickelten Theorien beschreiben das Verhalten realer ionenspezifischer Sensoren nur unbefriedigend. Die wesentlichen praktischen Probleme liegen bei der ungenügenden Stabilität, bei der oft zu geringen Selektivität und bei der mangelnden zeitlichen Konstanz des Signals. Das Problem der ungenügenden Lebensdauer ist heute, von Sonderfällen abgesehen, gelöst. Vorteilhaft ist die Möglichkeit, schnell und nicht destruktiv an sehr geringen Probemengen Messungen durchführen zu können. Die relative Genauigkeit der Messung ist dabei von der Konzentration weitgehend unabhängig. Daß das Signal des Sensors nicht durch die Konzentration, sondern durch die Aktivität des zu messenden Ions bestimmt wird, ist in vielen Fällen ein Vorteil. So sind z. B. in biologischen Systemen, bei Korrosionsvorgängen und allgemein bei chemischen Gleichgewichten die Aktivität und nicht die Konzentration die bestimmenden Größen. Eventuell notwendige Umrechnungen auf Konzentrationen sind mit Hilfe von Eichmessungen leicht möglich.

Das Gebiet der ionenspezifischen Sensoren steht gegenwärtig sowohl im Bereich der Theorien als auch hinsichtlich des praktischen Einsatzes in voller Entwicklung. Die Resultate der letzten Jahre erlauben zuverlässig vorauszusagen, daß die Bedeutung der ionenspezifischen Sensoren für Theorie und Praxis der analytischen Chemie in den nächsten Jahren weiterhin steil ansteigen wird.

³⁸ F.A. SCHULTZ, *Anal. Chem.* 43 (1971) 502.

Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen. Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen)

Problems in Solid State Spectroscopy*

Summary

The spectra of molecular ions in crystals depend on the static field on the site occupied by the ions as well as on the dynamic coupling between similar ions. With the sulphate ion as an example it is shown how symmetry considerations form the basis for an interpretation of the crystal spectra of such ions.

There are at least two reasons why it may be of interest to study the spectra of solids:

1. Most of our knowledge about the structure of inorganic molecular ions originates from X-ray investigations of crystals, and the question then arises whether these structures will also pertain to the ions in aqueous solutions. One way of tackling this problem is to compare the spectra of the ions in solutions with those in crystals.
2. Information about the "stationary states" of ions and molecules is mainly obtained from observations of spectral transitions between them. In atomic spectroscopy the polarization and splitting pattern of the spectral lines in magnetic fields has proved invaluable for that purpose, and the polarization and the splitting pattern of spectral lines from ions in crystals due to the local crystal field may be used in a similar way.

This will be explained in the following.

The spectra of molecular ions in aqueous solutions are usually assumed to be similar to the spectra of the same units in the gaseous state, which presumably is a fair approximation. However, it is known that crystal spectra may be considerably different from these.

For example, the SO_4^{--} -ion in the gaseous state would be expected to have four fundamental vibrational frequencies. These should all be observable in the Raman spectrum, but only two of them should appear in the infrared spectrum. However, the Raman and infrared spectra of the SO_4^{--} -ion in crystalline K_2SO_4 exhibit many more lines, respectively absorption bands.

From X-ray investigations of the sulphate ion it appears that it has the symmetry T_d of a regular tetrahedron. All the translations, rotations and vibrations as well as molecular wave functions may be classified according to symmetry species of the point group T_d of which there are only a limited number, in this case five. This gives us a kind of shorthand description of how a vibration behaves when subjected to the symmetry operations which bring the tetrahedron into coincidence with itself e.g. tells us whether a vibration is unchanged or transformed into its opposite etc.

Fundamental vibrational frequencies of the sulphate ion¹

Designation	Symmetry species	Activity	Approximate frequency
ν_1	A_1	Raman	985 cm^{-1}
ν_2	E	Raman	450 cm^{-1}
ν_3	T_2	Raman + I. R.	1085 cm^{-1}
ν_4	T_2	Raman + I. R.	610 cm^{-1}

¹ K. W. F. KOHLRAUSCH, *Ramanspektren*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1943.

Thus, for a SO_4^{--} -ion, there are only four different fundamental vibrational frequencies because some of the vibrational states are degenerate, i.e. owing to symmetry they have the same frequency or energy.

Let us now introduce our sulphate ion into a crystal on a site of a certain symmetry. If the crystal structure is known from X-ray investigations and there is no disorder in the crystal, then there is a well-defined symmetry at every point in the crystal.

In the "imaginary" gaseous state the SO_4^{--} -ions do not influence one another, but in the crystal they are subject to an electric field having the symmetry of the site. If either the electric interaction with the ion is negligibly small, or if the site symmetry is T_d as for the free ion, the energy levels can be classified just as before, and the spectral transitions will also be unchanged, so that the molecular spectrum will look like that of the free molecular ion.

With a site symmetry for the SO_4^{--} -ion as low as C_s in the K_2SO_4 -crystal and with a significant interaction of the ion with the crystal field, there can be no degenerate frequencies. This is because we now have to classify the energy levels of the molecules according to symmetry species of the point group C_s , and here there are no degenerate states. Instead of four vibrational frequencies we should now expect nine. We say that there is a local *static field splitting* of frequencies.

The "site spectrum" of a molecular ion may (in principle at least) be observed when we introduce a small quantity of the ions into a host crystal which is isomorphous with our first crystal, but which, instead of the ion which we consider, is built up of a similar ion of the same volume, shape and charge, but with a different mass. For example, small amounts of K_2SO_4 could be dissolved in a crystal of K_2CrO_4 . Under these conditions it is fair to assume that there will be no interaction between the SO_4^{--} -ions.

The situation is different in a pure K_2SO_4 -crystal where there are four non-equivalent SO_4^{--} -ions in the orthorhombic unit cell. Here we can imagine that the different

* Presented at the Spring Meeting of the Swiss Chemical Society in Zürich, April 21/22, 1972.

sulphate ions in the crystal will be coupled in much the same way as we could couple mechanical oscillators. This *dynamic coupling* influences the energy levels. If we go to very strong coupling we may consider the whole crystal as a single molecule. However, due to the periodicity of the crystal structure it suffices to consider only the unit cell which can be defined as the smallest collection of atoms in the crystal that are not related to one another by simple lattice translations. The translational symmetry will ensure that the situation in an arbitrary unit cell will also be the situation in all other unit cells in the bulk crystal at the same time. This means that equivalent atoms (and electrons) have to move in phase*.

The oscillations of the bulk crystal then are the oscillations of the unit cell carried through the crystal in the same phase.

In the approximation of strong coupling in the crystal the unit cell contents thus play the same role as a molecular unit and may be treated analogously to the "free molecule" considered previously.

Thus we now consider the effect of the symmetry operations of the unit cell on its atoms and electrons. These operations form a subgroup of the crystal's space group and may be obtained from the SCHOENFLIES symbol for the latter simply by deleting its right hand upper index, thus with K_2SO_4 as an example:

$$Pnma \equiv D_{2h}^{16} \rightarrow D_{2h}.$$

In the present situation the movements in the unit cell are now classified according to symmetry species of the point group D_{2h} . As there are no degenerate symmetry species in this point group, and there now are four SO_4^{--} -ions instead of one, we may expect $4 \times 9 = 36$ distinct vibrational frequencies from the sulphate ions alone.

On the basis of our belief in continuity in nature we must be able to correlate movements and wave functions classified under each of the three point groups with rela-

tion to respectively 1. the free molecular ion, 2. the site and 3. the unit cell. Thus states which behave in the same way when subjected to symmetry operations that are common to the three point groups are brought in relation to one another.

From theoretical considerations it will often be possible to give a symmetry description of the molecular states, but what can be observed are the spectral transitions between such states. The task is then to deduce the symmetry of the states involved from the characteristics of the spectral lines. Such characteristics are: 1. Type or activity of the transition (Raman or I.R., electric or magnetic transition etc.), 2. Polarization, 3. Splitting pattern in electric or magnetic fields, 4. Frequency and 5. Intensity.

Decisive for the activity and the polarization are the selection rules, also known from other fields of spectroscopy, e.g. electric dipole transitions from the ground state are allowed to states having the same symmetry as components of the translation.

The splitting pattern may be inferred from the correlation scheme mentioned above. However, the splittings may be beyond resolution and combination bands may obscure the pattern. In order to obtain sharper spectral lines by quenching the low frequency vibrations in the crystal it is advantageous to cool the crystal to low temperatures.

In Odense Mr. P. WAAGE JENSEN has recently taken up Raman spectroscopy on single crystals of compounds with the general formula $Me(I)_3[Me(III)(CN)_6]$ in order to study systematically the vibrations of complex ions of the type $[Me(III)(CN)_6]^{3-}$. It appears that a sharp distinction between "lattice vibrations" and "internal vibrations" i.e. vibrations inside the molecular ions, may be difficult to make.

Also, evidence for the space group of these crystals which, for a long time, has been the subject of dispute may in some cases be obtainable from their Raman and infrared spectra.

CHRISTIAN KNAKKERGÅRD MØLLER

Kemisk Institut, Universitet Odense (Danmark)

* Two atoms are called equivalent if one can be obtained from the other by the operation of a lattice translation.

Solid Phase Peptide Synthesis on a Benzhydrylamine Resin of LRF (Luteinizing Hormone Releasing Factor) and Analogues Including Antagonists*

MERRIFIELD's solid phase peptide synthesis¹ is now being extensively used for the synthesis of oligopeptides: its success is mainly due to its rapidity, versatility, the availability of new techniques of purification and the reliability obtained through constant improvements brought by varying its different parameters. Efforts have been directed toward the choice of support, the coupling reaction, the N-terminal protecting group, the C-terminal protecting group when the peptide was to be

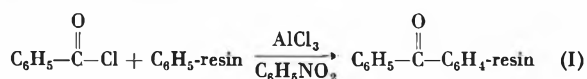
attached to the resin by its amino end, and the cleavage step: these modifications have been recently reviewed by FELIX and MERRIFIELD².

Our efforts have been directed essentially toward the choice and improvement of the resin using the classical approach of stepwise addition of N-protected amino

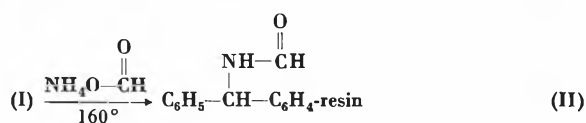
* Presented at the Spring Meeting of the Swiss Chemical Society in Zürich, April 21/22, 1972. Research supported by AID (Contract No. AID/csd 2785), Ford Foundation and Rockefeller Foundation.

acids to the peptide resin and taking advantage of the different solvents³, activating agents, deblocking reagents and cleavage step widely published. PIETTA and MARSHALL⁴ recently reported the synthesis of a benzhydrylamine resin. Its potential appealed to us for two reasons. A) The first residue is attached to the resin by an amide bond, easy and quick to mediate (DCCl, active esters, etc.) as compared to the first esterification step necessary on the chloromethylated resin. Moreover, high substitutions can be obtained and the diketopiperazine formation reported in some cases seems to be avoided. B) HF cleavage yields within an hour (provided HF labile protecting groups are used) the free peptide amide in comparable yields (15 to 40% calculated from the first residue attached to the resin) with respect to those reported for the ammonolysis of MERRIFIELD's chloromethylated resin (the formation observed by BODANSZKY and SHEEHAN⁵ of a methyl ester instead of the expected amide during ammonolysis of a peptide on a chloromethylated resin is very disturbing). The occurrence of failure sequences⁶ on the benzhydrylamine resin is certainly not different than that observed with other resins. We would like, however, to emphasize that only relatively short peptides (up to 10 amino acids) have been synthesized by us and others⁷ using that resin. The chemical reactions involved in its synthesis are the following:

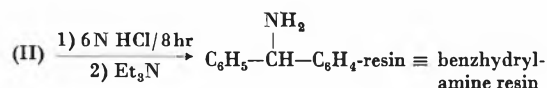
a) FRIEDEL-CRAFTS reaction:



b) LEUKART's reductive amination:



c) Hydrolysis, neutralization



BODANSZKY and SHEEHAN⁵ monitored the replacement of the chlorine in the chloromethylated resin by an acetoxyl group and the saponification of the latter by observing first the appearance and later the disappearance of the carbonyl and carbon-oxygen bonds in the infrared absorption spectrum of the resin in a potassium bromide pellet. Similarly we monitored the LEUKART's reductive amination by observing the appearance of an infrared absorption at 1690 cm^{-1} corresponding to the carbonyl of the formyl group. This is particularly convenient in that we found that the intensity of the band can be used to estimate the extent of the reaction so that the desired substitution can be controlled. The complete

disappearance of that absorption after hydrolysis was observed.

As in any other solid phase peptide synthesis, the choice of the proper protective groups for the synthesis of LRF was of great importance. The *t*-Butyloxycarbonyl (BOC) protective group was used for all the amino groups, whereas benzyl ethers were used for the side chain protection of serine and tyrosine: BOC-im-tosyl-histidine, BOC-NO₂-arginine and carbobenzoxy pyroglutamic acid were also used. All amino acids were of the L-configuration.

Coupling of a residue was generally carried out for 4 hr in CH₂Cl₂ or DMF depending on the solubility of the protected amino acid using a 10-fold excess of BOC reagent and activating reagent dicyclohexyl-carbodiimide (DCCl). The reaction was monitored by a ninhydrin test reported by KAISER *et al.*⁸

The deblocking procedure consisted of a 20 min treatment in TFA/CH₂Cl₂ 1:1 containing 5% 1,2-ethanedithiol, followed by neutralization by Et₃N in DMF. Numerous washes with MeOH and CH₂Cl₂ followed each step.

The HF cleavage from the resin and complete deprotection of the peptide amide takes place very readily at 0°C, however, 1 hour treatment was allowed whenever tyrosine was present⁹. Anisol was added to the dry resin peptide as a scavenger. After the removal of HF, under vacuum, the resin was extracted with 0.1% AcOH. The washings were lyophilized yielding the crude peptide, generally as a powder.

Purification of the analogues to be described consisted of ion exchange chromatography on carboxymethyl cellulose (Whatman CM32, using a step gradient of 0.075M NH₄OAc) followed by a partition chromatography on Sephadex G-25 F in the system: *n*-Butanol: Acetic acid: Water (4:1:5).

At this stage of purification, if cuts were made to favor purity rather than quantity, the products obtained were homogeneous in 7 TLC systems, and close to unit ratios by amino acid analysis. The specific optical rotation of -51° for LRF, is the same whether the decapeptide was synthesized by classical solution techniques¹⁰,

¹ R.B. MERRIFIELD, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2149.

² M. FELIX and R.B. MERRIFIELD, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 1385.

³ F.C. WESTALL and A.B. ROBINSON, *J. Org. Chem.* 35 (1970) 2842.

⁴ P.G. PIETTA and G.R. MARSHALL, *Chem. Commun.* 1970, 650.

⁵ M. BODANSZKY and J.T. SHEEHAN, *Chem. & Ind.* 1966, 1597.

⁶ E. BAYER, H. ECKSTEIN, K. HÄGELE, W.A. KÖNIG, W. BRÜNING, H. HAGENMAIER and W. PARR, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 1735.

⁷ P. RIVAILLE, A. ROBINSON, M. KAMEN and G. MILHAUD, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 2772.

⁸ E. KAISER, R.L. COLESCOTT, C.D. BOSSINGER and P.I. COOK, *Anal. Biochem.* 34 (1970) 595.

⁹ S. SAKAKIBARA, Y. SHIMONISHI, M. OKADA and Y. KISHIDA, *Peptides*, H.C. BEYERMAN, A. VAN DE LINDE and W.M. VAN DEN BRINK (Editors), Wiley, New York 1967.

¹⁰ R. GEIGER, W. KÖNIG, H. WISSMANN, K. GEISEN and F. ENZMANN, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 45 (1971) 767.

or by solid phase on a benzhydrylamine resin. In addition to the usual monitoring techniques such as: UV, color reaction, etc., we found that NMR spectroscopy was extremely reliable in identifying and following the compounds throughout the purification stages, and could also be used as a criterion of purity.

Using the benzhydryl amine resin and the procedure described we synthesized many peptides, analogues of both TRF¹¹ and LRF^{12a,b}. Among the former, 3-Me-His²-TRF is the only analogue known to be more active than the natural product, whereas 1-Me-His²-TRF on the other hand is almost inactive¹³. On the basis of these results, 1-Me-His²-LRF and 3-Me-His²-LRF were synthesized; neither of them however, showed such striking properties as the TRF homologue (see Table I). It is possible that the methyl group sterically interferes with the conformation of the natural product, although the electronic properties of the N-3 and N-1 position respectively of the imidazole ring might be relevant to the activity of LRF.

Specific binding of [³H-Pro] labelled TRF to mouse thyrotropic tumor membrane preparations and to intact pituitary cells has been described¹⁴. Good correlations were observed in most cases between biological activity and binding affinity in the series of TRF analogues examined¹⁵. In order to conduct similar studies with LRF and for monitoring its distribution in our biological systems, we synthesized tritiated LRF of high specific radioactivity. For this synthesis [³H-Pro] was chosen for two reasons:

1. It is obtainable at comparatively low cost at high specific radioactivity (30 to 60 Ci/mmol).
2. It has logistical advantages since proline is the second residue to be coupled on the resin; the substitution could hence be controlled at the first glycine step; after coupling BOC proline to the resin, all unreacted sites could be acetylated, hence, only allowing the chain containing the [³H-proline] to grow to completion. The synthesis was undertaken with .8 Curie of tritiated proline (specific radioactivity: 36 Ci/mmol); it was protected using *tert.* butyl fluoroformate described by SCHNABEL *et al.*¹⁶ in the presence of magnesium oxide; it is an efficient, quick and mild way of introducing the BOC protecting group. The synthesis and purification was then carried out following the general approach already described, yielding about 1 mg of biologically active material.

LRF and analogues were assayed *in vitro*¹⁷ using 5 day old primary culture of dispersed rat pituitary cells. The LH secreted in response to LRF and related analogues was assayed by specific radioimmunoassay for rat LH.

LRF was assayed *in vivo*¹⁸ for LH releasing activity by i.v. injection of the materials into estrogen-progesterone blocked chronically ovariectomized rats. Plasma LH levels are obtained by solid phase radioimmunoassay for rat LH.

Table I

Peptides	% LRF Potency <i>in vivo</i> ¹⁷ and <i>in vitro</i> ¹⁶
pGlu-His-Trp-Ser-Tyr-Gly-Leu-Arg-Pro-Gly-NH ₂ (1)	100
" " " " " " " " -Pro-NH ₂ (2)	11
" " " " " " " " -Arg-NH ₂ (3)	0.01
" " " " " " " " -Leu-NH ₂ (4)	< 0.01
" " " " " " " " -Gly-NH ₂ (5)	< 0.01
" " " " " " " " -Tyr-NH ₂ (6)	< 0.02
" " " " " " " " -Ser-NH ₂ (7)	< 0.01
" " " " " " " " -Trp-NH ₂ (8)	0.1
pGlu-His-NH ₂ (9)	< 0.05
pGlu-NH ₂ (10)	< 0.003
pGlu-1-Me-His-Trp-Ser-Tyr-Gly-Leu-Arg-Pro-Gly-NH ₂ 3	
pGlu-3-Me-His-Trp-Ser-Tyr-Gly-Leu-Arg-Pro-Gly-NH ₂ 6	
pGlu-Gly-Trp-Ser-Tyr-Gly-Leu-Arg-Pro-Gly-NH ₂ *	
pGlu -Trp-Ser-Tyr-Gly-Leu-Arg-Pro-Gly-NH ₂	< 0.001

* This analogue showed a significant response at a dose of 100 µg *in vivo* and at a concentration of 3×10^{-5} M *in vitro*. The slope of the response, however, was not parallel to that exhibited by LRF so that a percentage comparison of activities was not possible.

In an attempt to find the shortest peptide with LRF biological activity we synthesized a series of shorter peptide-amide homologues (see Table I) to LRF where the C-terminal amino acids have been successively eliminated. The table is self-explanatory and clearly shows that removal of two residues substantially reduces the biological activity. It is, however, remarkable to see that the tripeptide pGlu-His-Trp-NH₂ has .1% of LRF biological activity. An explanation of this activity of the tripeptide might be that the tertiary structures of the deca- and tripeptides resemble each other to such an extent that they are both recognized by the LRF receptor. This affirmation is sustained by the observed similarity in the dose-response curves of the two peptides. The relative inactivity of compounds (3) to (7) would then have to be explained on the grounds of steric effects. An even more striking result is the ability of the dipeptide pGlu-His-NH₂ to release LH, although a very high dose is required.

Another series of LRF analogues, in which each residue was successively replaced by glycine, was synthesized¹⁹

- 11 J. RIVIER, W. VALE, M. MONAHAN, N. LING and R. BURGUS, *J. Med. Chem.* 15 (1972) 479.
- 12 a) M. MONAHAN, J. RIVIER, R. BURGUS, M. AMOSS, R. BLACKWELL, W. VALE and R. GUILLEMIN, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 273 (1971) 508.
b) M. MONAHAN, J. RIVIER, W. VALE, R. GUILLEMIN and R. BURGUS, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 47 (1972) 551.
- 13 W. VALE, J. RIVIER and R. BURGUS, *Endocrinology* 89 (1971) 1485.
- 14 G. GRANT, W. VALE and R. GUILLEMIN, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 46 (1972) 28.
- 15 G. GRANT, W. VALE and R. GUILLEMIN, *IVth International Congress of Endocrinology* (Abstract), 1972.
- 16 E. SCHNABEL, H. HERZOG, P. HOFFMANN, E. KLAUDE and I. UGI, *Angew. Chem., internat. Ed.* 7 (1968) 380.
- 17 W. VALE, G. GRANT, M. AMOSS, R. BLACKWELL and R. GUILLEMIN, *Endocrinology*, in press.
- 18 M. AMOSS and R. GUILLEMIN, *Gonadotropins* (E. ROSENBERG, Editor), Geron-X, Los Altos (California) 1968, Vol. 1, p. 313.
- 19 M. MONAHAN *et al.*, in preparation.

in an effort to define the importance of the various amino acids in biological activity.

One of them, the Gly²-LRF, showed along with a partial agonistic activity (see Table I), an undeniable ability to inhibit LRF in an *in vitro* system^{12b}. Using the culture assay we determined the relative potency of all of the LRF analogues²⁰ and studied their pharmacological interaction with LRF, particularly any analogue's ability to antagonize LRF. In view of the antagonistic activity of Gly²-LRF we synthesized the des-His²-LRF (see Table I). It is relevant that des-His¹-glucagon was found by RODBELL²¹ to be a competitive inhibitor of glucagon. We, indeed, synthesized an antagonist²⁰ almost devoid of agonistic activity.

These two His²-LRF analogues are the first peptides reported to be competitive antagonists of the biological

activity of LRF. The physiological and potential clinical significance of these LRF antagonists is now being investigated.

Acknowledgments

The authors wish to thank R. KAISER for his excellent technical assistance.

JEAN RIVIER, MICHAEL MONAHAN, WYLIE VALE,
GEOFFREY GRANT, MAX AMOSS, RICHARD BLACKWELL,
ROGER GUILLEMIN and ROGER BURGUS

The Salk Institute, La Jolla (California) 92037

²⁰ W. VALE, G. GRANT, J. RIVIER, M. MONAHAN, M. AMOSS, R. BLACKWELL, R. BURGUS and R. GUILLEMIN, *Science*, accepted for publication.

²¹ M. RODBELL, L. BIRNBAUMER, S. POHL and F. SUNBY, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.* 68 (1971) 909.

Informationstheoretisches Modell der Carcinogenese*

Summary

The effects of chemical and physical agents on genetic material have been explained by the interaction of the cell with its immediate environment. Another possibility of cancerogenesis stems from the thermodynamic- and information theory-based premise that cancerogens must all act on the genom of a cell with the same code.

In animal organisms the 10¹⁰ internal and external receptors and the nerve cells of the central, peripheral and intramural systems are the only means available for the transformation of external stimuli into the organism's own code (RNA, DNA and proteins). By way of the interaction of the epithelial cells (high rate of cell division) and the nerve cells in the adult organism (unable to reproduce) which both originate from the same germ layer, arises after many thousands of cell generations through the "reversible production of code molecules" an "exo-DNA" (phase 1). The combination of these "quasi-virus-DNA" with the DNA of the mother cell (i.e. epithelial cell) would produce a tumor cell which over many generations would develop into an autonomous, host-specific parastited organism (phase 2).

Wir haben vor sechs Jahren mit theoretischen Untersuchungen über das Wesen der Information und ihren Zusammenhang mit der Chemie begonnen. Die Ausgangsfrage war, wie molekularprogrammierte Synthesen im organischen Laboratorium aussehen müßten, welche, wie die enzymkatalysierten Synthesen, durch eine hohe Spezifität charakterisiert wären (Auswahlfähigkeit im informationstheoretischen Sinne). Die bisherigen Ergebnisse haben uns inzwischen veranlaßt, den Schwerpunkt unserer Studien ganz auf einige zentrale biologische Probleme zu verlegen. Eines davon betrifft den Krebs. Erste Resultate haben wir bereits 1966 publiziert¹.

Im Zusammenhang mit der Ausnahmestellung des Menschen in bezug auf die Gehirnentwicklung betrachten wir in erster Linie die beim Menschen spontan auftretenden malignen Tumoren, von denen allein 92% Carcinome sind. Ihre Muttergewebe sind Epithel- und

Parenchymgewebe. Ferner gelten unsere Betrachtungen auch der chemischen Cancerogenese der Laboratoriumstiere sowie der neoplastischen Transformation von Zellkulturen. – Als allgemein akzeptierte Krebsursachen stehen die exogenen Faktoren und die Krebsviren zur Diskussion.

Die meisten bisher diskutierten Mechanismen gehen von einer direkten chemischen oder physikalischen Einwirkung auf Kern und Zellorganellen aus. Im Gegensatz dazu lassen wir die exogenen Krebsfaktoren über die 10¹⁰ Sinneszellen (Intero- und Exterorezeptoren des Nervensystems) von der Peripherie her auf den tierischen Organismus einwirken, wobei es auf diese Weise indirekt zu RNS- und DNS-Sequenzänderungen kommen würde. Zelle, Kern, DNS könnten somit direkt durch chemische Reaktion oder über den ganzen Organismus indirekt mit der Umwelt reagieren². Im zweiten Falle würde man auch sagen: der tierische Organismus hat «quasimolekulare» Eigenschaften, d.h. man kann ihn als chemische Verbindung behandeln und das «quasi-chemisch-physikalische» Verhalten dieses «Gigamoleküls» studieren. Von diesem wie vom informationstheoretischen Gesichtspunkt aus kann nämlich ein sinnvoller³ Eingriff in das genetische Steuersystem nur über zwischenmolekulare Wechselwirkungen von der Peripherie her⁴ und nur über einen gemeinsamen Code

* Vorgetragen am 21. April 1972 an der Frühjahrsversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Zürich.

¹ H. SCHALTEGGER, *Chimia* 20 (1966) 197, 237, 389, 23 (1969) 185.

² Die Möglichkeit der indirekten Einwirkung auf die DNS müßte auch bei der Diskussion des Mutationsmechanismus berücksichtigt werden (Abb. 4, oben; siehe auch Fußnote 6).

³ Eine Krebszelle für sich betrachtet ist im biologischen Sinne keine geschädigte Organzelle.

⁴ Jede chemische Reaktion wird durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen eingeleitet.

stattfinden, d.h. die verschiedenartigsten Umweltreize müssen einheitlich in Nukleotidsequenzen verwandelt werden können. Für einen mehrzelligen Organismus kann dies nur das Nervensystem zusammen mit seinen Rezeptoren tun.

Wir sind im übrigen aufgrund vieler experimenteller Daten aus den verschiedensten Fachgebieten der Auffassung, daß die Proteine als terminale Codemoleküle in großen Massen in den Nervenzellkörpern lagern und über den elektrischen Code¹ zur Wirkung kommen⁵. Die Ausbildung der synaptischen Verknüpfungen wäre nach unserer Auffassung nur als Primärprozeß der chemischen Informationsspeicherung zu bezeichnen. Ferner fassen wir Peptidhormone, Regulationsstoffe (z.B. Chalone), Enzyme und Membranproteine zum Oberbegriff der mobilen und sessilen *Informations- oder Steuerproteine* zusammen. Sie würden durch elektrische Ableitung der zwischenmolekularen Wechselwirkungsenergie zur Wirkung kommen¹. Ihr Informationsgehalt würde in der molekularen Orbitalmorphologie thermodynamisch stabiler Molekülkonformationen liegen⁵.

Um den Einfluß der Umwelt bei der Krebsentstehung besser zu verstehen, betrachten wir das Tier oder den Menschen nicht für sich allein, sondern sehen in der Umwelt seinen Reaktionspartner. Beide zusammen stellen das Ökosystem dar, dessen Verhalten als Summe vieler stochastischer Prozesse angesehen werden darf.

Wenn man das Einzugsgebiet der Sinnesorgane als individuellen Signalraum eines Lebewesens auffaßt und man die Zahl (Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Umweltreize in diesem Raum als Signaldichte (oder Signalkonzentration) x bezeichnet, so kann man mit einfachen Mitteln der chemischen Thermodynamik die materiellen Vertreter $P_{\text{ök}}$ und P_{en} (Proteine) der beiden Steuersysteme Umweltinformation $I_{\text{ök}}$ und genetische Infor-

mation I_{en} über reversible Gleichgewichte miteinander in Beziehung bringen (Abb. 1).

P_{ex} wäre das «neu angepaßte» Proteinmuster, welches aus der gegenseitigen Induzierung von P_{en} und $P_{\text{ök}}$ entstanden ist. P_{ex} ist das Endglied aus einem fortwährenden intrazellulären Selektionsprozeß⁶. Die der veränderten Umwelt nicht mehr adäquaten (schlechter angepaßten) Proteine ($P_{\text{ök}}$, P_{en} und P_{ex}) können mit dem «besseren» P_{ex} nicht mehr konkurrieren und verschwinden durch Abbau⁷.

Für die Änderung der Freien Enthalpie des Signalraumes der Umweltinformation bei Auftreten der Information $I_{\text{ök}}$ gelte: $I_{\text{ök}} = -\left(\frac{G_2 - G_1}{T}\right) = R \ln \frac{x_1}{x_2}$ mit $\frac{x_1}{x_2}$

als Signaldichteverhältnis⁸. Die Differenzen der Logarithmen der Signaldichten sind unmittelbar mit der Sinneswahrnehmung verknüpft, denn Informationen können nur als Unterschiede empfangen werden (z.B. Licht- und Schallfrequenzen, Intensitäten, Temperaturen, Brechungsindizes, Drücke, Volumina, Konzentrationen, Geschwindigkeiten, Kräfte, Energien usw.).

Die Summe der Einzelsvorgänge bei der Umsetzung der täglichen Umweltreize an den materiellen Rezeptorstrukturen über den Reaktionszeitraum von Jahren bis Jahrzehnten würde zum «Quasireaktionsprodukt» «Alter-Mensch-Umwelt-Assoziat» im Falle des gleichmäßigen Informationseinganges *via* Nervenrezeptoren und gegebenenfalls zusätzlich zu Krebs führen, wenn außerdem an bestimmten Rezeptorgruppen massiv Umweltreize umgesetzt würden.

Der Kern unseres Modelles ist nun ein, wie wir glauben, universelles biologisches Informationsübertragungsprinzip, das wir als «reversible Produktion von Codemolekülen» oder «Prinzip der kleinsten Reaktionsinformation» bezeichnen würden. Das Wesentliche daran ist die begründete Annahme der über Nervenrezeptoren elektrisch transformierbaren Umweltinformation in RNS und Proteine und wieder zurück elektrisch von den Proteinen über die Muskel an die Umwelt (Abb. 2). Dabei wird solange Information aufgenommen und wieder abgegeben, bis nach n Informationsumläufen im Uhrzeigersinn des Schemas die Reaktionsinformation gegen Null strebt ($\Delta I \rightarrow 0$). Das ist der Fall, wenn das «Reaktionsprodukt» in sich, d.h. der Organismus als «partielles Reaktionsprodukt» mit seiner engeren Umwelt, im Gleichgewicht steht, das ganze System also in Ruhe ist: maximale Entropie («Kannphase» von Lern- und anderen Adaptionsprozessen). Abb. 2 und 3 beziehen sich *nur* auf den Organismus.

Man kann phänomenologisch und thermodynamisch zwei Arten von Information unterscheiden. Ihre Einführung würde unseres Erachtens übersichtliche Verhältnisse schaffen. Wir fassen die Wechselwirkung der Umwelt mit dem Organismus (Aufnahme und Abgabe von Information), also die eigentliche «Informationsübertragung», als «*Reaktionsinformation*» (oder kinetische Information) zusammen⁹. Hingegen wäre die durch den Übertra-

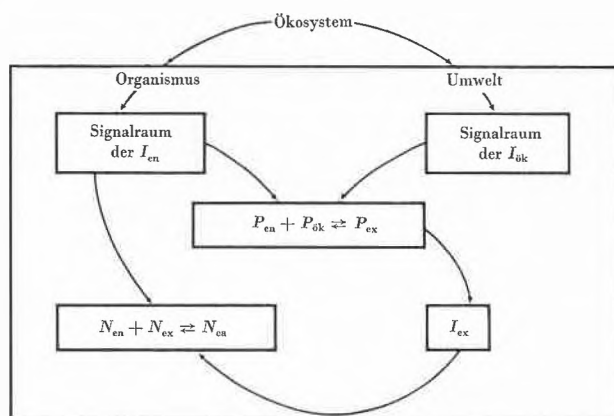


Abb. 1. *Reaktionen biologischer Steuersysteme* (z.B. Krebs). Die Wechselwirkungen zwischen der Umwelt als Steuersystem $I_{\text{ök}}$ mit dem genetischen Code als endogenes Steuersystem I_{en} induzieren die Synthese der Informationsproteine $P_{\text{ök}}$, P_{en} und P_{ex} . P_{ex} liefert als neues Steuerzentrum I_{ex} (ex-DNS in Abb. 4 bei ④), das mit I_{en} die Synthese der Tumor-DNS (N_{ca}) verursacht (Abb. 4 bei ⑤). Ferner muß gelten: $-\Delta G/T = R \cdot \ln K$ (K , siehe Abb. 1 a)

$$K = \frac{[P_{\text{ex}}]}{[P_{\text{en}}][P_{\text{ök}}]}$$

Abb. 1 a

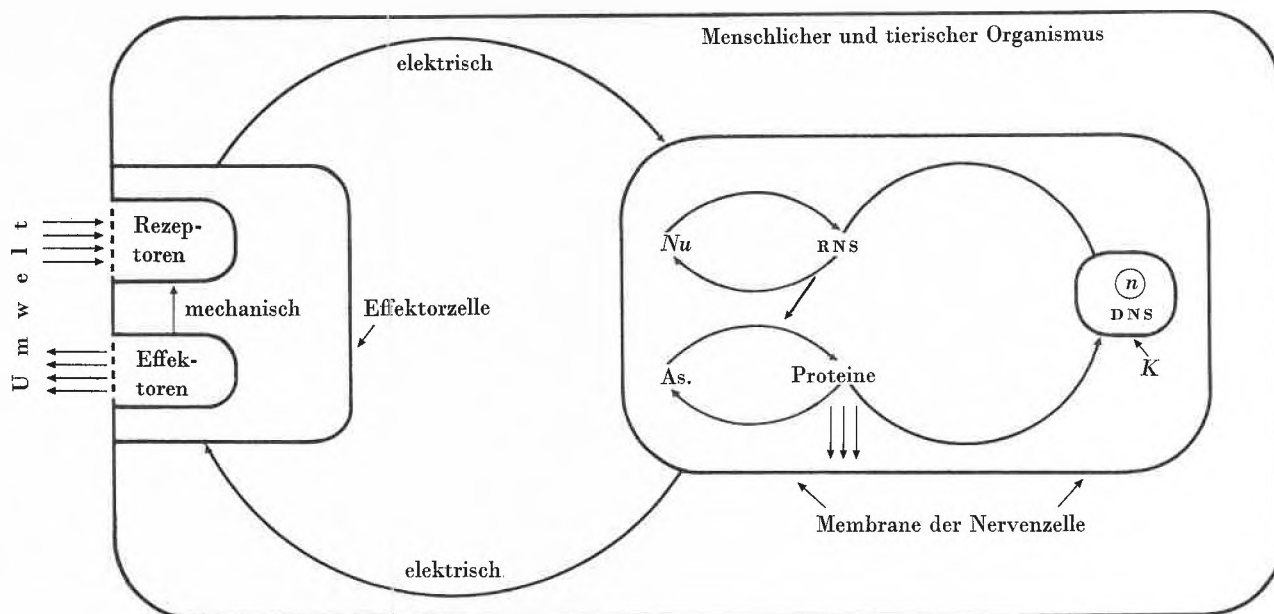


Abb.2. *Reversibel-irreversible Proteinsynthese* (Prinzip der Steuerung Organismus/Umwelt). Das Schema stellt den tierischen Organismus mit einer Nerven- und einer Effektorzelle dar (As. = Aminosäuren, Nu = Nukleotide, K = Kern, n = Nukleolus). Die Nervenzelle symbolisiert die Neuronen des ZNS, PNS oder des INS. Die Effektorzelle vereinigt Rezeptor und Effektor in sich (z.B. Muskel- und Epithelzellen). Übertragungsprinzip: chemisch $\rightarrow$ elektrisch $\rightarrow$ mechanisch¹

gungsvorgang chemisch gespeicherte Information als «Strukturinformation» (oder potentielle Information) zu bezeichnen⁹. Diese würde materiell durch die Codemoleküle DNS, RNS und Proteine repräsentiert (Abnahme der Entropie des Organismus).

Für die Informationsübertragung von der Umwelt über die Rezeptoren stehen zur Verfügung: das Zentralnervensystem (ZNS), das periphere (PNS) und das intramurale Nervensystem (INS = in den Organwänden lokalisiertes Nervensystem).

Es kommt nun sehr darauf an, welcher Art die eingehende Information, wie groß die Signaldichte und wie die erbliche Anlage des Nervensystems ist. Von diesen drei Parametern scheint letzten Endes die Erfolgssitua-

tion, z.B. der Entscheid, abzuhängen, ob Lernprozesse in Gang gesetzt werden oder ob ein Carcinom entstehen soll (Abb.3). Die von der Umweltinformation und der genetischen Information «produzierten» Informationsproteine können daher auf verschiedene Weise zur Wirkung kommen: die Verarbeitung in den Neuronen des Neocortex als Zielorgan führt zu den Denkprozessen – die Übertragung von den Neuronen des ZNS auf die Skelettmuskel steuert die Bewegungssequenz der Arbeitsprozesse.

Diese ersten beiden Gruppen von Übertragungen lassen sich unter bestimmten Bedingungen als *reversible Steuerprozesse* auffassen, weil die Erfolgsorgane aus nicht mehr teilungsfähigen Zellen bestehen (Abb.3).

Steuerprozesse in nicht mehr teilungsfähigen Zellen: Neuronen, Muskel	Steuerprozesse in teilungsfähigen Zellen: z.B. Epithel- und Parenchymgewebe	
Reversible Prozesse	Irreversible Prozesse	
Lernprozesse	Altern	Krebs
Monotone Signalfolge hoher Wahrscheinlichkeit. Lernphase G/T nimmt zu. Kannphase G/T bleibt gleich. Verlernen G/T nimmt ab.	Beliebige Signalfolge gleicher Wahrscheinlichkeit, statistisch verteilt auf ganzem Organismus	Monotone Signalfolge hoher Wahrscheinlichkeit. – Bildung exogener DNS (Quasivirus-Phase?) (siehe Abb.4 ④)

Abb. 3. *Biologische Steuerprozesse*. Lernprozesse und Krebs: hohe Signaldichte an den Rezeptoren würde zur massiven Synthese von Steuerproteinen (Veränderung des Enzymrasters, der Peptidhormone, der Membranproteine) führen

⁵ Wir sind nicht der Meinung, daß – wie vielfach angenommen wird – die Informationsübertragung in Konformationsänderungen von Membranproteinen bestehe. Dies dürfte nur eine Begleiterscheinung eines viel allgemeineren Prinzips¹ sein, das a.a.O. näher begründet wird.

⁶ Intrazelluläre und interzelluläre Selektionsprozesse müßte man beim Mechanismus der Evolution (Entstehung der Arten) ebenfalls diskutieren (siehe auch Fußnote 2).

⁷ Die hohe Signaldichte an den Rezeptoren sorgt für ständige Nachlieferung von neuer $P_{ök}$, Induktion von P_{en} und damit der Bildung von neuer P_{ex} .

⁸ x_1 würde die Signaldichte des Organismus vor der Informationsaufnahme sein und x_2 die Signaldichte der unmittelbaren Umwelt des Organismus, wobei $x_1 < x_2$ ist.

⁹ Erstmals in der Vorlesung des Autors «Kybernetische Chemie» 1971 diskutiert. Die beiden Begriffe Struktur- und Reaktionsinformation (oder potentielle und kinetische Information) wären die informationstheoretisch-thermodynamischen Entsprechungen für das in der Biologie verwendete Begriffspaar «Struktur und Funktion». Erst seit kurzem beginnt man in der Biologie die sehr enge Kopplung oder besser die gegenseitige Bedingung von Struktur und Funktion besonders zu beachten und hervorzuheben.

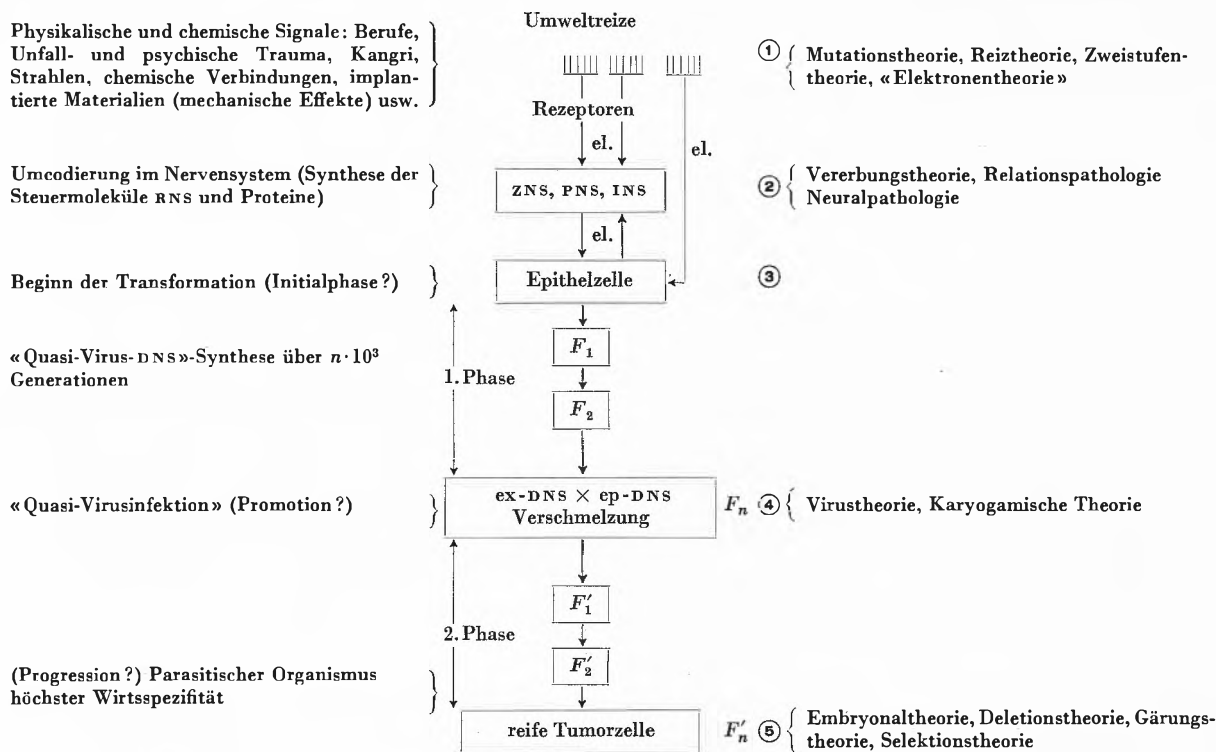


Abb. 4. Mechanismus der Carcinogenese: el. = elektrische Codierung der Umweltreize bzw. der Informationsproteine. – $F_1 \dots F_n$ = Anzahl der Zellteilungen und Entstehung der exogenen DNS. – $F'_1 \dots F'_n$ = nach der Verschmelzung entstandene Generationenfolge bis zur reifen Tumorzelle. – Die Rezeptoren an der Epithelzelle bei ③ bedeuten zweierlei: sie symbolisieren z. B. Rezeptorstellen an der Oberfläche der Auskleidung der Hohlorgane. Es kann sich auch um eine Zelle in Gewebekultur handeln, wobei ihr Membransystem als «zelluläres Nervensystem» arbeitet. Übertragungsprinzip: chemisch → elektrisch → mechanisch¹

Eine weitere Gruppe der Erfolgsorte sind die *Epithel- und Bindegewebszellen der inneren Organe*¹⁰. Wegen der hohen Teilungsrate der Epithelzellen und der allgegenwärtigen Umweltreize verlaufen alle Prozesse irreversibel. Zu ihnen gehören das Altern und der Krebs.

Die Irreversibilität dieser Prozesse ist begründet in der ständigen Erneuerung der Deckgewebe, z. B. der Magenschleimhaut oder des Bronchialepithels. Aber die neu entstandenen Epithelzellen sind nie mehr dieselben der vorangegangenen Generationen. Wenn man das Krebsalter des Menschen mit 60 Jahren ansetzt, so sind bei einem solchen Menschen 6000 bis 9000 Zellgenerationen vorbeigezogen und die Zellen der 9000sten Generation sind nicht mehr mit den Zellen der ersten Generationen identisch¹¹ (siehe Abb. 4, ③ → ④). In ganz analoger Weise verändert sich eine Zellkultur. Wegen des großen Unterschiedes zwischen ihrer natürlichen Umwelt im Organismus und dem Kulturmedium wäre die Umsteuerung schon nach wenigen Generationen beendet¹².

Die einzelnen Stationen (① bis ⑤) des hier zur Diskussion stehenden Modelles haben wir sorgfältig anhand der vielen Fakten und Phänomene aus der Cancerologie geprüft¹³, z. B.:

- Einheitlichkeit des Endresultates trotz der zahlreichen heterogenen Krebsursachen.
- Altersabhängigkeit der Carcinome.

- Gewebe-, Organ- und Tierspezifität.
- Tumor nicht am Applikationsort des chemischen Cancerogens.
- Tumorresistente Tierstämme und Tumorstämme (erbliche Disposition).
- Kein Zusammenhang zwischen chemischem Cancerogen und der Tumorbildung durch Zellkulturen.

¹⁰ Es muß eine ebenso enge Beziehung zwischen Epithelzellen und Nervensystem geben, wie dies für das Muskelgewebe der Fall ist. Der Übergang vom Einzeller zu den Metazoa macht eine solche Einrichtung notwendig. Für diese finden sich auch phylogenetisch viele Hinweise.

¹¹ Jede Art von Umwelt und ihr jeweiliger menschlicher Reaktionspartner erzeugen zusammen ihre spezifische «exo-DNS». Daher dürfte es kaum tumorspezifische Antigene geben, höchstens nach vielen Tierpassagen oder von Virustumoren.

¹² Siehe die in diese Richtung weisenden Fakten und Phänomene, wie sie von R. SCHINDLER beschrieben sind: R. SCHINDLER, *Die tierische Zelle in Zellkultur*, Reihe «Fortschritte der Krebsforschung», Springer, Berlin/Heidelberg 1965.

¹³ R. SÜSS, V. KINZEL, J. D. SCRIBNER, *Krebs, Experimente und Denkmodelle*, Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1970. – K.-H. BAUER, *Das Krebsproblem*, Einführung in die allgemeine Geschwulstlehre für Studierende, Ärzte und Naturwissenschaftler, 2. Auflage, Springer, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1963. – D. SCHMÄHL, *Entstehung, Wachstum und Chemotherapie maligner Tumoren*, Editio Cantor KG, Aulendorf in Württemberg 1970. – Prof. Dr. W. DOERR, Prof. Dr. Dr. h. c. F. LINDER und Prof. Dr. G. WAGNER, *Aktuelle Probleme aus dem Gebiet der Cancerologie*, Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1966. – F. SCHMIDT, *Krebs, Virus und Induktor*, Akademie-Verlag, Berlin 1960. – E. J. AMBROSE und F. J. C. ROE, *The Biology of Cancer*, van Nostrand, London 1966.

- Summationseffekt der cancerogenen Reize (Irreversibilität).
- Linearität der Dosis/Zeit-Wirkungsbeziehung.
- Entstehung und Verlust neoplastischer Eigenschaften in Zellkulturen.
- Reversible Tumorentstehung und -rückbildung bei regenerationsfähigen Tieren (entwicklungsphysiologische Phänomene).
- Neoplasmen durch Viren (bei Tieren).
- Abhängigkeit der Wirkung chemischer Cancerogene vom Alter der Tiere.
- Verlust der Kontakthemmung.
- Bisher keine allgemein tumorspezifischen Antigene gefunden.
- «Natürlicher Pflanzenkrebs» nur durch Bakterien.

- Keine chemische Cancerogenese bei Pflanzen beobachtet.

Ferner stützt sich das Modell auf eine umfassende Konsultation vieler Fachgebiete.

Die verschiedenen Krebs-hypothesen ergeben eine recht gute Übereinstimmung mit unserem Modell, sie sind also nicht unvereinbar mit ihm, sondern lassen sich als «Teilmechanismen» des hier vorgeschlagenen Modelles auffassen (Abb. 4, rechts).

H. SCHALTEGGER¹⁴

Institut für organische Chemie der Universität, CH-3000 Bern 9

¹⁴ Wir danken der Stiftung zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung an der Universität Bern für die Unterstützung dieser Arbeit.

Präzisierung der Konstitution der Sulfonierungsprodukte von *o*-Toluidin*

Summary

Sulfonation of *o*-toluidine (1) in oleum yields only 2-amino-toluene-4-sulfonic acid (4), while the isomeric 2-aminotoluene-5-sulfonic acid (2) can be prepared solely by baking the acid sulfate salt of 1. Further sulfonation of 4 afforded 2-amino-toluene-4,5-disulfonic acid (6) whose structure was proven by deamination to toluene-3,4-disulfonic acid (8). The latter was independently synthesized from 4-aminotoluene-3-sulfonic acid (7) by successive treatment with potassium ethyl xanthate, hydrolysis and oxidation.

Im Rahmen einer größeren Arbeit wurde es nötig, 2-Amino-toluol-3,5-disulfonsäure 3 in möglichst ökonomischer Weise darzustellen. Die Synthese dieser Verbindung ist in der Literatur durch Sulfonierung von 2-Amino-toluol-5-sulfonsäure 2 beschrieben^{1,2}. Die Literaturangaben über die Synthese von 2 aus *o*-Toluidin 1 widersprechen sich jedoch zum Teil. In zwei älteren Arbeiten wird von einem Gemisch von 2-Amino-toluol-5-sulfonsäure 2 und 2-Amino-toluol-4-sulfonsäure 4 berichtet, welches bei der Einwirkung von Oleum auf 1 bei niedrigen Temperaturen entstehen soll^{3,4}. Mit einer Ausnahme⁵ wird aber sonst die Darstellung von 2 durch Backen des sauren Sulfats von 1 beschrieben⁶. Zur Abklärung der Konstitution der Mono- und Disulfonierungsprodukte von *o*-Toluidin 1 sind daher die in dieser Mitteilung beschriebenen Versuche durchgeführt worden.

Bei der chromatographischen Verfolgung der Sulfonierungsreaktion von *o*-Toluidin 1 in Oleum 20% mittels Dünnschicht- und Papierchromatographie wurde ein erstes Produkt beobachtet, welches den gleichen R_f -Wert zeigte wie die gewünschte 2-Amino-toluol-5-sulfonsäure 2. Auch die Farbnuance des mit nitrosen Gasen diazotierten und dann mit einer 5prozentigen Lösung des Dinatriumsalzes von 2-Hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure (R-Salz) besprühten Flecks war die gleiche wie

diejenige einer mitchromatographierten Probe von 2. Wurde jedoch die Sulfonierung weitergeführt, so konnte wiederum chromatographisch festgestellt werden, daß aus dem ersten Sulfonierungsprodukt ein zweites entstand, welches nicht mit der gewünschten 2-Amino-toluol-3,5-disulfonsäure 3 identisch war. Das zuerst auftretende Produkt konnte also nicht 2 sein.

Die Vermutung, daß es sich beim beobachteten aus 1 gebildeten Monosubstitutionsprodukt um die zu 2 isomere 2-Amino-toluol-4-sulfonsäure 4 handeln müsse, konnte bestätigt werden, als es gelang, nur das zuerst auftretende Monosulfonierungsprodukt rein zu isolieren. Dazu wurde 1 in Schwefelsäure 100% bei maximal 50° gelöst und dann Oleum 60% zugetropft, was einen Temperaturanstieg auf 75 bis 80° bewirkte. Nachdem kein Edukt mehr dünnschichtchromatographisch nachweisbar war, wurde die Reaktionsmasse auf Eis ausgeladen und das ausgefallene Produkt aufgearbeitet (Ausbeute 77%). Das IR- und das NMR-Spektrum waren identisch mit demjenigen von 4, und auch der Schmelzpunkt des Diäthylammoniumsalzes⁷ war der gleiche wie der des aus

* Eingegangen am 29. April 1972.

¹ R. H. C. NEVILLE und A. WINTHER, *Chem. Ber.* 15 (1882) 2992; H. HASSE, *Liebigs Ann. Chem.* 230 (1885) 287.

² M. S. KISTENEVA und M. S. ROZHDESTVENSKIĖ, *Zhur. Priklad Khim* 22 (1949) 1108–12; *Chem. Abstr.* 45 (1951) 5654g.

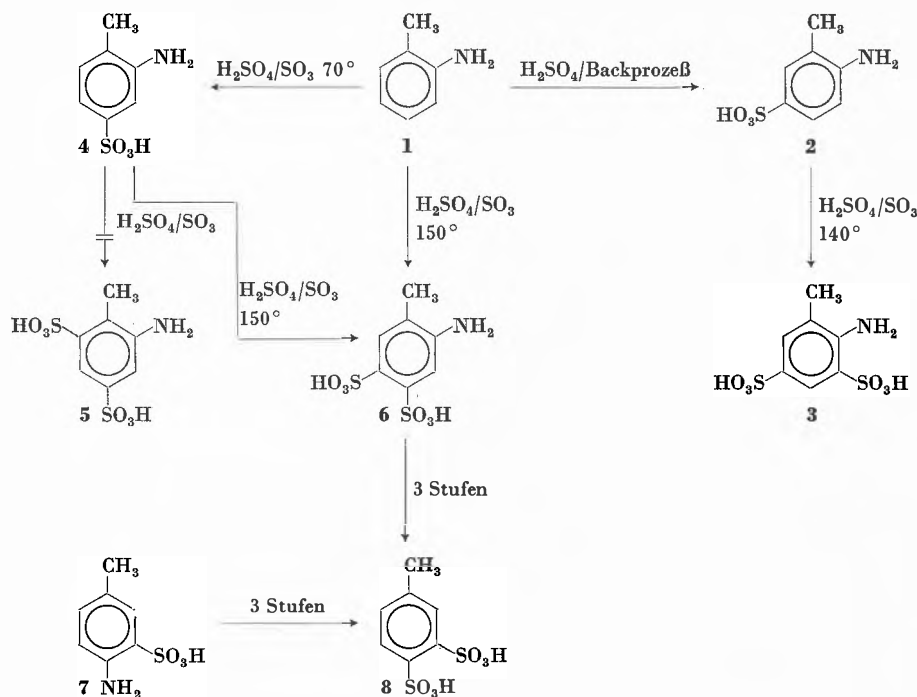
³ A. CLAUS und FR. IMMEL, *Liebigs Ann. Chem.* 265 (1891) 72.

⁴ F. GERBER, *Liebigs Ann. Chem.* 169 (1873) 374.

⁵ M. N. SCHULTZ und H. J. LUCAS, *J. Amer. Chem. Soc.* 49 (1927) 298.

⁶ a) F. A. PAGEL, *Liebigs Ann. Chem.* 176 (1875) 292. b) H. LIMP-RIECHT, *Chem. Ber.* 7 (1874) 1350. c) R. H. C. NEVILLE und A. WINTHER, *Chem. Ber.* 13 (1880) 1941. d) C. F. H. ALLEN und J. A. VAN ALLAN, *Org. Synth.* 27 (1947) 88. e) Z. SKROWACZEWSKA, *Trav. Soc. Sci. Lettres Wroclaw Ser. B* 61 (1953) 5–53; *Chem. Abstr.* 48 (1954) 7569e. f) W. HUBER, *Helv. Chim. Acta* 15 (1932) 1372. g) BROS Final Report 986, 441; 1153, 173.

⁷ S. MORITA und M. SUGAHARA, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.* 72 (1951) 621; *Chem. Abstr.* 46 (1952) 6039h.



4 dargestellten Salzes. Nun wurden auch die Präparationen von M.N. SCHULTZ und H.J. LUCAS⁵ wiederholt und eindeutig festgestellt, daß dabei nicht 2, sondern 4 entstand. 2 kann aus 1 also nur durch Backen des sauren Sulfats dargestellt werden, während 4 bei der Sulfierung von 1 in schwefelsaurer Lösung entsteht⁸.

Wurde jedoch die oben beschriebene Sulfierungsreaktion mit etwas mehr Oleum und bei 140 bis 150° durchgeführt, so wurde – wie oben erwähnt – eine unbekannte wasserlösliche Verbindung erhalten. Eine zweimal umkristallisierte Probe wurde mit Nitritlösung titriert, und auf Grund des Verbrauches mußte auf eine Amino-toluol-disulfonsäure geschlossen werden, was durch die Mikroanalyse bestätigt werden konnte. Das NMR-Spektrum zeigte zwei starke Singulets bei 7,83 δ und 7,48 δ für die aromatischen Protonen, was anzeigte, daß diese Protonen in *p*-Stellung zueinander stehen mußten. Das Singulett der Protonen der Methylgruppe konnte bei 2,20 δ beobachtet werden, worauf angenommen wurde, daß in *o*-Stellung zur Methylgruppe keine Sulfonsäuregruppierung stand. Bei der isolierten Substanz mußte es sich also um 2-Amino-toluol-4,5-disulfonsäure 6 und nicht wie zuerst angenommen um die unbekannte 2-Amino-toluol-4,6-disulfonsäure 5 handeln. Die Synthese von 6 ist ein einziges Mal in der Literatur⁹ beschrieben, und zwar durch Reaktion von 4 mit Chlorsulfonsäure.

Wurde nun versucht, 6 zu entaminieren, so mußte festgestellt werden, daß unterphosphorige Säure¹⁰ oder Formiat¹¹ das aus 6 dargestellte Diazoniumsalz nicht zu einem einheitlichen Produkt reduzierten, während mit Zinnchlorid die 2-Hydrazino-toluol-4,5-disulfonsäure¹² erhalten wurde. Behandlung mit Kupfersulfat führte dann zu Toluol-3,4-disulfonsäure 8¹³. NMR-Spektrum und IR-Spektrum von 8 waren identisch mit denjenigen,

die von einem Vergleichspräparat stammten. Dieses wurde aus 4-Amino-toluol-3-sulfonsäure 7 durch Diazotieren, Versetzen des Diazoniumsalzes mit Kalium-äthylxanthogenat, Hydrolyse des entstandenen Thioesters und Oxidation mit Permanganat erhalten^{9,14}.

Papierchromatographie. Aufsteigende Methode; Fließmittel: 160 Volumenteile Trinatriumcitrat-Lösung 1,45% und 40 Volumenteile Ammoniak 25%; Identifikation: Diazotierung mit nitrosen Gasen und Besprühen mit R-Salz-Lösung 5%.

Dünnschichtchromatographie. Fließmittel: 100 Volumenteile Benzol, 175 Volumenteile Methanol, 88 Volumenteile *n*-Pentanol-1, 40 Volumenteile Toluol, 62 Volumenteile Wasser; Identifikation: UV-Licht 254 nm.

Elementaranalysen. Die Analysen der hier beschriebenen Verbindungen stimmen innerhalb der normalen Fehlergrenzen mit den Bruttoformeln überein.

Diäthylammoniumsalze⁷. Von 2, 4, und 6 können Diäthylammoniumsalze dargestellt werden, während sich von 3 kein solches Derivat isolieren ließ. Zur Herstellung der Salze werden die Säuren in Äthanol suspendiert, mit Diäthylamin versetzt und das entstandene Gemisch am Rückfluß bis zur vollständigen Lösung gekocht. Beim Abkühlen fällt dann das gewünschte Derivat an, welches durch Umkristallisation in Äthanol gereinigt werden kann.

Diäthylammoniumsalz von 2 aus 10 g 2, 10 g Diäthylamin und 90 ml Äthanol. Smp. 165° .

⁸ 2-Amino-toluol-4-sulfonsäure 4 wird meist durch Reduktion der leicht zugänglichen 2-Nitro-toluol-4-sulfonsäure hergestellt. Vgl. H. LIMPRICHT, *Liebigs Ann. Chem.* 221 (1883) 212. C.F.H. ALLEN und G.F. FRANCE, *J. Org. Chem.* 7 (1942) 15.

⁹ W.P. WYNNE und J. BRUCE, *J. Chem. Soc.* 73 (1898) 731.

¹⁰ a) N. KORNBLUM, *Org. Synth. Coll.* 3 (1955) 295. b) L.F. FIESER und M. FIESER, *Reagents for Organic Synthesis*, Wiley, New York 1967, S. 489. c) Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Auflage, Thieme, Stuttgart 1965, X/3, 131.

¹¹ Vgl. 10c, X/3, 137.

¹² Vgl. 10c, X/2, 201.

¹³ Vgl. 10c, X/2, 498.

¹⁴ P. KLASON, *Chem. Ber.* 20 (1887) 350. DRP 70296 (1892).

2-Amino-toluol-4-sulfonsäure 4. Zu 240 ml Schwefelsäure 100% werden innert 35 Minuten 107 g (1 Mol) o-Toluidin 1:10 zugetropft, daß die Temperatur der entstehenden Lösung bei eventueller Außenkühlung 50° nicht überschreitet. Sofort anschließend werden innert 70 Minuten 120 ml Oleum 60% zum Reaktionsgemisch getropft, wobei die Temperatur auf 76° ansteigt. Die Reaktion wird nun mittels entnommener Proben verfolgt, welche diazotiert, auf β -Naphthol gekuppelt und auf der Talksäule chromatographiert werden. Nach 30 bis 40 Minuten ist kein 1 mehr feststellbar, und das Reaktionsgemisch kann vorsichtig auf 1000 g Eis ausgeladen werden. Aus der anfallenden Suspension (Temperatur - 5°) kann 4 durch Vakuumfiltration isoliert werden. Das Produkt wird auf der Nutsche mit Eiswasser gewaschen, bis das auslaufende Filtrat pH 3 erreicht hat. Nach der Trocknung bei 80° liegen dann 144,8 g 4 mit einem Nitrit-titer von 100% vor, was einer Ausbeute von 77,4% entspricht. NMR-Spektrum in $D_2O + NaOD$: 7,55 bis 7,42 δ (m, 3H), 4,75 δ (s, 3H), 2,32 δ (s, 3H).

Diäthylammoniumsalz aus 10 g 4, 10 g Diäthylamin und 250 ml Äthanol. Smp. 195°.

2-Amino-toluol-4,5-disulfonsäure 6. Die Synthese von 6 bedingt das gleiche Vorgehen wie das für die Synthese von 4 beschriebene, nur müssen 50 ml Oleum 60% mehr zugegeben und anschließend das Reaktionsgemisch 20 Stunden bei 140° gerührt werden. Man läßt die Temperatur des Kolbeninhalts an-

schließend auf 80° fallen, läßt dann auf 2000 g Eis aus und isoliert das angefallene Produkt mittels Vakuumfiltration. Das gut abgesogene Material wird bei 80° getrocknet, und man erhält so 211,5 g rohes 6 mit einem Nitrit-titer von 85,5%, was einer Ausbeute von 67,7% entspricht. Durch zweimalige Umkristallisation einer Probe in viel Wasser kann ein analysenreines Präparat erhalten werden.

NMR-Spektrum in $D_2O + NaOD$: 7,83 δ (s, 1H), 7,48 δ (s, 1H), 4,72 δ (s, 4H), 2,20 δ (s, 3H).

Wird nach dem Ausladen auf Eis zur 2600 ml umfassenden Suspension 520 g Kochsalz gegeben, so erhält man 344 g rohes Mononatriumsalz von 6 mit einem Nitrit-titer von 73,7% (bezogen auf freie Säure), was einer Ausbeute von 95,3% entspricht.

Werden 187 g 4 in 200 ml Schwefelsäure 100% suspendiert, dann analog obigem Vorgehen mit 166 ml Oleum 60% sulfiert und ausgesalzen, so werden 313,5 g trockenes rohes Mononatriumsalz von 6 mit einem Titer von 75,1% (bezogen auf das Mononatriumsalz) erhalten, was einer Ausbeute von 81,4% entspricht.

Diäthylammoniumsalz aus 10 g 6 (freie Säure), 20 g Diäthylamin, 100 ml Äthanol und 20 ml Wasser. Smp. 203 bis 204°.

ALFRED COURTIN und KURT BRENNISEN

Farbstoff-Forschung der SANDOZ AG, Basel (Schweiz)

Apparatus for Measuring Phosphorescence Decay Curves*

Summary

A rotating shutter phosphoroscope has been developed. It can easily be attached to a commercial spectrofluorophosphorimeter and allows, in combination with a time-averaging technique, a sensitive measurement of phosphorescence decay curves.

Introduction

Instrumentation for the measurement of phosphorescence spectra and for the determination of phosphorescence decay functions has been summarized by PARKER¹, CALVERT and PITTS², HERCULES³, and GUILBAULT⁴. Most of the described instruments use continuously rotating sector disks^{5,6} or rotating cylinders^{7,8} in order to eliminate scattered light and fluorescence. When measuring phosphorescence decay curves of compounds with low phosphorescence quantum yields or long lifetimes, considerable problems arise due to the low light intensities. The application of modern methods of signal processing is still relatively new in the field of optical spectroscopy. For the determination of phosphorescence decay functions, the method of time-correct summation or time averaging of the individual phosphorescence decay curves is especially well suited. A more refined method using a small computer and data sampling with non uniform intervals has recently been described by KÄNZIG, WILD, and PERONE⁹.

In this paper we describe an attachment to a commercial Aminco-Bowman-Spectrofluorophosphorimeter. It consists of a stepmotor and a triggered stepmotor drive unit. A time-averaging computer controls the phosphoro-

scope shutter function and allows the summing of individual decay curves. The data are stored in the time-averaging computer and may be displayed on an oscilloscope or an x-y recorder¹⁰.

For strong phosphorescence signals, where signal averaging does not prove to be necessary, the phosphoroscope can be directly controlled by an oscilloscope.

Description of the Apparatus

Signal averager control. The block diagram of the spectrofluorophosphorimeter/signal averaging computer system is shown in Fig. 1. The phosphorimeter was a modified

* Received Mai 1, 1972.

¹ C.A. PARKER, Phosphorescence and Delayed Fluorescence, *Advances in Photochemistry*, ed. by W.A. NOYES jr., G.S. HAMMOND, and J.N. PITTS jr., Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York 1964.

² J.G. CALVERT and J.N. PITTS, *Photochemistry*, John Wiley & Sons, New York 1966.

³ D.M. HERCULES, *Fluorescence and Phosphorescence Analysis*, Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York 1966.

⁴ G.G. GUILBAULT, *Fluorescence, Theory, Instrumentation, and Practice*, Marcel Dekker, Inc., New York 1967.

⁵ G.R. HAUGEN and R.J. MARCUS, *Appl. Optics* 3 (1964) 1049.

⁶ D.E. THOMAS and K. COLBOW, *Rev. Sci. Instr.* 36 (1965) 1853.

⁷ G.N. LEWIS and M. KASHA, *J. Amer. Chem. Soc.* 66 (1944) 2100.

⁸ American Instrument Co., Inc., Bulletin No. 2334, Silver Spring (Maryland).

⁹ HERBERT KÄNZIG, URS P. WILD, and S.P. PERONE, *Chem. Instrumentation 1972*, in press.

¹⁰ W.A. KUMMER, Thesis, University of Zürich, 1969.

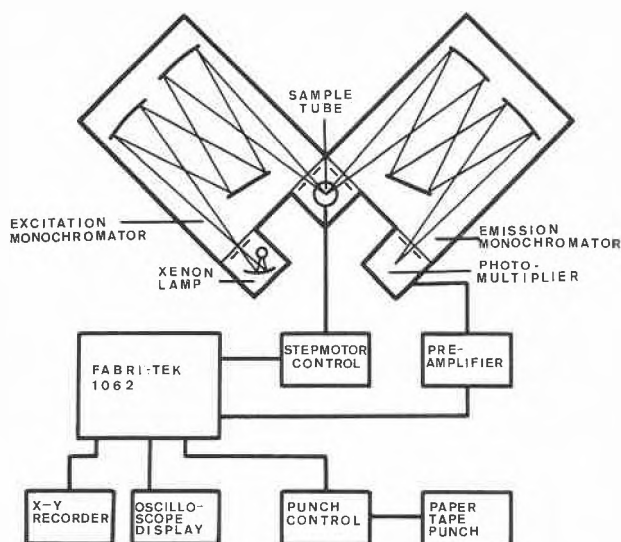


Fig. 1. Block diagram of the phosphorimeter signal averager system

Aminco-Bowman-Spectrofluorometer* Model 4-8202. The excitation source was a 150 W Xenon lamp with a 4-8208 off-Axis Ellipsoidal Mirror Condensing System. The complete sequence of the experiment is controlled by the signal averager Fabri-Tek 1062** with sweep control unit SW-2C and signal digitizer SD-2/2. The sequence of the measurements is shown in Fig. 2. The number N of the individual curves to be summed and the dwell time per channel τ ($50 \mu\text{s}$ to 200 ms in 1, 2, 5 steps) is chosen on the signal averager ($N = 2^k$; $0 \leq k \leq 8$). This gives measuring times τ_M ranging from 50 ms to 200 s per single curve when using 1024 channels. Furthermore, the delay time τ_W before each measurement ($\tau_W = \tau_M \cdot 2^s$; $-4 \leq s \leq 4$) can be chosen. During this delay time, the sample tube is irradiated with monochromatic light from the excitation monochromator, the signal averager is in the "wait" mode, and the path to the emission monochromator is blocked by the phosphoroscope. After completion of the delay time, the

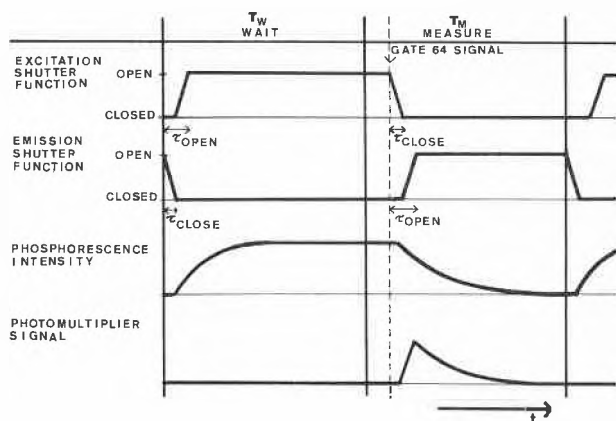


Fig. 2. Sequence of measurements

* American Instrument Co., Inc., Washington (D.C.).

** Fabri-Tek Instruments, Inc., Madison (Wisconsin) 53711.

signal averager enters the "measure" mode and digitizes the photomultiplier signal with 10 bit resolution. This value is added to the content of the corresponding channel and stored in the memory. The first 64 channels are used to establish a base line, after which the Fabri-Tek outputs a rectangular shaped signal "gate 64". The stepmotor responds to the positive slope of the "gate 64" signal with a clockwise rotation of the shutter motor by 90° . The exciting light beam is thus interrupted after a time τ_{close} ($= 5 \text{ ms}$), and the light path to the emission monochromator is opened after a time τ_{open} ($= 14 \text{ ms}$). The actual measurement of the phosphorescence decay function then begins. At the end of this measurement, the negative slope of the "gate 64" signal causes a counterclockwise rotation of the shutter motor by 90° and initiates a new delay and excitation period. The alternating clockwise and counterclockwise rotation of the stepmotor provides exactly reproducible conditions for each measurement. In particular, periodic errors arising from mechanical differences between successive shutter openings are eliminated.

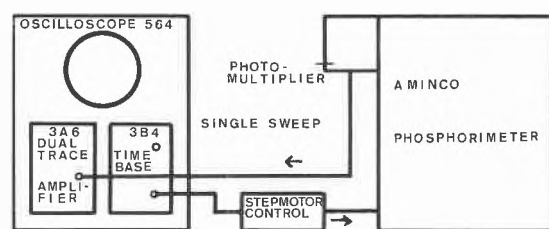


Fig. 3. Block diagram of the phosphorimeter-oscilloscope system

Oscilloscope control. Direct observation of the decay curve on an oscilloscope is easily possible (Fig. 3). A storage oscilloscope* Tektronix type 564 with a vertical unit type 3A6 Dual-Trace Amplifier and a horizontal unit type 3B4 Time Base was used. The oscilloscope is operated in the store and single sweep mode. The rising

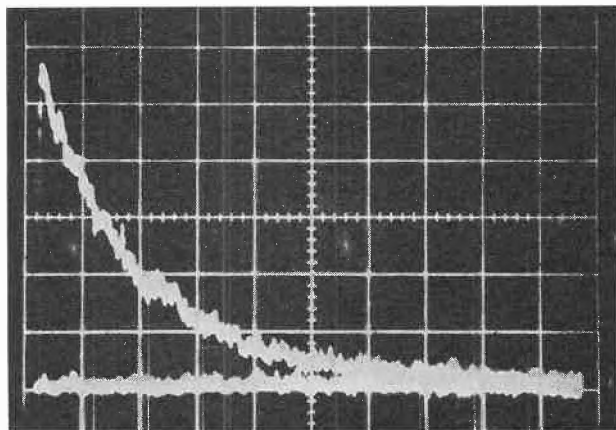


Fig. 4. Phosphorescence decay curve of adenine at 77 K (horizontal axis: 2 s/division)

* Tektronix, Inc., Beaverton (Oregon) 97005.

edge of the gate pulse is used to initiate the shutter rotation, and at the end of this pulse the falling edge restores the shutter to its original position.

Fig. 4 shows a typical measurement consisting of a decay curve and a reference base line.

Instrumental

Phosphoroscope. The phosphoroscope (Fig. 5) consists of a thin-walled (0.3 mm) rotating aluminium cylinder surrounding the emitting sample. The cylinder, which has two opposite apertures, has a diameter of 34 mm and a height of 52 mm. This gives a moment of inertia of 12 g cm^2 and guarantees a correct stepmotor* response up to 80 Hz. The stepmotor is driven by a Litton stepmotor controller block (type Litton CPPC P/N-52900 000-1). A circuit, which can easily be constructed (Fig. 6), differentiates the incoming gate-signal and drives the controller block. Clockwise and counterclockwise rotation of the phosphoroscope by single steps can also be obtained by push-button controls.

Photomultiplier unit (Fig. 7). A photomultiplier tube type R-213** with a spectral response from $2000 \text{ \AA}$ to $8000 \text{ \AA}$ and a low dark current (Equivalent Anode Dark Current input $= 5 \times 10^{-9} \text{ Lm}$) was used in this work. High voltage was provided by a regulated high-voltage power supply*** (1000 V, 25 mA). The time constant of the system was determined by an RC network and could be varied by adjustments to R ($0 \rightarrow 100 \text{ M}\Omega$) and C ($20 \text{ pF} \rightarrow 1000 \text{ }\mu\text{F}$).

* Litton MSA-15-A-1, Litton Industries, Drexel Hill (Penns.) 19026.

** Hamamatsu TV Co., Ltd., Hamamatsu-City (Japan).

*** Witmer Elektronik, Erlenbach/Zürich.

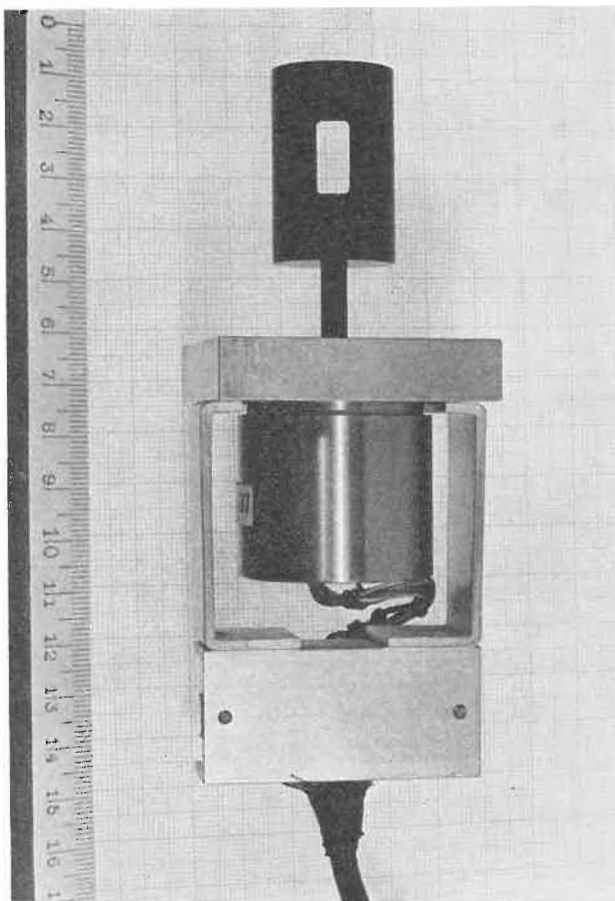


Fig. 5. Phosphoroscope shutter

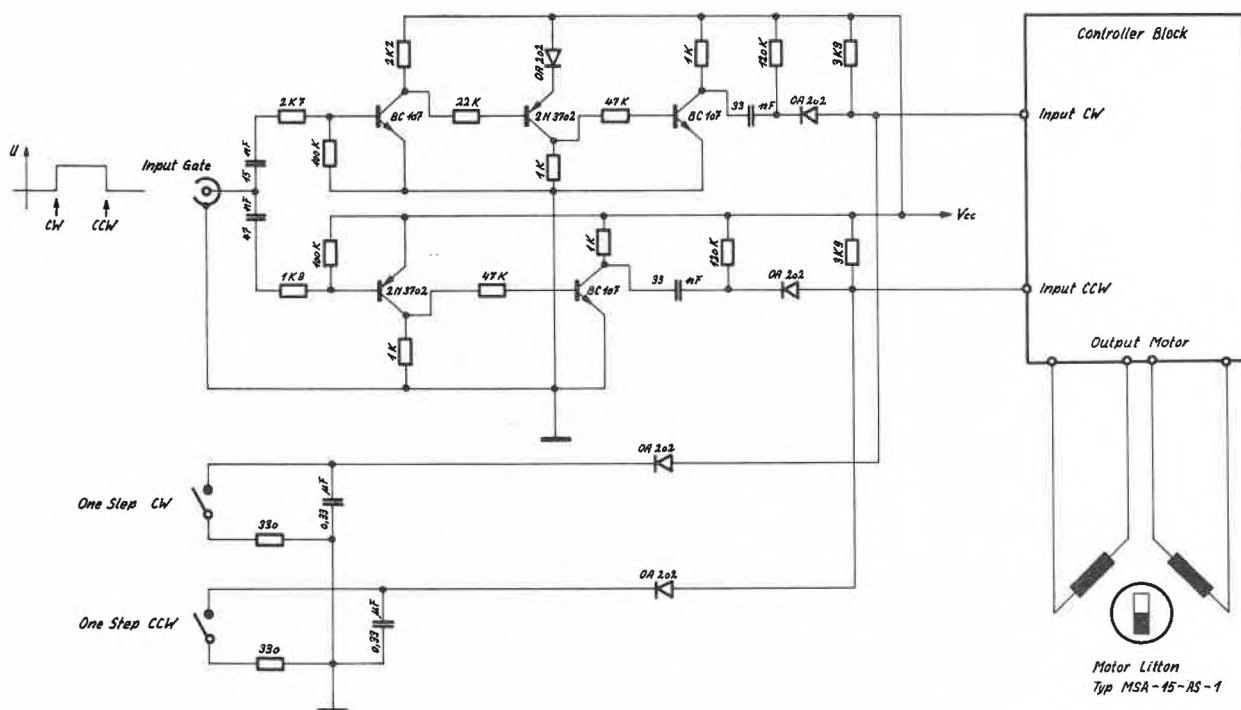


Fig. 6. Stepmotor control unit

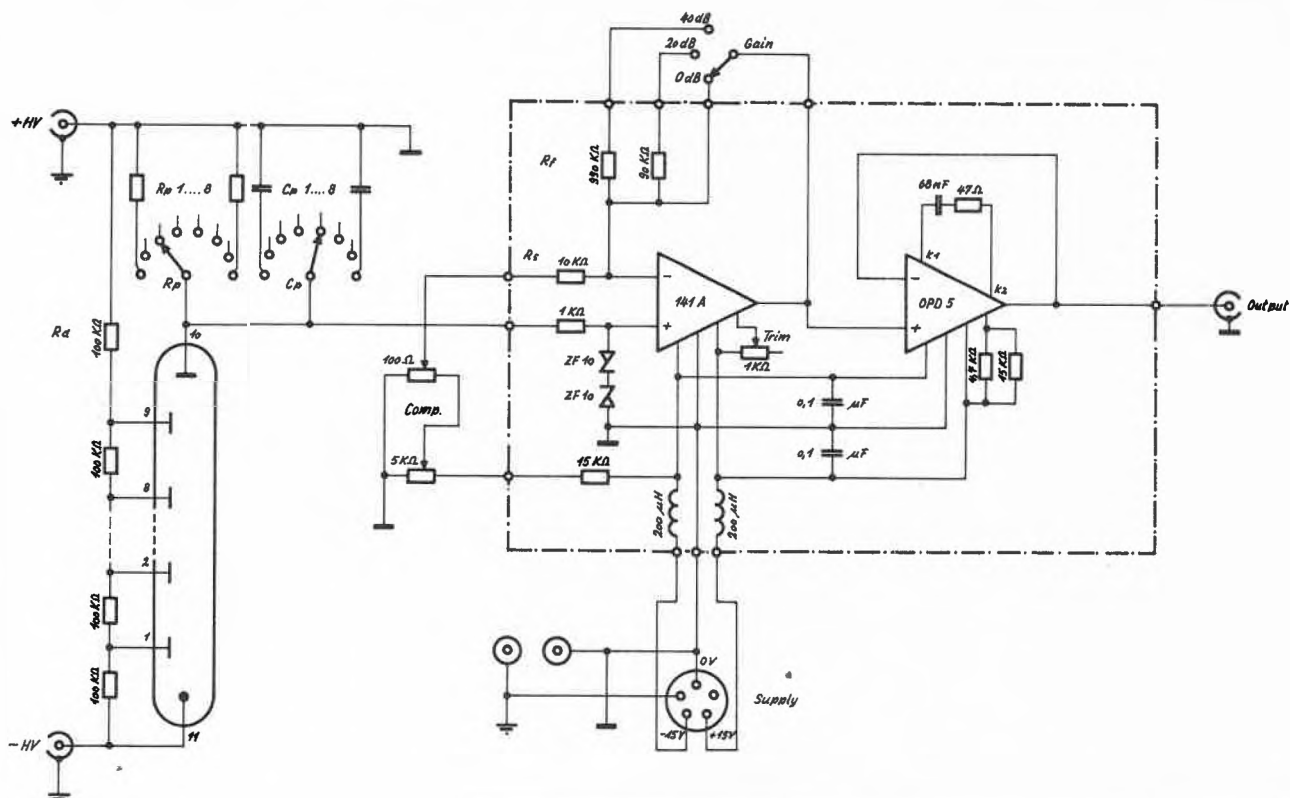


Fig. 7. Photomultiplier unit

Switch position	1	2	3	4	5	6	7	8
R_p (M Ω) 1%	0	1	2.2	4.7	10	22	47	100
C_p (nF) 10%	0.02	1	4.7	10	47	100	470	1000

The circuit consists of two operational amplifier units. The first of these* has a high input impedance and serves as a buffer amplifier. Its input is protected by ZENER diodes and the photomultiplier dark current can be compensated. The device is dc-coupled and the gain can be varied by 0, 20, and 40 dB. The second operational amplifier** is used to give power gain and low output impedance.

Results

The phosphorescence decay curve of a 2×10^{-4} mol dm $^{-3}$ solution of adenine (puriss., Fluka AG, Buchs SG) in an ethylene glycol/H $_2$ O/0.1-n HCl glass of pH = 2 was measured at 77 K. The sample was degassed by multiple freezing-pumping-thawing cycles in high vacuum. It was sealed off in a 1 mm 2 cylindrical quartz tube which was inserted in a home-built metallic DEWAR container filled with liquid nitrogen. Cooling of the sample occurs through heat conduction; no part of the optical light beam passes through liquid nitrogen.

The decay curves using the signal averaging technique are shown in Fig. 8 for 1, 8, and 64 sweeps. The times τ_W and τ_M were both 20 s. After 8 and 64 sweeps the theoretical improvements in signal to noise ratio of $\sqrt{8} = 2.8$

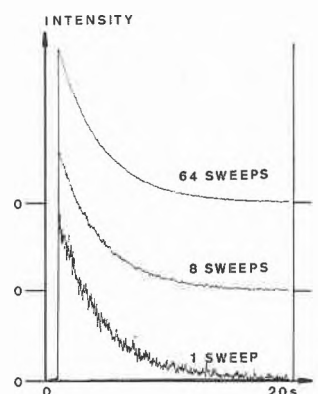


Fig. 8. Phosphorescence decay curves of adenine at 77 K (sweep duration: 20 s)

and $\sqrt{64} = 8$ respectively were observed. By subtracting the base line from the original data and taking the logarithm (operations which can be performed by Fabri-Tek hardware) the curve of Fig. 9 was obtained. This immediately shows that the decay followed a first-order law over 3 lifetimes. The phosphorescence decay time $\tau = 3.5$ s is in good agreement with other published values¹¹.

* 141 A Analog Devices, Inc., Cambridge (Mass.) 02142.

** OPD 5, Philips AG, Eindhoven (Holland).

¹¹ J.W. LONGWORTH, R.O. RABN, and R.G. SHULMAN, *J. Chem. Physics* 45 (1966) 2936.

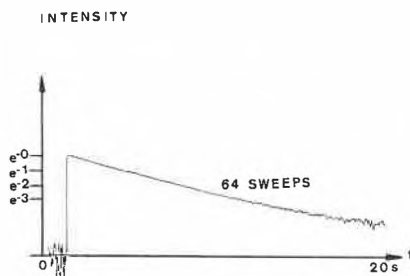


Fig. 9. Phosphorescence decay curve of adenine at 77 K. Logarithmic display (sweep duration: 20 s)

Acknowledgements

We want to thank Prof. Dr. Hs. H. GÜNTARD for his generous support, and Mr. LAMBILLOTTE and Mr. BOSS for the careful construction of the equipment. Financial support from Sandoz AG, Basel, and a postdoctoral fellowship of the Deutsche Forschungsgemeinschaft to one of us, U.T.K., is gratefully acknowledged.

URSULA T. KREIBICH, WALTER A. KUMMER,
and URS P. WILD

Physical Chemistry Laboratory, Swiss Federal Institute of Technology
CH-8006 Zürich (Switzerland)

Synthese eines Dekapeptids mit der biologischen Aktivität des Schweine-LH-Releasing-Faktors

Summary

A synthesis of a decapeptide with the biological activity of the LH releasing factor is described. By coupling N- and side chain protected amino acids to the glycine resin the peptide resin with the desired amino acid sequence is built up. By cleavage with DMF/NH₃ the following protected peptide is obtained:

Boc-Pyrogly-His (DNP)-Trp-Ser (Bzl)-Tyr (Bzl)-Gly-Leu-Arg-(NO₂)-Pro-Gly-NH₂

After treatment with CH₂Cl₂/TFA, 2-mercaptoethanol and hydrogenation the product is purified on a Sephadex G 25 column. The LH releasing activity is compared with an extract of the *eminentia mediana*.

Im Zusammenhang mit der Aufklärung von Wirkungsmechanismen biologisch aktiver Peptide und systematischen Untersuchungen zur Verbesserung von Peptidsynthesen¹⁻³ möchten wir hier über die Darstellung eines Peptids mit der biologischen Aktivität des kürzlich aufgeklärten Releasing-Faktors⁴⁻⁶ des luteinisierenden Hormons und follikelstimulierenden Hormons berichten, dessen Wirkungen wir in Zusammenarbeit mit den Tübinger Kliniken⁷ untersuchen.

Zur Peptidsynthese werden die folgenden Boc-L-Aminosäuren hergestellt^{2,8}: Boc-Gly (Schmp. 93–94°C, Lit. 85–89°C), Boc-Pro (Schmp. 133–134°C, [α]_D²⁰ – 64° [AcOH]; Lit. 136–137°C, – 60°), Boc-Nitro-Arg (Schmp. 121–123°C, [α]_D²⁰ – 5° [DMF]; Lit. 115–116°C, – 5,9°), Boc-Leu (Schmp. 82–85°C, [α]_D²⁰ – 27,5° [AcOH]; Lit. 74–80°C, – 24°), Boc-O-Benzyl-Tyr (Schmp. 108–110°C, [α]_D²⁰ 11° [AcOH]; Lit. 109–110°C, [α]₅₇₈¹⁸⁻²⁵ 5,5°), Boc-O-Benzyl-Ser (Schmp. 55–58°C, [α]_D²⁰ 18,8° [Äthanol]; Lit.⁹ 56–58°C, 19,8°), Boc-Trp (Schmp. 134–136°C, [α]_D²⁰ – 21° [AcOH]; Lit. 136,5 bis 140,5°C, – 18,2°), Boc-Glu (Schmp. 110–112°C, [α]_D²⁰ – 15° [AcOH]; Lit. 110–112°, [α]₅₇₈²⁰ – 15,2°).

Boc-2,4-Dinitrophenyl-His (Schmp. 93°C, [α]_D²⁰ + 52,7° [Essigester]; Lit.¹⁰ 94°C, + 55,3°) wird aus His über His-OMe · 2HCl, His-OMe, Boc-His-OMe, Boc-His dargestellt.

Boc-Pyro-Glu (Schmp. 115–116°C, [α]_D²⁰ – 35° [AcOH]; Lit.¹¹ 115–116°C, – 35,3°) wird aus Glu über Boc-Glu,

Boc-Glu-O, Boc-Pyro-Glu · DCHA dargestellt.

Zur Peptidsynthese wird Boc-Gly mit chlormethyliertem Harz in absolutem Äthanol und Triäthylamin 24 Stunden lang bei 95° verestert. Das Glycinharz hat eine Beladung von 0,35 m Mol Gly/g Harz.

Nach Waschen mit CH₂Cl₂, Abspalten der Boc-Gruppe mit TFA/CH₂Cl₂ (1:1), Waschen mit CH₂Cl₂ (2 ×), C₂H₅OH (1 ×), CH₂Cl₂ (2 ×), Neutralisieren mit CH₂Cl₂/Triäthylamin (1:2), Waschen mit CH₂Cl₂ (1 ×), C₂H₅OH (2 ×) und CH₂Cl₂ (3 ×) werden die oben unterstrichenen Boc-Aminosäuren in der Reihenfolge des Peptides in 50prozentigem Überschuß mit DCC in CH₂Cl₂ an das wachsende Peptid gekuppelt. Die Kupplungsreaktion wird zweimal durchgeführt. Pro geschützte Aminosäure wird die hier skizzierte Reaktion jeweils wiederholt. Die Waschungen und Kupplungen der tryptophanhaltigen Peptidharze werden in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt; die Boc-Gruppe wird von denselben unter Stickstoff bei + 10°C entfernt.

¹ W. VOELTER, J. D. YOUNG, M. SHIMIZU, C. Y. LEUNG und E. BENJAMINI, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* 352 (1971) 6.

² W. VOELTER, K. ZECH und G. JUNG, *Tetrahedron* [London] 28 (1972) 2649.

³ J. D. YOUNG, W. VOELTER, M. SHIMIZU, C. Y. LEUNG, W. J. PETERSON und E. BENJAMINI, *Peptides*, im Druck.

⁴ A. V. SCHALLY, A. J. KASTIN und A. ARIMURA, *Fertility & Sterility* 22 (1971) 703.

⁵ P. RIVAILLE, A. ROBINSON, M. KAMEN und G. MILHAUD, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 2772.

⁶ R. GEIGER, W. KÖNIG, H. WISSMANN, K. GEISEN und F. ENZMANN, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 45 (1971) 767.

⁷ E. GUPTA, K. ZECH und W. VOELTER, in Bearbeitung.

⁸ E. SCHNABEL, *Liebigs Ann. Chem.* 702 (1967) 188.

⁹ V. J. HRUBY und K. W. EHLE, *J. Org. Chem.* 35 (1970) 1690.

¹⁰ F. CHILLEMI und R. B. MERRIFIELD, *Biochemistry* 8 (1969) 4344.

¹¹ E. SCHRÖDER und E. KIEGER, *Liebigs Ann. Chem.* 673 (1964) 196.

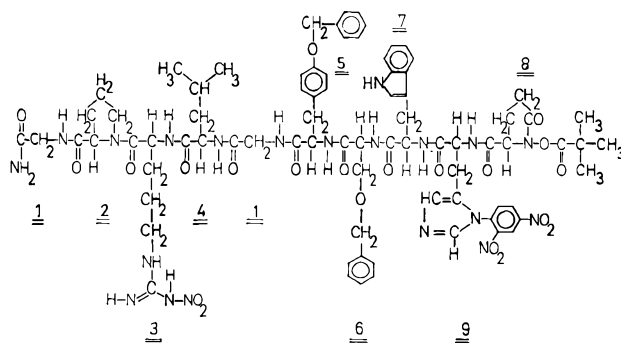


Abb. 1. Struktur des vom Harz durch Ammonolyse gespaltenen Dekapeptids 10

Das Dekapeptid 10 wird durch Ammonolyse¹² vom Harz getrennt und die terminale Boc-Gruppe mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TFA}$ (1 : 1) in Gegenwart von 10% Thioglykolsäure abgespalten. Der 2,4-Dinitrophenylrest wird mit 2-Mercaptoäthanol bei pH 8 vom Histidin entfernt. Zum Abspalten der restlichen Schutzgruppen wird anschließend in Methanol/Eisessig/Wasser mit Pd/H_2 hydriert. Aus Dimethylformamid-Äthanol wird mit Äther-Petroläther gefällt und das Produkt über eine Sephadex G-25-Superfine-Säule gereinigt.

Die LH-Freisetzung aus der Hypophyse wird *in vitro* nach 1 bis 3 Stunden geprüft. LH wird radioimmunologisch bestimmt (Standard-NIAMD-Rat-LH-1). Das Dekapeptid führt ebenso wie der Extrakt aus der *eminentia mediana* zu einer erheblichen Sekretion von LH. Demgegenüber ist ein Extrakt aus dem Cortex unwirksam.

Alle Drehwerte sind mit einem Digitalpolarimeter OLD-5 der Firma Zeiß, Oberkochen, bestimmt. Die $[\alpha]_D$ -Werte sind durch Extrapolieren errechnet.

Abkürzungen: AcOH = Essigsäure, Arg (3) = Arginin, Boc = *t*-Butyl-oxycarbonyl, DCHA = Dicyclohexylamin, DCC = Dicyclohexylcarbodiimid, DMF = Dimethylformamid, Glu (8) = Glutaminsäure, Gly (1) = Glycin, His (9) = Histidin, Leu (4) = Leucin, LH = luteinisierendes Hormon, Pro (2) = Prolin, Ser (6) = Serin, Trp (7) = Tryptophan, Tyr (5) = Tyrosin.

Wir danken der Firma Zeiß für die Möglichkeit zur Messung von Drehwerten.

WOLFGANG VOELTER und KARL ZECH *

* Univ.-Doz. Dr. W. VOELTER und Dipl. Chem. K. ZECH, Chemisches Institut der Universität, 74 Tübingen, Wilhelmstraße 33.

¹² E. BAYER, E. BREITMAIER, G. JUNG und W. PARR, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* 352 (1971) 759.

Vortragsreferate

Chemische Gesellschaft Zürich

26. Januar 1972

A. RASSAT (Commissariat à l'Energie Atomique, Centre d'Etudes des Nucléaires, Grenoble), *Nitroxide as Paramagnetic Probe*

Nitroxide radicals in solution give informations on their surrounding (reactivity and polarity).

Polarity measurements can be made in water and in salted water¹. In crystal, spectra are dependent on the anisotropy of g and of hyperfine splitting a^2 . These anisotropies are at the origin of information on the isotropic or anisotropic motion in viscous solution³.

These is the foundation of the "spin label" method⁴. We have applied this technique to the study of the association of a steroid like nitroxide with bovine serum albumine⁵. Examples are also given of the use of biradical spin label⁶.

Summarized by the Author

¹ R. BRIÈRE, A. RASSAT, P. REY et B. TCHOUBAR, *J. Chim. Physique* 1966, 1575.

² Thèse de H. LEMAIRE, Grenoble 1966, Rapport CEA n° 81 (1967).

³ R. LENK, J. G. THÉOBALD, J. UEBERSFELD, *C.R. Acad. Sci. (Paris)* 261 (1965) 4071.

⁴ C. L. HAMILTON et H. M. MCCONNELL, in A. RICH et N. DAVIDSON, *Structural Chemistry and Molecular Biology*, Freeman, San Francisco 1968.

⁵ E. CHAMBAZ, G. DEFAYE, A. HADJIAN, P. MARTIN, A. RASSAT et R. RAMASSEUL, *C.R. Acad. Sci. (Paris)* 273 (1971) 1151. E. CHAMBAZ, G. DEFAYE, A. HADJIAN, P. MARTIN, A. RASSAT et R. RAMASSEUL, *FEBS Letters* 19 (1971) 1.

⁶ J. MICHON et A. RASSAT, to be published.

Berner Chemische Gesellschaft

14. April 1972

Prof. Dr. W. LUCK (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg), *Spektroskopische Beiträge zur Struktur des Wassers*

Die Eigenschaften unpolarer bzw. schwachpolarer Flüssigkeiten kann man näherungsweise durch ein einfaches Fehlstellenmodell infolge von Löchern beschreiben¹.

Die starke Winkelabhängigkeit der Wasserstoffbrückenenergie gibt im Falle von Flüssigkeiten, mit Wasserstoffbrücken und demgegenüber relativ schwachen Anteil an unpolaren zwischenmolekularen Kräften, zusätzlich eine Orientierungsabhängigkeit der zwischenmolekularen Wechselwirkungen².

Eigenschaften derartiger Flüssigkeiten lassen sich daher durch ein Orientierungsfehlstellenmodell beschreiben.

Der Anteil O_F derartiger Orientierungsfehlstellen kann quantitativ durch die Intensität der freien nicht-H-brückengebundener OH-Banden im nahen IR bestimmt werden³.

Derartige Messungen wurden bis in überkritische Bereiche am H_2O und CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ durchgeführt^{4,5}. Die anomalen Eigenschaften des Wassers bei Sättigungsbedingungen lassen sich nun überraschend gut mit einem Zweizustandsmodell [Orientierungsfehlstellenanteil O_F und geordnete Bereiche

¹ W. DITTER und W. LUCK, *Tetrahedron* 27 (1971) 201.

² W. LUCK, *Naturwiss.* 52 (1965) 25 und 54 (1967) 601.

³ W. LUCK und W. DITTER, *J. Mol. Structure* 1 (1967/68) 261.

⁴ W. LUCK, *Ber. dtsh. Bunsenges.* 69 (1965) 626.

⁵ W. LUCK und W. DITTER, *Ber. dtsh. Bunsenges.* 72 (1968) 365.

$(1 - O_F)$] quantitativ ohne Anpassung irgendwelcher Konstanten bis zum kritischen Punkt beschreiben⁶.

Es ist:

$$C = C_{\text{vap}} + \frac{\partial O_F}{\partial T} \Delta U_H + 2(1 - O_F) R. \quad (1)$$

C : Molwärme

ΔU_H : H-Brückenenergie

C_{vap} : Molwärme des idealen Wasserdampfes

R : Gaskonstante

$$L_i - W_{\text{real}} = (1 - O_F) \Delta U_S + O_F W - 2(1 - O_F) RT. \quad (2)$$

L_i : innere Verdampfungswärme

$\Delta U_S = \Delta U_H + W$: Sublimationsenergie

W_{real} : Van-der-Waals-Energie des Sättigungsdampfes

W : Dispersionskräfte im flüssigen H_2O

$$U_\sigma = [(1 - O_F) + O_F W]_{\text{in}} - [(1 - O_F) + O_F W]_{\text{surf}}. \quad (3)$$

U_σ : molare Oberflächenenergie

in : innerhalb der Flüssigkeit

surf : an der Oberfläche

Formeln 1 bis 3 stimmen mit den unter Sättigungsbedingungen gemessenen Eigenschaften C , L_i und U_σ des Wassers gut überein.

Wenn man eine lineare Temperaturabhängigkeit für die partiellen Molvolumina der geordneten Bereiche V_h und der gestörten Bereiche V_F annimmt, für den Ausdehnungskoeffizienten von V_h eisähnliche Werte annimmt und den Ausdehnungskoeffizienten von V_F anpaßt, kann man auch die anomale Dichte des Wassers einschließlich des Dichtemaximum quantitativ darstellen durch:

$$\frac{1}{\rho} = (1 - O_F) V_h + O_F V_F. \quad (4)$$

Formel (1) deutet auch das Molwärmeminimum bei 36°C. Die anomal hohe Oberflächenspannung σ ist hauptsächlich durch den Bezug auf Energie zur Vergrößerung 1 cm² bedingt. Wegen der Kleinheit der Wassermoleküle sind in diesem Fall besonders viele Moleküle pro cm². Bei Strukturdiskussionen muß die molare Oberflächenspannung

$$\sigma_M = \sigma V^{2/3} N_L^{1/3} \quad (5)$$

mit V = Molvolumen und N_L = Loschmidt-Zahl diskutiert werden.

Diese ist für Wasser noch anomal hoch, aber nicht mehr so sehr. Auch für Mischungen sollte (5) diskutiert werden. Dann ist erkennbar, daß Seifenmoleküle kein kleineres σ_M und damit nicht kleinere zwischenmolekulare Kräfte haben, usw.

$$U_\sigma = \sigma_M - T \frac{\partial \sigma_M}{\partial T} = \frac{(Z - X)}{2} \frac{3}{2} RT_k \quad (6)$$

gilt für unpolare Stoffe. Bei H-Brücken-Bildern ist $U = f(T)$ anomal. Auch diese Anomalität kann aus dem spektroskopisch bestimmten Orientierungsfehlstellenanteilen O_F quantitativ gedeutet werden.

Bei Alkoholen ändern sich die H-Brücken bei tiefen Temperaturen wenig mit T . Entsprechend verhält sich bei tiefen Temperaturen U_σ der Alkohole wie bei unpolaren Stoffen. Durch Messungen von σ bei tiefen Temperaturen konnte diese Voraussage der Theorie vollauf bestätigt werden⁷.

Die durchgeführten Bestimmungen von O_F können zwanglos die anomalen Eigenschaften des Wassers und der Alkohole deuten, sie sind aber im Widerspruch zu den meisten Theorien des Wassers. Diese Theorien nehmen zu hohe Anteile an freien OH-Gruppen an. Dies ist schon energetisch nicht haltbar. Diese Diskrepanz zu den Theorien ist dadurch zu verstehen, daß alle

Theorien über das Wasser eine Reihe von Konstanten anpassen (bis zu 5).

Sie besagen daher eigentlich nur etwas darüber, wie viele Konstanten zur Beschreibung mit der betreffenden Theorie notwendig sind. Derartige Theorien sprechen auch gerne von Anteilen von freien Wassermolekülen, die also beide OH-Gruppen ohne H-Brücken-Bindung enthalten. Derartige freie Moleküle werden spektroskopisch in merklichen Anteilen nicht gefunden, sie sind auch bei Diskussion des Dampfdruckes sehr unwahrscheinlich. Man sollte daher nur von nicht-H-Brücken-gebundenen OH-Gruppen sprechen und nicht von freien (Monomeren) Molekülen.

Die Winkelabhängigkeit der Brückenbindung² gibt quantitative Hinweise über kooperative Mechanismen im flüssigen Wasser und im Eis (Abhängigkeit der Fehlstellenenergie vom Ordnungsgrad). Hieraus wäre eine Anhäufung der Fehlstellen und keine statistische Verteilung zu erwarten. Von diesem Standpunkt kommt man zum Clustermodell des Wassers. Hierüber gibt es keine direkten spektroskopischen Hinweise. Akzeptiert man jedoch das Clustermodell und übernimmt aus den Raman-Messungen von WALRAVEN die C_{2v} -Symmetrie der Assoziate, so kann man aus O_F auch die Clustergröße eines idealisierten Clustermodells des Wassers berechnen. Hieraus ergeben sich bei 0° etwa Clustergrößen von 500 Molekülen, bei 100°C noch von 40 Molekülen.

Messungen an Elektrolytlösungen

Bei Messungen an wäßrigen Elektrolytlösungen zeigte sich, daß deren IR-Spektren sich vom reinen Wasser so ändern, als ob die Temperatur vom reinen Wasser geändert würde⁸. Aus dieser Beobachtung kann man die von BERNAL und FOWLER qualitativ diskutierte Strukturtemperatur T_{St} quantitativ bestimmen. T_{St} ist die Temperatur, bei der reines Wasser das gleiche IR-Spektrum hat wie die untersuchte Lösung. Spektrenänderungen können erst ab etwa 0,1-molaren Lösungen quantitativ ausgewertet werden. Bestimmt man T_{St} für verschiedene Ionen, so erhält man eine Salzreihe, die vollkommen der Hofmeisterschen bzw. der lyotropen Ionenreihe entspricht. Letztere ist damit auf Änderungen der Wasserstruktur zurückgeführt.

Es gibt Salze, deren $T_{St} > T_{\text{Lösung}}$ als die Lösungstemperatur, d.h. sie erniedrigen die H-Brücken-Zahl im Wasser. Derartige Salze haben meist große Anionen (Störung der Struktur).

In diesem Fall wird das Wasser also hydrophiler; entsprechend wirken derartige Ionen in einigen Fällen auf organische Moleküle einsalzend (z.B. äthergruppenhaltige Moleküle). Andererseits beobachtet man an einigen Salzen ein $T_{St} < T_{\text{Lösung}}$. In diesem Fall ist der Anteil an H-Brücken höher, das Wasser ist entsprechend hydrophober geworden; derartige Salze wirken aussalzend auf organische Moleküle oder Gase. An Säuren oder Laugen wird eine starke Verschmierung der Wasser-IR-Banden beobachtet^{2,9}. Dies deutet auf eine Verkürzung der Lebensdauer der H-Brücken hin. In diesen Fällen muß also mit einem schnellen Platzwechsel der Protonen bzw. der «Unterschußprotonen» gerechnet werden.

Im Falle von wäßrigen Lösungen hydrophiler organischer Moleküle können direkte Hinweise auf organische Hydrate gefunden werden⁹. Dies steht mit der Erfahrung im Einklang, daß z.B. bei Polyamiden erst mit Wasser gesättigtes Material eine Diffusion von hydrophilen Farbstoffen zeigt¹⁰.

Die Vielfalt der wäßrigen Lösungen ist durch das Wechselspiel folgender Parameter bestimmt: Zahl der H-Brücken (ihre Energie und ihre Orientierung), Platzwechsel der Protonen und besondere Strukturen (Hydrate, gashydratähnliche hydrophobe Hohlräume im Wasser).

Autoreferat

⁶ W. LUCK, *Disc. Faraday Soc.* 43 (1967) 115.

⁷ W. LUCK, in Vorbereitung.

⁸ W. LUCK, *Ber. dtsh. Bunsenges.* 69 (1965) 69.

⁹ W. LUCK, *Fortschr. chem. Forsch.* 4 (1964) 653.

¹⁰ W. LUCK, *Ber. dtsh. Bunsenges.* 69 (1965) 255.

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Frühjahrsversammlung in Zürich am 21./22. April 1972

Schweizer Anorganikertagung 1972 – SAT 72

CH. K. MÖLLER (Kemisk Institut, Odense University, Denmark), *Problems in Solid State Spectroscopy* (als Kurze Mitteilung auf Seite 299 veröffentlicht).

W. M. MEIER (Institut für Kristallographie und Petrographie der ETH Zürich), *Probleme der Synthese und der Strukturen zeolithischer Molekularsiebe*

Zeolithe basieren auf Gerüststrukturen mit Käfigen und Kanälen, in denen Stofftransport und chemische Reaktionen in bemerkenswertem Maße möglich sind. Wesentliche Bestandteile dieser Gerüste sind die tetraedrischen T-Atome (normalerweise Si und Al), die allseitig über O-Brücken miteinander verbunden sind. Die verhältnismäßig stabilen Alumosilikatgerüste enthalten neben austauschbaren Kationen im Normalzustand auch beträchtliche Mengen Wasser. Das Porenvolumen entwässerter (d.h. «aktivierter») Zeolithe kann 50% des Kristallvolumens erreichen.

Die technische Bedeutung zeolithischer Molekularsiebe beschränkt sich keineswegs auf ihre Anwendung als Sorbentien. Besonders im Bereich der Petrochemie spielen Zeolithe heute eine bedeutende Rolle als Reaktionsmedien und Katalysatoren, wobei oft auch die Molekularsiebwirkung (*shape selectivity*) ausgenutzt wird.

Die nachstehenden Ausführungen beleuchten einige Aspekte der Zeolithforschung aus dem Arbeitsgebiet des Verfassers.

Die stark alkalischen Reaktionssysteme, welche zur Synthese bzw. Kristallisation von Zeolithen dienen, weisen mindestens vier Komponenten auf (Wasser, starke Base, geeignete Al- und Si-Verbindungen). Die chemische Natur dieser komplizierten Gelsysteme ist noch weitgehend ungeklärt. Zeolithe kristallisieren als *metastabile* Phasen aus diesen Systemen (typischerweise bei 80 bis 250°C). Durch systematische Untersuchungen am $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ -System¹ bei 100°C konnten wir im Zeitraum von wenigen Stunden bis 14 Tagen eine Reihe von typischen *Phasenfolgen* feststellen, wobei nie Umkehr auftritt. Konzentrationsbereiche mit gleicher Phasenfolge lassen sich dabei im Gegensatz zu den sogenannten Bildungsgebieten reproduzierbar angeben.

Interessante Möglichkeiten eröffnen Systeme mit *organischen* Kationen (vor allem Alkylammoniumionen), da der erhöhte Platzbedarf des Kations ein höheres Si/Al-Verhältnis des Gerüsts bedingt, was sich in der Regel günstig auf die Stabilität des Zeolithgerüsts auswirkt. Dazu kommt die Möglichkeit einer Template-Wirkung des organischen Kations bei der Bildung bestimmter Käfige. Die Template-Hypothese wird u.a. gestützt durch Strukturanalysen von Tetramethylammonium-Zeolithen², welche zeigen, daß die Methylgruppen des TMA-Ions im Zeolith nach den O-Atomen des Gerüsts ausgerichtet sind, wobei auffallend kurze Methyl-Sauerstoff-Abstände beobachtet werden (C-H...O-Brücken?). Die Zahl der bei Zeolithsynthesen verwendbaren, größeren Kationen wird aber eingeschränkt durch ihre meist geringe Stabilität bei den Synthesebedingungen; besonders störend kann sich dabei der Hofmannsche Abbau auswirken. Interessante Ergebnisse zeitigten Versuche mit der bemerkenswert stabilen Bispyrrolidiniumbase



neben Na^+ . Dabei wurde ein neuer Zeolith, LOSOD, erhalten³. Bemerkenswerterweise werden in diesem Falle nur Na -Ionen

¹ H. BORER und W. M. MEIER, *Adv. Chem. Ser.* 101 (1971) 122.

² C. BAERLOCHER und W. M. MEIER, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 1853, 53 (1970) 1285.

in die Kristalle eingebaut, und die Kristallisation schreitet so lange fort, bis das Natrium in der Mutterlauge praktisch aufgebraucht ist. Die BP-Base dient dabei zur Aufrechterhaltung der Alkalinität. Verschiedene Beobachtungen lassen zudem annehmen, daß das Silikatgerüst von LOSOD durch Vernetzung cancrinitartiger Schichten gebildet wird, wobei im Initialstadium eine gewisse Template-Wirkung des auffallend gut in den gebildeten Käfig passenden BP-Ions durchaus denkbar ist.

Zeolithstrukturen sind u.a. als Folge der in der Regel geordneten Si/Al-Verteilung meist ausgesprochen pseudosymmetrisch. Die (röntgenographisch) beobachtete hohe Symmetrie führt dann selbst bei sorgfältiger Analyse mit modernen Methoden zu *symmetrisierten* Strukturen mit meist beschränktem Aussagewert (z.B. mit verfälschten Bindungsabständen oder vorgetäuschter Lagefehlordnung). Die «Entsymmetrisierung» solcher Kristallstrukturen ist ein allgemeines Problem, zu dessen Lösung wir die Methode der Abstandsverfeinerung (DLS) entwickelt haben⁴. Diese Methode dient speziell zur Erkennung symmetriebedingter Restriktionen in komplexen Strukturen und basiert in der einfachsten Version auf einer Optimierung bezüglich gesicherter Bindungslängen.

Die Probleme der Pseudosymmetrie bei der Strukturanalyse lassen sich am Beispiel des bekannten synthetischen Zeoliths NaA gut illustrieren⁵. Dessen symmetrisierte Kristallstruktur ist von verschiedenen Autoren mehrfach verfeinert worden, ohne daß beispielsweise die Si/Al-Ordnung bestimmt werden konnte. Sorgfältige Untersuchungen ergeben Pseudotranslationen, erkennbar an sehr schwachen «Überstrukturreflexen». Die Phasen dieser Reflexe konnten wir aus dem DLS-Modell direkt bestimmen, und auf diese Weise gelang die Verfeinerung der extrem pseudosymmetrischen Struktur. Die entsymmetrisierte Struktur ist bezüglich Si und Al geordnet, und die Verschiebungsvektoren der Gerüstatome gegenüber der symmetrisierten Struktur betragen nur 0,02 bis 0,07 Å, sind also kleiner als die mittleren Temperaturschwingungsamplituden (!). Diese genaue Strukturanalyse ergab ferner, daß die Wassermoleküle in den großen Hohlräumen des Zeoliths pentagonododekaederförmige Käfige bilden, wie sie verschiedentlich auch in den Strukturen von Clathrat-Hydraten auftreten.

Noch problematischer wirkt sich die Pseudosymmetrie bei der eingehenden Analyse der Mordinitstruktur, weil in diesem Falle *keine translatorischen* Pseudosymmetrieoperationen auftreten. Die mit konventionellen Methoden bestimmte, symmetrisierte Struktur läßt wesentliche chemische Fragen (z.B. Ladungsverteilung im Zeolithgerüst) unbeantwortet. DLS liefert zwar ein mit den vorliegenden Resultaten verträgliches und chemisch interessantes Modell, dessen röntgenographische Überprüfung aber ungewohnte Anforderungen in bezug auf die Meßgenauigkeit stellt.

Nicht minder typisch sind die Verhältnisse bei Analcim, dessen Struktur zu den «alten» Problemen der Silikatforschung gehört. Die jüngsten mit DLS erzielten Resultate lassen erwarten, daß die scheinbar kubische Symmetrie durch eine submikroskopische Domänenstruktur vorgetäuscht wird, wobei die einzelnen Domänen parallel ausgerichtete Si-Viererringe als Baueinheiten enthalten.

Autoreferat

³ W. SIEBER, Diss. ETH Zürich (1972); Publikation in Vorbereitung.

⁴ W. M. MEIER und H. VILLIGER, *Z. Kristallogr.* 129 (1969) 411.

⁵ V. GRAMLICH und W. M. MEIER, *Z. Kristallogr.* 133 (1971) 134.

P. W. SCHINDLER (Institut für anorganische Chemie der Universität Bern), *Chemische Reaktionen an Grenzflächen Oxid-Elektrolytlösung*

Reaktionen an Grenzflächen Oxid-Wasser spielen im Bereich der Chemie eine beachtliche Rolle. Chemische Situationen, in denen eine Grenzfläche Oxid-Wasser als Dominante auftritt, lassen sich durch Stichworte wie Auflösungreaktionen, geochemische Verwitterung, inverse Verwitterung, Chromatogra-

phie, Ionenaustausch, ionenspezifische Glaselektroden usw. präsentieren. Es läßt sich zeigen, daß das chemische Verhalten solcher Grenzflächen wesentlich mit der Anwesenheit von grenzflächenständigen OH-Gruppen verknüpft ist. Solche OH-Gruppen sind in der Regel Ampholyte, die durch Säure- bzw. Basenkonstanten charakterisiert werden können. Bei der Beurteilung der aktuellen Azidität (Basizität) muß zusätzlich zum pK_a (pK_b)-Wert auch das Grenzflächenpotential einbezogen werden. Die Adsorption von Kationen läßt sich als Komplexbildung mit deprotonierten OH-Gruppen verstehen, wobei das adsorbierte Metallion entsprechend den stereochemischen Gegebenheiten mit einer oder mehreren Gruppen reagieren kann. Vergleicht man das Verhalten von grenzflächenständigen Silanolgruppen (an Silicagel) gegenüber H^+ , Ca^{2+} und Fe^{3+} mit demjenigen von Orthokieselsäure H_4SiO_4 , so zeigt sich zwischen den entsprechenden Gleichgewichtskonstanten eine deutliche Korrelation; zusätzlich ergibt sich aber auch ein Hinweis darauf, daß das komplexchemische Verhalten von grenzflächenständigen OH-Gruppen wesentlich durch die feste Unterlage beeinflusst wird. Autoreferat

J. BJERRUM (Chemistry Department, University of Copenhagen), *Inner- and Outer-Sphere Complex Formation in Solution**

Cations and anions in water-like solvents are solvated with a shell of solvent molecules, and it is therefore of some interest to decide whether an experimentally determined association is due to inner-sphere complex formation with displacement of solvent molecules or to an outersphere association of the solvated ions.

The outer-sphere association is assumed by most authors to be due to the electrostatic forces between the species, and therefore open to calculation. As first shown by NIELS BJERRUM (1926), it is a good approximation to consider two dissolved ions of opposite sign which are closer together than a certain critical distance: $q = z_1 z_2 e^2 / 2DkT^{**}$ to be associated, forming an ion pair (without necessarily touching each other). This theory together with DEBYE-HÜCKEL's theory leads to an expression for the ion pair association constant which depends only on the charge and dimensions of the ions. The dimensions of the ion pairs obtained by means of this theory give some information about the kind of association when compared with the sum of crystal radii of the ions in question. The BJERRUM theory further developed by FUOSS is found valid in many cases, e.g. for highly charged ions in water, and for large quaternary ammonium salts in water-dioxane mixtures.

In the few cases of inert aqua metal ions as e.g. $Cr(H_2O)_6^{3+}$, inner- and outer-sphere association can be studied separately by classical methods. However, during the last decade new progress has been made by EIGEN. The relaxation methods developed by EIGEN and coworkers have made it possible to analyze the problem in more detail also for labile complexes and to determine the association constant for the inner-sphere as well as for the outer-sphere complex.

According to ÅHRLAND the different types of bonding are clearly reflected in the values of ΔH^0 and ΔS^0 for the association reaction. Thus it is characteristic that the electrostatic outer-sphere association always is accompanied by absorption of heat and gain of entropy. On the other hand, in case of

essentially covalent inner-complex formation, the compound formation is found to be strongly exothermic.

For the special case of the metal ions in the first transition group, the absorption spectra can also be used as criteria by which to distinguish between substitution in the first and the second spheres. Thus it is characteristic that the ligand field bands of complexes of these ions situated in the visible and the near infrared are changed only by substitution in the inner-sphere, and therefore can be distinguished from the electron transference bands in the ultraviolet which are influenced also by changes in the outer-sphere.

In the lecture I have tried to maintain the view that outersphere association is mainly an electrostatic phenomenon. It is also because of the electrostatic character of the outer-sphere association that the large association constants between highly charged cations and anions diminish strongly with increasing ionic strength, and in concentrated salt solutions and salt melts have values which are not much higher than what corresponds to the random collision between uncharged molecules. This is one of the reasons why the specific chemical forces involved in inner-sphere complex formation is best studied in a concentrated aqueous solution of a strong electrolyte.

Summarized by the author

F. WOLDBYE (Technical University of Denmark, Lyngby), *Conformations, Configurations and Chiroptical Properties of Coordination Compounds* (kein Manuskript eingegangen).

TH. A. KADEN (Institut für anorganische Chemie der Universität Basel), *Kinetik und Mechanismus der Komplexbildung mit aliphatischen Makrozyklen*

Die Komplexbildungsgeschwindigkeit von Ni^{2+} mit 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (Cyclam) ist viel kleiner als diejenige mit dem analogen offenkettigen Tetraamin TRIEN¹. Mit der Annahme, daß die Reaktion stufenweise vor sich geht, muß zunächst sowohl mit Cyclam wie mit TRIEN ein Zwischenprodukt, in welchem das Metallion mit einem Stickstoffatom des Liganden eine Bindung eingeht, entstehen. Im zweiten Schritt unterscheiden sich dann die beiden Liganden. Für den zyklischen Komplexbildner braucht es bedeutend mehr Energie als für TRIEN, um das zweite Stickstoffatom in die richtige Lage zu bringen, so daß die zweite Bindung entstehen kann. Somit wird für Cyclam, im Gegensatz zu TRIEN, die Herstellung der zweiten koordinativen Bindung geschwindigkeitsbestimmend.

Als Konsequenz der Vorstellung, daß die Energiebarriere der Rotation der Kohlenstoffkette maßgebend an der Geschwindigkeit der Komplexbildung beteiligt ist, darf man erwarten, daß das Einführen von Substituenten am Ring die benötigte Energie für die Rotation durch sterische Wechselwirkung vergrößert, wodurch die Geschwindigkeit verlangsamt wird. Die Untersuchung an meso-5,7,7,12,14,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan (teta) bestätigt diese Erwartung insofern, daß die Komplexbildung sowohl mit Ni^{2+} wie mit Cu^{2+} viel langsamer als mit Cyclam vor sich gehen². Die Reaktion von teta und Cu^{2+} verläuft in zwei Stufen über ein relativ stabiles Zwischenprodukt, in welchem das Cu^{2+} trigonal bipyramidal koordiniert ist. Vier Koordinationsstellen sind durch die vier Stickstoffatome von teta besetzt, die fünfte

* For more details, see J. BJERRUM, *Proceedings of the 3rd Symposium on Coordination Chemistry*, Vol. 2, p. 1-28, Akadémiai Kiado, Budapest 1971.

** z_1 and z_2 are the charges of the ions, e the charge of the electron, D the macroscopic dielectric constant of the solvent, k is BOLZMANN's constant, and T the KELVIN temperature.

¹ TH. KADEN, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 617.

² TH. KADEN, *Chimia* 23 (1969) 193; *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 2307; D. CABBINESS und D. MARGERUM, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 2151.

³ R. BAUER, W. ROBINSON und D. MARGERUM, Privatmitteilung.

durch ein Chloridion, das gleichzeitig noch als Brücke zu einem zweiten Cu^{2+} wirkt³. In Lösung dürfte das Chloridion durch eine Wassermolekel ersetzt sein, da durch Titration mit NaOH aus diesem Komplex ein Proton mit $p_k \sim 6,6$ abgespalten wird, das nur aus einer koordinierten Wassermolekel stammen kann.

Interessant ist die Beobachtung, daß die Umwandlung des Zwischenproduktes in das Endprodukt basenkatalysiert ist. Dies kann man dadurch deuten, daß eine koordinierte Aminogruppe in einem raschen vorgelagerten Gleichgewicht deprotoniert wird, wodurch Inversion am Stickstoff stattfindet und der Ligand sich in die im Endprodukt vorliegende quadratisch planare Anordnung umlagern kann. Der vorgeschlagene Mechanismus wird durch Messungen an 1,4,8,11-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan (4M-Cyclam), für das keine Deprotonierung mehr möglich ist, bekräftigt. Obschon die Kinetik der Komplexbildung in diesem Fall ähnlich wie beim Cyclam verläuft, weichen die Spektren des Ni^{2+} - und Cu^{2+} -Komplexes mit 4M-Cyclam von der typischen Absorption der quadratisch planaren Chromophore dieser Metallionen deutlich ab⁴ und lassen sich nur durch ein fünffach koordiniertes Zentralatom erklären. Beim 4M-Cyclam wird das fünffach koordinierte Zwischenprodukt zum Endprodukt der Reaktion, da keine Inversion am Stickstoff mehr stattfinden kann.

Zusammenfassend können wir folgende Punkte herausgreifen: 1. Die Komplexbildung mit Tetraazacyclotetradecanen ist viel langsamer als diejenige mit offenkettigen Tetraaminen. 2. Substitution am Ring bewirkt eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit, da die Rotation des Liganden erschwert ist. 3. Die Komplexbildungsreaktionen verlaufen über eine fünffach koordinierte Partikel, die im Fall von Cyclam sehr rasch weiterreagiert, im Falle von teta als Zwischenprodukt auftritt und im Falle von 4M-Cyclam das Endprodukt der Reaktion darstellt, da die Weiterreaktion in diesem Fall unterdrückt ist.

Autoreferat

⁴ R. BUXTORF, Dissertation, Basel 1971.

A. MERBACH (Institut de chimie minérale et analytique, Université de Lausanne), *Adduits de composés du niobium et du tantalum (V). Structure, stabilité et comportement cinétique* (kein Manuskript eingegangen).

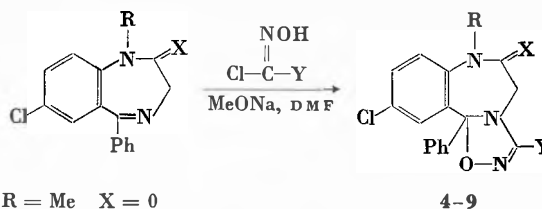
C. E. SCHÄFFER (Universität Kopenhagen), *Symmetry as a Tool for Inorganic Chemistry* (kein Manuskript eingegangen).

Medizinische Chemie

E. J. ARIENS (Universiteit van Nijmegen), *Drug-Design—Possibilities and Limitations* (erscheint in gekürzter Form im Juliheft der *Chimia*).

R. JAUNIN et J. HELLERBACH (F. Hoffmann-La Roche & Cie, Bâle), *Oxadiazolo-1,2,4[4,5-d]benzodiazépines-1,4: synthèse et passage aux oxazolo[3,2-d]benzodiazépines-1,4*

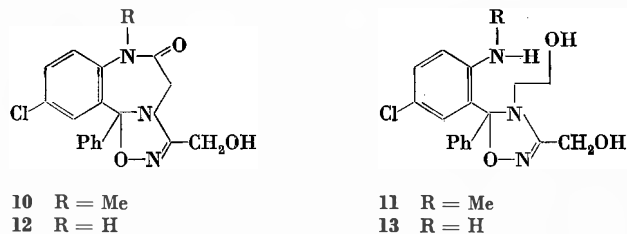
Les composés tricycliques 4-9 peuvent être obtenus par cycloaddition dipolaire-1,3 des oxydes de nitrile appropriés sur la double liaison $\text{C}=\text{N}$ du diazépam (1), du desméthyl-diazépam (2) et du médazépam (3).



- 1 R = Me X = O
2 R = H X = O
3 R = Me X = O

	Y	R	X
4		Me	O
5	Ph	H	O
6		Me	H ₂
7		Me	O
8	COOEt	H	O
9		Me	H ₂

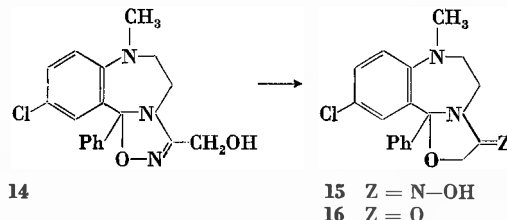
L'action de NaBH_4 sur l'ester 7 donne comme produit principal, suivant les conditions expérimentales, soit le monoalcool 10 (rendement optimal: 78%), soit l'amino-diol 11 (rendement optimal: 64%). La réduction par NaBH_4 des esters 8 et 9 conduit de même aux alcools 12, 13 et 14.



- 10 R = Me
12 R = H

- 11 R = Me
13 R = H

Dissous dans une solution éthanolique d'acide sulfurique à 2% et abandonné 20 h. à température ordinaire, l'alcool 14 se transpose en donnant l'amidoxime 15, laquelle, par chauffage en présence d'acide chlorhydrique et de formaldéhyde, s'hydrolyse en produisant la lactame 16. Les structures de 15 et 16 se déduisent de leurs spectres IR et de RMN; la constitution de l'amidoxime 15 a été confirmée, de plus, par une analyse structurale aux rayons X.



- 14
15 Z = N-OH
16 Z = O

Une transposition analogue a pu être réalisée avec l'alcool 10, ainsi qu'avec certains alcools secondaires et tertiaires dérivant de 14.

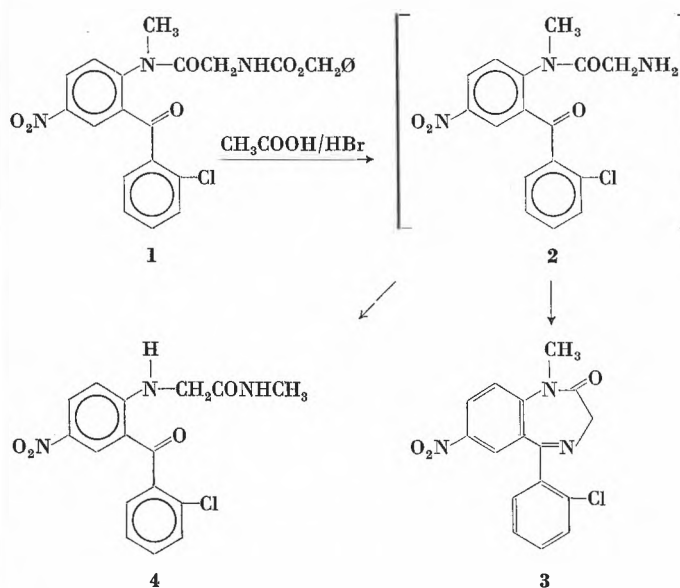
Les oxadiazolo- et les oxazolo-benzodiazépines ainsi préparées ne présentent pas de propriétés psychopharmacologiques comparables à celles du diazépam.

Une publication détaillée paraîtra prochainement dans les *Helv. Chim. Acta*.

Autoreféré

A. SZENTE et J. HELLERBACH (F. Hoffmann-La Roche & Cie AG, Basel), *Beitrag zur Smiles-Umlagerung*

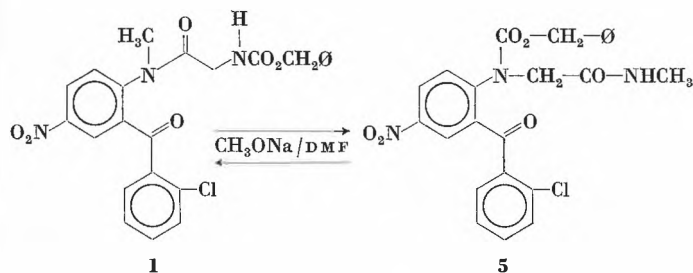
Bei Forschungsaufgaben in der Benzodiazepin-Reihe beobachteten wir eine interessante Umlagerungsreaktion:



2a = Hydrobromid

Beim Versuch, aus dem Hydrobromid (2a) die Base (2) freizusetzen, erhielten wir ein überraschendes Resultat. Neben dem angestrebten Benzodiazepin (3) haben wir das Umlagerungsprodukt (4) isoliert, wobei das prozentuale Verhältnis der beiden Verbindungen (3) und (4) sehr vom pH abhängig ist.

Das N-Carbobenzoxybenzophenon (1) lagert sich in Gegenwart von Natriummethylat um, dabei entsteht das Benzophenon (5), das auch unter den gleichen Bedingungen das N-Carbobenzoxybenzophenon zurückbildet.



Demnach stellt sich ein Gleichgewicht zwischen (1) und (5) ein.

Die Struktur von allen Ausgangs- und Reaktionsprodukten wurde durch eine unabhängige Synthese bewiesen.

Als Resultat unserer Versuche liegen nun folgende Ergebnisse vor:

- Die Annahme, daß eine N,N-Smiles-Umlagerung vorliegt, wurde bewiesen.
- Es wurde gezeigt, daß bei beidseitig acylierten Stickstoffatomen die Smiles-Umlagerung möglich und reversibel ist.
- Nicht nur Aminoacetanilide, sondern auch Aminopropionanilide lassen sich umlagern.
- Zumindest in unserem Fall ist die Umlagerung streng pH-abhängig.

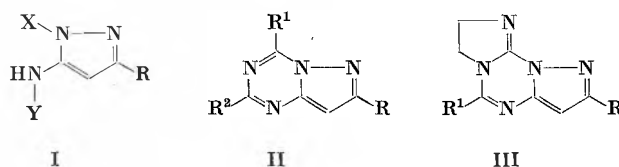
Autoreferat

A. VOGEL (Sandoz AG, Basel), *Synthesen auf dem Gebiet der Pyrazolo[1,5-a]-s-triazine*

Addition von Acetylisocyanat an 5-Amino-3-methylpyrazol und anschließende Hydrolyse liefert I ($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{H}$, $\text{Y} = \text{CONH}_2$). Seine Zyklisierung mittels Orthoessigsäureester führt zu II ($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{OH}$).

Durch Kondensation von Aminoguanidin mit β -Oxonitrilen erhält man 1-Amidino-5-aminopyrazole I ($\text{R} = \text{H}$, CH_3 , C_6H_5 , $\text{X} = \text{C}(\text{NH})_2$, $\text{Y} = \text{H}$). Daraus bilden sich durch Zyklisierung mittels Orthoestern bzw. Phenylisocyaniddichlorid, Oxalester, Phosgen oder Thiophosgen Pyrazolo[1,5-a]-s-triazine II (R = wie oben, $\text{R}^1 = \text{NH}_2$, $\text{R}^2 = \text{H}$, CH_3 , NHC_6H_5 , COOCH_3 , OH , SH). Auf analoge Weise werden Imidazo[1,2-a]-pyrazolo[1,5-c]-s-triazine III ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_6H_5 , $\text{R}^1 = \text{H}$, OH) hergestellt.

Die Funktion R^1 in II läßt sich nach bekannten Verfahren abwandeln ($\text{NH}_2 \rightarrow \text{OH}$, SH , SCH_3 , Cl , NRR').



Eine ausführliche Mitteilung über diese Arbeit wird in den *Helv. Chim. Acta* erscheinen.

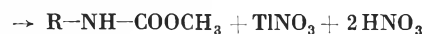
Autoreferat

R. SCARTAZZINI und H. BICKEL (Ciba-Geigy AG, Basel), *Strukturell modifizierte Cephalosporine* (erscheint demnächst in *Helv. Chim. Acta*).

H. PETER, H. RODRIGUEZ und H. BICKEL (Ciba-Geigy AG, Basel), *Eine neuartige Substitutionsreaktion an Cephalosporinderivaten* (erscheint demnächst in *Helv. Chim. Acta*).

F. KIENZLE (F. Hoffmann-La Roche & Cie. AG, Basel), *Eine neue Urethan-Synthese*

Isonitrile werden in methanolischer Lösung von Thallium-(III)Nitrat (TTN) schnell und in hoher Ausbeute zu Urethanen oxidiert.



R = prim., sek., tert. Alkyl, Aryl

Quecksilber(II)Nitrat reagiert vergleichsweise viel schlechter. Die Oxidation mit Quecksilber(II)Nitrat kann jedoch nicht nur in Methanol, sondern auch in anderen niedersiedenden Alkoholen, in denen TTN nicht stabil ist, ausgeführt werden.

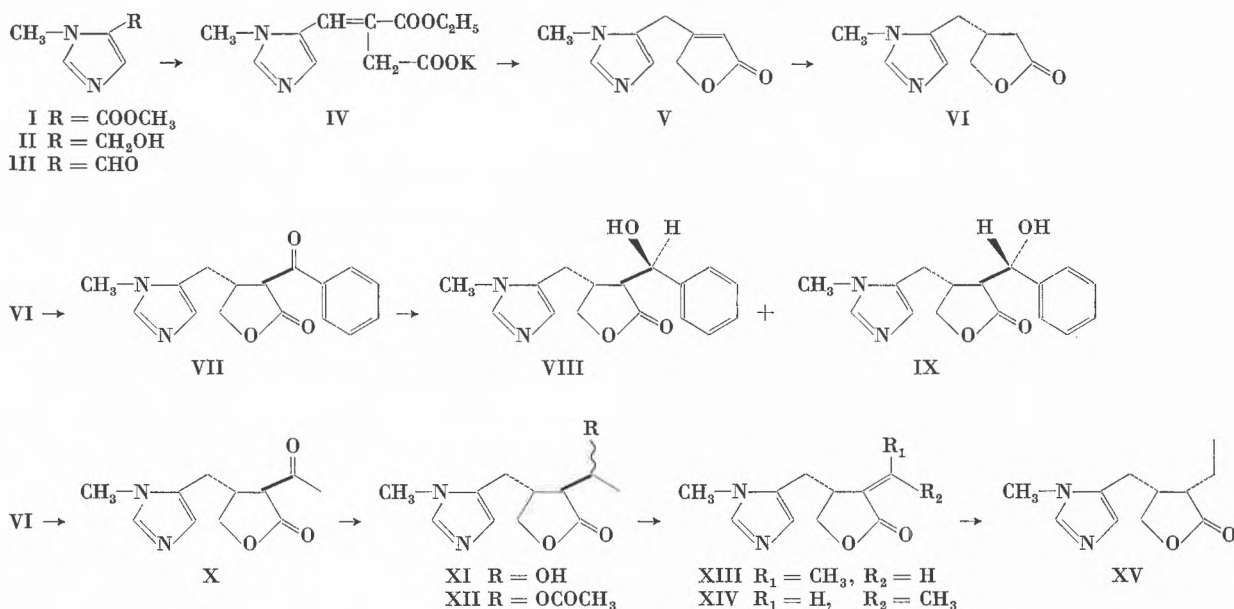
Die Arbeit befindet sich in *Tetrahedron Letters* im Druck.

Autoreferat

R. HUG, H.-J. HANSEN und H. SCHMID (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Neuere Synthesen von Chromenen* (kein Manuskript eingegangen).

H. LINK und K. BERNAUER (F. Hoffmann-La Roche & Cie. AG, Basel), *Synthese von Pilocarpus-Alkaloiden*

Es werden eine ergiebige Synthese für *rac*-Pilosinin (VI *rac*) und die Überführung von (+)-Pilosinin (VI) in (+)-Pilocarpin (XV) und (+)-Isopilosin (VIII) beschrieben. – Der bekannte¹ Ester I wird mit Diisobutylaluminiumhydrid (oder Lithiumaluminiumhydrid oder Lithiumborhydrid) zum Alkohol II reduziert und dieser mit MnO₂ zu dem Aldehyd III dehydriert. Stobbe-Kondensation von III mit Bernsteinsäurediäthylester und K-*t*-Butylat liefert das Kaliumsalz IV, das mit Lithiumborhydrid reduziert wird. Säurebehandlung des Reduktionsproduktes gibt ein Gemisch von V und VI-*rac*, dessen katalytische Hydrierung zu *rac*-Pilosinin (VI-*rac*) führt (43% bezogen auf I). *rac*-Pilosinin kann in die Antipoden zerlegt werden. (+)-Pilosinin (VI)² wird mit Benzoessäuremethylester zum Ketolacton VII acyliert (63%). Bei der katalytischen Hydrierung von VII entstehen (+)-Isopilosin (VIII) und die epimere Verbindung IX zu etwa gleichen Teilen; sie lassen sich als Oxalate trennen (19 bzw. 25%). – Analog VIII und IX werden aus (+)-Pilosinin (VI) auch die epimeren Alkohole XI gewonnen (72%), die durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid-Eisessig über die Acetate XII in die Olefine XIII und XIV übergeführt werden (73% bez. auf XI). Hydrierung des Olefingemisches mit Platin in Methanol bei 20° und 50 Atü liefert hauptsächlich (+)-Pilocarpin (XV), das als Nitrat isoliert wird (23%).



Mit der Synthese von (+)-Pilocarpin (XV) aus (+)-Pilosinin (VI), dem Retraldolprodukt von (+)-Isopilosin (VIII)², wird bewiesen, daß alle Pilocarpus-Alkaloide an C-3 des Butyrolactonringes die gleiche absolute Konfiguration besitzen. Nach Bestimmung der absoluten Konfiguration von (+)-Pilocarpin (XV) durch HILL³ und der relativen Konfiguration von (+)-Isopilosin (VIII) durch OBERHÄNSLI (Röntgenstruktur-

analyse⁴), ergibt sich die im Formelschema angegebene absolute Konfiguration von (+)-Isopilosin (VIII).

Eine ausführliche Publikation wird demnächst in *Helv. Chim. Acta* erscheinen.

⁴ W. OBERHÄNSLI, Privatmitteilung.

Autoreferat

W. FUHRER, P. SCHNEIDER, W. SCHILLING, H. WILD, J. SCHREIBER und A. ESCHENMOSER (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), *Totalsynthese von Vitamin B₁₂: die photochemische Secocorrin-Corrin-Cycloisomerisierung*

H. MAAG, N. OBATA, A. HOLMES, P. SCHNEIDER, W. SCHILLING, J. SCHREIBER und A. ESCHENMOSER (Laboratorium für organische Chemie der ETH Zürich), *Totalsynthese von Vitamin B₁₂: Endstufen*

Die langjährige Zusammenarbeit zwischen der Arbeitsgruppe von Professor WOODWARD an der Harvard-Universität und jener an der ETH-z auf dem Gebiete der Totalsynthese des Vitamins B₁₂ hatte im vergangenen Februar ihr Ziel in vorläufiger Form erreicht: totalsynthetischer Cobyrynsäure-famid-hexamethylester konnte mit dem aus Vitamin B₁₂ gewonnenen Vergleichsprodukt identifiziert und letzteres partialsynthetisch in Cobyrynsäure übergeführt werden; damit ist die Totalsynthese von Vitamin B₁₂ formal erstmals realisiert. Der Aufbau des Corringerüsts des Vitamins ist auf zwei verschiedenen Wegen gelungen. Über den einen Weg sowie über den vorläufigen Abschluß der Synthese hat R. B. WOODWARD im

Februar dieses Jahres am Naturstoffsymposium im New Dehli berichtet¹; der Weg über die photochemische Secocorrin → Corrin-Cycloisomerisierung sowie der Beitrag der Zürcher Gruppe zu den Synthese-Endstufen ist hier in den Kurzvorträgen von W. FUHRER und H. MAAG dargestellt worden². Eine Gesamtdarstellung der Ergebnisse der beiden Arbeitsgruppen wird in *Angewandte Chemie* erscheinen.

Autoreferat

¹ R. G. JONES, *J. Amer. Chem. Soc.* 71 (1949) 644.

² H. W. VOIGTLÄNDER und W. ROSENBERG, *Arch. Pharm.* 292 (1959) 579.

³ R. K. HILL und S. BARCZA, *Tetrahedron* 22 (1966) 2889.

¹ *Pure & Appl. Chem.* 1972, im Druck; vgl. auch *ibid.* 17 (1968) 519 und 25 (1971) 283.

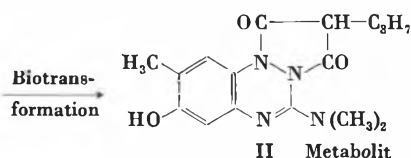
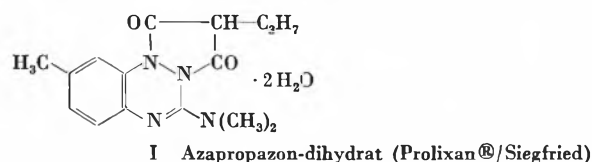
² Vgl. auch A. ESCHENMOSER, *Pure & Appl. Chem. Supplement IUPAC Congress Boston 2* (1971) 69.

J. RIVIER, M. MONAHAN, W. VALE, G. GRANT, M. AMOSS, R. BLACKWELL, R. GUILLEMIN and R. BURGUS (Salk Institute for Biological Studies, San Diego, California), *Solid Phase Peptide Synthesis on a Benzhydrylamine Resin of LRF (Luteinizing Hormone Releasing Factor) and Analogues Including Antagonists* (als Kurze Mitteilung auf Seite 300 veröffentlicht).

G. MIXICH (Forschungsabteilung der Siegfried AG, Zofingen), *Zum Metabolismus des neuen Antiphlogistikums Azapropazon*

Das neuentwickelte nichtsteroidale Antiphlogistikum Azapropazon-dihydrat (I) zeichnet sich durch zwei chemisch besonders reaktionsfähige Stellen im Molekül aus, die zunächst als mögliche Angriffspunkte der Biotransformation in Betracht gezogen wurden. So läßt sich der 3,5-Dioxo-pyrazolidinring, der hier infolge Anellierung größere Spannung aufweist, ziemlich leicht öffnen. Weiters kann man die Dimethylaminogruppe aufgrund ihrer Beweglichkeit leicht hydrolytisch abspalten¹.

Metabolistische Studien haben jedoch gezeigt, daß diese Reaktionen bei der Biotransformation keine Rolle spielen. Nach peroralen Gaben von I an Menschen konnten aus dem Urin zwei Substanzen extrahiert und nach Trennung durch präparative Schichtchromatographie (PSC) isoliert werden. Drei Viertel der so gewonnenen Ausscheidungsprodukte bestanden aus unverändertem I, während ein Viertel aufgrund der IR- und NMR-Spektren als Metabolit, und zwar als 6-Hydroxy-azapropazon (II), erkannt wurden². 85 bis 100% der verabreichten Dosis werden auf dem Harnwege ausgeschieden³.



Die Struktur von II wurde durch Synthese eindeutig bestätigt². Der Metabolit (II) erwies sich als antiphlogistisch unwirksam und von noch geringerer Toxizität als Azapropazon-dihydrat (I). Das pharmakokinetische Verhalten von I unterscheidet sich von dem des Phenylbutazons (fast vollständig hauptsächlich zu einem ebenfalls kernhydroxylierten, aber wirksamen Metaboliten umgewandelt und nicht auf renalem Wege ausgeschieden). II tritt auch beim Hund und in geringer Menge bei der Ratte auf. Im Blut läßt sich nur I, nicht aber dessen Metabolit (II) nachweisen, so daß man eventuell die Niere als Ort der Biotransformation annehmen kann. Autoreferat

¹ G. MIXICH, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 532.

² G. MIXICH, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 1031.

³ F. W. KOSS *et al.*, unveröffentlicht.

H. SCHALTEGGER (Organisch-Chemisches Institut der Universität Bern), *Informationstheoretisches Modell der Carcinogenese* (als Kurze Mitteilung auf Seite 303 veröffentlicht).

H. CORRODI und L. FLORVALL (Astra Pharmaceuticals AB, Södertälje, Schweden), *Struktur-Aktivitäts-Beziehungen in einer Serie Dopamin- β -hydroxylaseblocker* (kein Manuskript eingegangen).

P. A. STADLER und E. STÜRMER (Pharmazeutisches Departement der Sandoz AG, Basel), *Synthese und biologische Aktivitäten einiger Stereoisomeren von Ergotamin und Dihydro-ergotamin*

Die antipode Form des Ergotamins, des Hauptalkaloids des Mutterkorns, sowie der entsprechenden Dihydro-Verbindung,

wurden nach dem Aufbauschema der publizierten Ergotaminsynthese¹ hergestellt. Für das als Baustein des antipoden Peptidteils notwendige unnatürliche R-Prolin wurde ein neuer Syntheseweg beschrieben: Isomerisierung des S-Phenylalanyl-S-prolin-lactams, eines Zwischenproduktes der technischen Ergotaminsynthese, mit Alkali zu S-Phenylalanyl-R-prolin-lactam, Verseifung dieses Lactams mit Salzsäure zu den Aminosäuren und Trennung des S-Phenylalanins vom R-Prolin durch Kristallisation der Hydrochloride. Die für die Synthese der antipoden Alkaloide notwendige unnatürliche L-Lysergsäure wurde bei der Verseifung des bekannten L-Isolysergsäure-hydrazids² erhalten.

Neben den antipoden Formen von Ergotamin und Dihydro-ergotamin wurden auch noch einige neue Diastereomere synthetisiert, da das Vorhandensein sowohl der natürlichen als auch der antipoden Formen von Peptidteil und Lysergsäure bzw. Dihydrolysergsäure solche Diastereomeren leicht zugänglich gemacht hatte. Die erste Gruppe dieser diastereomeren Alkaloide setzte sich aus natürlicher D-Lysergsäure und dem antipoden Peptidteil des Ergotamins zusammen, die zweite Gruppe bestand aus antipoder L-Lysergsäure und einem Peptidteil mit natürlicher Konfiguration der Aminosäuren.

Die pharmakologische Prüfung der neuen Alkaloide in einem breiten Testprogramm ergab bei den Antipoden von Ergotamin und Dihydro-ergotamin und den Diastereomeren, die unnatürliche L-Lysergsäure als Baustein enthielten, praktisch vollständige Wirkungslosigkeit. Geringe Reste einiger Mutterkornwirkungen fanden sich jedoch bei den Diastereomeren mit natürlicher Lysergsäurekonfiguration. Autoreferat

¹ Vgl. P. A. STADLER, A. J. FREY und A. HOFMANN, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 2300; A. HOFMANN, H. OTT, R. GRIOT, P. A. STADLER und A. J. FREY, *ibid.* 46 (1963) 2306.

² Vgl. A. STOLL und A. HOFMANN, *Z. physiol. Chem.* 250 (1937) 7.

H. M. WUEST (Zürich), *Experimentelle Teratologie und das Thalidomidproblem* (kein Manuskript eingegangen).

U. P. FRINGELI, Hs. H. GÜNTARD, H. G. MÜLDNER, W. GASCHÉ und W. LEUZINGER (Laboratorium für physikalische Chemie der ETH Zürich), *Studium der Protein-Lipid-Wechselwirkung in künstlichen Membranen mit Hilfe von ATR-Infrarotspektroskopie* (kein Manuskript eingegangen).

K. FREI (Sandoz AG, Basel), *Zur Korrelation von physikalisch-chemischen Strukturparametern mit biologischen Eigenschaften chemischer Verbindungen* (kein Manuskript eingegangen).

J. K. SEYDEL und G. H. MILLER (Pharmazeutisch-chemische Abteilung, Forschungsinstitut, Borstel, Deutschland), *Untersuchungen zur Struktur-Wirkungs-Beziehung und zum Wirkungsmodus von Sulfonamiden in einem zellfreien Enzymsystem*¹

In vorangegangenen Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß eine signifikante, lineare Korrelation zwischen der chemischen Verschiebung der Amingruppenprotonen substituierter Aniline und Aminopyridine und der antibakteriellen Aktivität der korrespondierenden N¹-phenyl- und N¹-pyridylsulfonamide besteht². Um weitere Fragen des Wirkungsmodus und der Bedeutung der Permeabilität zu klären, wurden diese Untersuchungen in zellfreien Enzymextrakten fortgesetzt. Dazu wurde ein zellfreier Extrakt aus *E. coli* isoliert, der Dihydropteroinsäure (DHPTs) synthetisiert. An diesem System wurde bestätigt, daß die DHPTs-Synthese durch Sulfonamide (SA) gehemmt wird und daß diese Hemmung unter be-

¹ G. H. MILLER, P. H. DOUKAS und J. K. SEYDEL, Sulfonamide Structure-Activity Relationship in a Cell-Free System, *J. Med. Chem.*, in press.

² J. K. SEYDEL, Prediction of the in Vitro Activity of Sulfonamides Synthesized from Simple Amines by Use of Electronic Data Obtained from the Simple Amines, *J. Med. Chem.* 14 (1971) 724.

stimmten Bedingungen kompetitiv aufgehoben werden kann. Chromatographische Untersuchungen mit S^{35} -Sulfadimethylisoxazol zeigen, daß das SA in eine neue Verbindung eingebaut wird, die wahrscheinlich ein Analog der DHPTs ist. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit der Vorstellung, daß SA als Substrat dienen, in ein biologisch unbrauchbares Produkt eingebaut werden und dadurch das Enzym hemmen.

Die *in vitro* an *E. coli* getesteten homologen N^1 -phenyl- und N^1 -pyridylsulfonamide wurden ebenfalls in dem zellfreien Extrakt getestet. Es wurde eine lineare Korrelation zwischen den antibakteriellen Aktivitäten und den Hemmaktivitäten im zellfreien Extrakt gefunden, solange der pKa der Verbindungen so beschaffen war, daß die SA weniger als 90% ionisiert waren. SA mit niedrigerem pKa zeigten dagegen hohe Aktivitäten im zellfreien Extrakt, aber geringere antibakterielle Wirkung. Die Permeabilität wird hier zum reaktionsgeschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

Die Aktivitäten im zellfreien Extrakt zeigen wie die antibakteriellen Aktivitäten signifikante, lineare Korrelationen zu pKa-, σ -Hammett- und NMR-Daten. Die Ergebnisse stützen die Brueckner- und Cowles-Theorie über den Wirkungsmodus der SA. Die gefundenen Korrelationen ermöglichen eine Vorausabschätzung der antibakteriellen Wirkung.

Untersuchungen an *o*-substituierten SA zeigen für diese Verbindungen höhere Aktivitäten, als von den beschriebenen Korrelationen zu erwarten war. Es wird vermutet, daß stereochemische Faktoren für dieses Verhalten verantwortlich sind.

Autoreferat

W. RITTEL (Ciba-Geigy AG, Basel), *Synthese von Calcitoninpeptiden* (kein Manuskript eingegangen).

A. KAISER (F. Hoffmann-La Roche & Cie. AG, Basel), *Medikamente zur Behandlung des Parkinson-Syndroms* (kein Manuskript eingegangen).

H. CORRODI (Astra Pharmaceuticals AB, Södertälje, Schweden), *Der Effekt von halluzinogenen Stoffen auf die Monoaminneuronen des Rattengehirns* (kein Manuskript eingegangen).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles Section de Chimie, Lausanne

10 mai 1972

Professor W. JOST (Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen), *Count Rumford, First Exponent of Applied Science—Pioneer in Pollution Control*

In 1753 BENJAMIN THOMPSON was borne as son of a simple farmer in Woburn (Massachusetts). After the early death of his father, he had to earn his living and to help the family, first working with a tradesman, then as apprentice of a shop-keeper, and finally with a physician. During all this time he tried for a scientific training, with astonishing interest and self-discipline, as his diaries reveal. With 18 he obtained a position as a teacher, in the same position he later moved to Concord (formerly Rumford, New Hampshire), where his early marriage to a rich widow brought him into contact with the British governor. As a major of the English militia he was active in the beginning of the American Revolution, 1775, and had finally to flee to England, to become a Colonel in the Army, later Under Secretary of the Army.

During this time he turned to applied research, first with gun powder, which made him a pioneer in internal ballistics, then with heat transmission through and moisture absorption by textiles, in connection with procurement of uniforms for the British forces in America. In 1781 he was elected Fellow of the Royal Society.

In 1784 he was called by the Elector of Bavaria, KARL THEODOR, to reorganize the Army, in the rank of a general, later a minister of war, and finally Count RUMFORD of the Holy

Roman Empire. His wide interests may be seen from a later publication *Of the excellent Qualities of Coffee and the Art of Making it in the Highest Perfection*, based on a thorough investigation from the roasting of the beans to the appropriate construction of a—perfectly modern—drip-coffee maker. In the background were the ill effects of alcohol use and abuse, which he hoped to replace by coffee.

Observations with tea led him to investigate the different cooling rates of plain porcelain teapots and pots gilded on the outside, and to recognise the radiative properties of the surface. Since, in addition, in his experiments on heat transfer he had observed the good effects of a TORRICELLI vacuum, he had given the complete background for a DEWAR vessel, 60 years before DEWAR's birth.

His description of the phenomena, though not yet free of some weaknesses, sounds very modern: "If heat be nothing but vibration of particles of the substance—a movement existing in the matter, with more or less speed or intensity—depending on temperature—and if a warmer body is cooled by the influence of the surrounding cooler ones, not because something material is transferred, called 'caloric', but on account of their cooling radiation ..."

In many experiments he had shown that heat transfer by gases and liquids is mostly due to convection—including an interesting observation on the Mer de Glace.

His interests went far beyond his immediate duties—in Bavaria he cared for the food of the soldiers, he improved kitchen fireplaces and utensils, improved the lot of the poor. In Munich he founded the still existing, famous "English Garden". Famous are his experiments on heat production during boring of cannon barrels.

Upon his return to England he founded the Royal Institution which by HUMPHREY DAVY, called there when still an unknown boy, was carried to great fame, to be surpassed even by the next poor boy, MICHAEL FARADAY.

RUMFORD's general interest, abhorrence of waste and dirt, induced him to investigate and improve the English open chimney fireplaces. He found that careless construction and management led to unnecessary soot formation and waste of coal. From his observations he knew that heat transfer by radiation—the only heat transfer of a fireplace—is chiefly due to the heated walls, only to a minor degree the soot in the fire gas is responsible. His improvements referred to the flow of the fire gases and to the heat transfer by radiation from the walls. RUMFORD claims to have obtained fuel savings up to two thirds. Later probably rather good estimates (in the late 1940ies) by FRANZ SIMON (Sir FRANCIS SIMON) gave the efficiencies of British fireplaces before and after RUMFORD as ca. 2% and 5%, which imply a saving of 60% of the fuel. The fuel saving alone, of course, was sufficient in reducing smoke, which was enhanced by the reduced soot formation in the improved chimneys. RUMFORD's description of the smoke above London could be a lively picture of this century. He claims to have cured himself some 500 smoking fireplaces.

RUMFORD spent the last decade of his life in Paris, for two years married to the widow of LAVOISIER.

Two sides of his personality are struck by a quotation from CUVIER's eulogy for the French Academy:

"He called order the necessary auxiliary of genius ... He himself ... was ... a model of order ... he permitted himself nothing superfluous ... The world requires a little more freedom ..."

and by a quotation from RUMFORD's Pro Memoria on Establishments for the Poor:

"With persons of this description, it is easy to be conceived that precepts, admonitions, and punishments would be of little or no avail. But, where precepts fail, habits may sometimes be successful. To make vicious and abandoned people happy, it has generally been supposed necessary, first, to make them virtuous ... Why not make them first happy and then virtuous."

Summarized by the author

Praxis Technik Industrie

Wir haben uns zum Ziel gesetzt, in den nachfolgenden Abschnitten einige Gesichtspunkte aus dem

Lack- und Farbengebiet

herauszustreichen. Das Wort Lack stammt aus dem Sanskrit und bedeutet 100 000. Es weist auf die große Zahl von Lackschildläusen hin, die auf einem in Indien vorkommenden Baum ein Stoffwechselprodukt, den Stocklack, ablegen, aus dem schon in frühesten Zeiten Schellack hergestellt wurde. Ob das schon ein Hinweis auf die zahlreichen Varianten in der modernen Lack- und Farbenindustrie ist, die zu überblicken nur dem gewiegten Fachmann möglich ist? – Den Kreis, den wir erfassen konnten, ist deshalb recht eng. Neben wirtschaftlichen Aspekten erläutert ein Beitrag die chemischen und physikalischen Aufgaben, und die weiteren beschäftigen sich mit Fragen der Applikation.

Vor wenigen Tagen hat die «Swisspack 72» in Basel ihre Tore geschlossen. Wir werden in der Julinummer der *Chimia* (7/72) auf einige Fragen im Zusammenhang mit dieser Veranstaltung zurückkommen.

Die schweizerische Lack- und Farbenindustrie im Dienste der Oberflächenveredelung

Von E. Straub *

Die Bedeutung der schweizerischen Lack- und Farbenindustrie

Die über 100 Unternehmen der schweizerischen Lack- und Farbenindustrie liefern heute jährlich rund 65 000 Tonnen Anstrichstoffe und Hilfsmittel dazu im Werte von etwa 220 Millionen Schweizer Franken. Diese Menge würde genügen, um einen fast 11 m breiten Streifen längs des Äquators um die ganze Erde herum mit einem Anstrich zu versehen... Die erhebliche wirtschaftliche Bedeutung dieser Leistung kommt auch darin zum Ausdruck, daß der Wert der Objekte, deren Oberfläche geschützt und veredelt wird, pro Jahr den Betrag von rund 20 Milliarden erreicht. Es entspricht dies ziemlich genau dem Wert der nationalen Bruttoinvestition.

Der weitaus größte Teil, ziemlich genau 60 %, werden zur industriellen Oberflächenvergütung verwendet. Die Industrie im weitesten Sinne des Wortes ist somit der Hauptkunde der schweizerischen Lack- und Farbenindustrie. Die industrielle Oberflächenbehandlung ist denn auch ihre ausgesprochene Spezialität, die ihr auch internationale Anerkennung eingebracht hat.

Präsenz auf ausländischen Märkten

Die schweizerische Lack- und Farbenindustrie versorgt darum nicht nur das Inland. Zwar ist der direkte Export immer noch relativ bescheiden. Um so größer ist die indirekte außenwirtschaftliche Aktivität, d. h. der «indirekte Export», die Tätigkeit von Tochtergesellschaften und Lizenznehmern im Ausland.

Vielfalt und Dynamik der Anstrichstoffe

Die schier endlose Vielfalt der Oberflächenprobleme vermöglichen eine eigentliche Massenproduktion. Die Her-

stellung von Überzugsstoffen für die Industrie ist ausgesprochene technische Maßarbeit. Deshalb ist sie in der Schweiz wie in allen übrigen Industrieländern zu einem guten Teil Aufgabe von modern konzipierten kleineren und mittleren Betrieben. Diese Firmen beschäftigen rund einen Fünftel ihres Personals in den Entwicklungs-, Prüf- und Applikationslaboratorien. Die unerhörte technische Dynamik, die diesen Industriezweig charakterisiert, geht u. a. aus der Tatsache hervor, daß kaum ein Produkt mehr als zwei Jahre ohne technische Modifikation bleibt. Rund ein Drittel der heutigen Produktion besteht aus Erzeugnissen, die es vor zehn Jahren überhaupt noch nicht gab.

Vom Anstrichstoff zum Beschichtungsstoff

Unter einem Anstrich versteht man einen gleichmäßig verteilten, eine feste zusammenhängende Haut oder Schicht bildenden, haftenden Auftrag einer vorwiegend organischen Beschichtungsmasse auf irgendeinen Untergrund. Und zwar spricht man dabei von «Anstrich» ganz unabhängig davon, welches Auftragsverfahren im konkreten Fall gewählt wurde, ob wirklich gestrichen wurde, oder aber gespritzt, gerollt, geflutet, getaucht usw. Diese offensichtlich der Tradition verhaftete Bezeichnungspraxis entspricht indessen dem modernen Erscheinungsbild dieser Industrie nicht mehr. Es wird deshalb immer mehr und zweckmäßiger statt von «Anstrichstoffen» von «organischen Beschichtungsstoffen» gesprochen.

Funktion der Beschichtungsstoffe

Die außerordentliche Vielfalt von Zwecken läßt sich wie folgt systematisch ordnen:

Funktionen zur Korrektur des Aussehens des Untergrundes:

- Dekoration
 - durch Unterstreichen dekorativer Wirkungen des Untergrundes
 - durch Färbung (transparent oder opak)
 - durch dekorative Sondereffekte

* Dr. E. Straub
Direktor des Verbandes Schweizerischer Lack- und Farbenfabrikanten
Neugasse 6, 8005 Zürich

- Veränderung der Reflexion von Strahlen bzw. Verleihung von Fluoreszenz oder Phosphoreszenz
- Kennzeichnung, Signalisation und Markierung
- Sauberhaltung (Sichtbarmachen oder Verminderung der Haftung von Schmutz)

Funktionen zur Korrektur stofflicher Eigenschaften des Untergrundes

- Witterungsschutz
- Korrosionsschutz
- Schutz gegen Schimmelbildung
- Flammschutz
- Strahlenschutz
- Schalldämpfung

Korrektur der Elektroleitfähigkeit

- Isolierlacke
- Leitlacke

Korrektur der Oberflächenreibung

- Gleitschutz
- Gleitlack

Veränderung der Haftung

- zwischen Untergrund und Lack (Abziehlacke, Kapsellacke)
- zwischen Filmoberfläche und drittem Medium
- Herabsetzung der Haftung (Trennlacke)
- Erhöhung der Haftung (Kleblacke, Heißsiegellacke usw.)

Funktionen als eigentlicher Werkstoff

- Einmotten, Überzug von Hohlkörpern
- Plastikmassen
- Verpackungsmassen

Qualität der Beschichtungsstoffe

Es liegt auf der Hand, daß es bei der Auswahl eines Beschichtungsstoffes zunächst darauf ankommt, ob und wie er die verlangten Funktionen zu erfüllen vermag. In der Funktionseignung ist darum der erste wichtige Bestandteil dessen zu erblicken, was man landläufig als «Qualität» zu bezeichnen pflegt.

Meist kommt es indessen nicht nur auf die Eignung an, sondern ebenso sehr auf die Funktionsdauer. Diese ist das Ergebnis

der Haftung des Films:

- Haftung des ganzen Anstrichsystems auf dem Untergrund
- Haftung der einzelnen Anstrichschichten innerhalb eines Systems

des Intaktheitens des Films

- gegenüber Bewegungen des Untergrundes oder der Unterlage
- gegenüber mechanischen Beanspruchungen von außen
- gegenüber thermischen Beanspruchungen von innen und außen
- gegenüber Beanspruchung durch Strahlen
- gegenüber Feuchtigkeit von innen und außen
- gegenüber chemischer Beanspruchung von innen und außen

der Erhaltung der Funktionseignung des Anstriches (die auch dann beeinträchtigt sein kann, wenn der Film an sich noch haftet und intakt ist). Dazu kommt ein weiteres, relativ selbständiges Element: die Revidierbarkeit der Be-

schichtung, d. h. die leichtere oder schwierigere, arbeitsparende oder kostspielige Applikation von Reparatur- bzw. Erneuerungsanstrichen. Erst Funktionseignung und Funktionsdauer in Verbindung mit der Revidierbarkeit machen die Funktionstüchtigkeit der Beschichtung aus, mit der der Qualitätsbegriff präziser umschrieben ist. Damit aber noch nicht genug. Da Beschichtungsstoffe stets appliziert werden müssen, also eine Weiterverarbeitung erheischen, stellt sich zwangsläufig das Problem des größeren oder minderen Aufwandes für diesen Arbeitsprozeß. Von entscheidendem Einfluß sind dabei die sogenannten Wirtschaftlichkeitseigenschaften eines Beschichtungsstoffes, wie Lagerfähigkeit, Ausgiebigkeit, Eignung für verschiedene Untergründe und Applikationsverfahren, Einsparung von Vorbereitungsarbeiten, Einsparung von Schichten und Arbeitsgängen im Schichtaufbau, Leichtigkeit und Irrtumssicherheit bei der Verarbeitung, Abhängigkeit von besonderen Applikations- und Trocknungsbedingungen und dergleichen.

Spezialisierung des Sortimentes

Diese Hinweise dürften bereits genügen, um begreiflich zu machen, weshalb eine ungemeine Vielzahl verschiedenster Beschichtungsstoffe zur Verfügung steht. Es ist schlechthin unmöglich, der unendlichen Varietät an praktischen Anforderungen, die sich zudem oft widersprechen (Beispiel: Härte und Elastizität), mit wenigen Rezepturen Rechnung zu tragen. Der «Universallack», der mit allen Anstrichverfahren zu verarbeiten ist, nur eine Auftragsschicht erfordert, bei beliebig einstellbarer Trocknungszeit die Anwendung aller Trocknungsverfahren erlaubt, auf allen Untergründen (Stein, Putz, Straßenbelägen, Kunststeinen, sämtlichen Metallen, Holzarten und Kunststoffen usw.) gleich gut haftet und allen erdenklichen Funktionen Genüge tut, ist bloße Utopie und höchstens als ideales Leitbild für die Entwicklungslaboratorien sinnvoll.

Wissenschaftliche Grundlagen, Forschung und Entwicklung

In allen vorerwähnten Fällen ist der Filmbildungsprozeß der entscheidende Vorgang. Er bildet die Brücke zwischen Verarbeitbarkeit des Beschichtungsstoffes und Funktionstüchtigkeit des Anstrichfilmes.

Die Filmbildungsprozesse sind indessen außerordentlich komplexer Natur. Nur auf wissenschaftlichem Wege ist Einblick in die dabei ablaufenden Reaktionen zu gewinnen. Er führt zu neuen Erkenntnissen, die die Grundlage für die weitere Entwicklung bilden. Deshalb ist schon seit Jahren die Schaffung einer Wissenschaft der Beschichtungsstoffe und Anstrichtechnik in vollem Gange. Auf der ganzen Welt sind entsprechend spezialisierte Prüf- und Forschungsinstitute entstanden. Mit einigen davon pflegt die schweizerische Lack- und Farbenindustrie engste Beziehungen.

Aus dem gleichen Grund kann heute keine Lack- und Farbenfabrik mehr mit Aussicht auf Erfolg existieren, die nicht über eigene Prüf-, Entwicklungs- und Applikationslaboratorien verfügt. Die Bedeutung von Prüfung, Forschung und Entwicklung geht wohl auch aus der Tatsache hervor, daß die Firmen des Verbandes Schweizerischer Lack- und Farbenfabrikanten hierfür gegen 15 Millionen Franken pro Jahr ausgeben.

Ein Sonderzweig der Kunststoffindustrie

Da die verwendeten filmbildenden Stoffe heute zum weit aus überwiegenden Teil Halb- und Ganzsynthetika sind, ist die Lack- und Farbenindustrie effektiv zu einem Sonderzweig der Kunststoffherzeugung und Kunststoffverarbeitung

geworden. Sie entwickelt und liefert im Grunde genommen nichtvorgeformte Kunststoffe, in die bestimmte Reaktionsmechanismen (Filmbildungsprozesse) eingeplant sind, die bei der späteren Anwendung bestimmungsgemäß ablaufen (projektive Stoffumwandlung). Die mit solchen Beschichtungsstoffen bearbeiteten Objekte werden eigentlich mit einer Kunststoffschicht überzogen, die je nach den besonderen Umständen und Bedürfnissen den aufgezählten Funktionen genügen muß. Der Unterschied zur Kunststoffverarbeitung im engeren Sinn besteht lediglich darin, daß

- die Kunststoffe nicht als Werkstoffe und Konstruktionsmaterialien eingesetzt werden, sondern als vergütende Überzüge über Oberflächen, die in der Regel nicht aus Kunststoffen bestehen;
- der fertige Kunststoff sich erst während der Verarbeitung durch den Applikateur aus dem gelieferten Beschichtungsstoff selbsttätig bildet (Filmbildungsprozeß, im täglichen Sprachgebrauch «Trocknung» genannt);
- diese Art der Kunststoffbeschichtung unvergleichlich anpassungsfähiger und wirtschaftlicher ist als jede andere.

Le chimiste et l'industrie des vernis et peintures

Par P. Castan *

Malgré l'importance technique et économique des vernis et peintures, la chimie et la physique de ces produits ne sont pas traitées dans les établissements d'instruction technique ou ne sont mentionnées que d'une façon très accessoire. Il s'en suit que les étudiants en chimie n'ont pas d'intérêt pour ce domaine, à l'exception de ceux qui ont des raisons spéciales pour s'y consacrer. A la sortie des études, les possibilités de développement offertes par quelques instituts spécialisés ne sont guère prises en considération, les étudiants ne sachant rien, ou presque rien, de cette branche de l'industrie chimique.

Cependant les questions qui se posent et qui doivent être étudiées dans l'industrie des vernis et peintures sont loin d'être d'un niveau primaire. Au contraire elles demandent des connaissances très complètes en chimie, physique et chimie-physique car toutes ces disciplines jouent un rôle déterminant dans l'étude, la fabrication et l'application des vernis et peintures.

Il est facile de s'en rendre compte en examinant la constitution des peintures, la chimie des divers constituants et les actions réciproques de ces facteurs.

Une peinture comprend en principe trois classes de constituants principaux qui sont

- les solvants organiques
- les liants organiques (résines synthétiques et naturelles, produits de polymérisation, etc.)
- les pigments minéraux et organiques.

A ceux-ci viennent s'ajouter de nombreux produits accessoires ayant pour but d'obtenir une ou plusieurs propriétés particulières.

Il faut en tout premier lieu souligner que le problème principal des vernis et peintures consiste en l'application d'un produit liquide sur un fond donné, produit liquide qui se transforme en une couche solide par des mécanismes physiques et chimiques variés. Ainsi on fabrique en tout premier lieu un produit liquide, coloré par des pigments.

L'examen de cette fabrication montre que les facteurs suivants doivent être pris en considération:

- **Solvants:** constitution chimique, propriétés physiques comme mélanges azéotropiques, vitesses d'évaporation, constantes diélectriques, etc.
- **Liants:** constitution chimique, poids moléculaires, solubilités, tenue aux agents physiques comme chaleur, lumière, aux agents chimiques comme eau, produits chimiques, gaz comme anhydride sulfureux, etc.

– **Pigments:** ceux-ci peuvent être inorganiques comme le blanc fixe (BaSO_4), le blanc de Titane (TiO_2), le noir de fumée, le jaune de chrome, le bleu milori, etc., ou organiques, que ce soient des azoïques, des pyrazolones, des anthraquinoniques, etc. – Cependant, ce sont toujours les caractéristiques de surface qui interviennent dans le mélange. Ainsi la dimension des particules qui conditionne la surface spécifique, la structure de cette surface (hydrophile, hydrophobe, groupe polaires, etc.) jouent un rôle important.

On voit que dès le début de la fabrication d'une peinture la connaissance la plus complète possible des propriétés des divers constituants va jouer un rôle important. En fait, il s'agit de disperser d'une façon régulière et précise un ou des corps solides dans une solution de corps organiques à plus ou moins haut poids moléculaire, dispersion qui est conditionnée non seulement par les moyens mécaniques mis en œuvre (broyeuses, moulins, etc.) mais encore par des phénomènes très délicats et précis comme la mouillabilité des pigments, les réaction interfaciales entre liants et pigments, etc. Il ne faut pas oublier que les dimensions des surfaces mises en œuvre se rapprochent déjà fortement des valeurs connues dans la biologie.

Quant au mélange terminé il devra avoir des propriétés nettement déterminées non seulement au point de vue teinte mais encore sa viscosité et sa tension superficielle joueront un grand rôle lors de l'application de la peinture et de la formation de la couche de revêtement.

La solidification de cette couche peut se produire de façons très diverses dont la plus simple est l'évaporation des solvants. Elle est utilisée lorsque le liant est une solution d'un corps à haut poids moléculaire comme par exemple le nitrate de cellulose, le caoutchouc chloré ou les produits de polymérisation vinyliques et acryliques.

Exprimée ainsi, la formation de la couche peut paraître très simple, mais dès que l'on va dans les détails, les phénomènes se compliquent, car il faut tenir compte de la volatilité des solvants, de la quantité de chaleur nécessaire à l'évaporation, des variations de la viscosité et de la tension superficielle au cours de l'évaporation. Dans la couche elle-même des phénomènes complexes prennent place comme la migration éventuelle des pigments aux différents niveaux.

Mais très fréquemment la solidification de la couche est due non à une évaporation des solvants, mais à une réaction chimique provoquant la réticulation des liants. L'exemple le plus ancien est celui de l'huile de lin qui, étalée en couche mince, se solidifie à l'air par oxydation. Cette réaction

* Pierre Castan, Dr ès sc.
100, chemin de la Montagne
1224 Chêne-Bougeries

tion est catalysée par divers métaux, ce qui la rapproche des réactions biologiques connues.

On a étendu cette réaction en créant des résines synthétiques contenant des restes d'acides gras non saturés à longues chaînes hydrocarbonées, ce qui a donné un grand développement à cette classe de vernis.

On peut aussi amener la solidification et l'insolubilisation de la couche en y provoquant une réaction chimique soit par la chaleur, les rayons U. V., des catalyseurs comme les peroxydes organiques et tout récemment par le rayonnement électronique.

A cet effet le liant sera formé de deux ou plusieurs composés qui réagiront ensemble pour donner des couches solides après réaction. Si le mélange des composés s'effectue immédiatement avant l'application, on parlera alors de vernis à deux composants; il est nécessaire de recourir à ce procédé lorsque la durée de conservation du mélange est trop faible pour qu'il puisse être livré sous cette forme sans risque de solidification prématurée. C'est le cas avec les systèmes résines époxydes-polyamines ou résines comportant des groupes isocyanates-polyols. Il s'agit donc ici de réactions qui découlent de la chimie des hauts polymères.

Il est bien évident que le premier pas pour la formation de la couche consiste en l'application de la peinture sur un matériau au moyen d'une technique spéciale. Le procédé le plus ancien est l'emploi du pinceau qui est toujours utilisé dans divers corps de métier. Mais pour les utilisations industrielles, on a recours à d'autres techniques comme celle du pistolet pulvérisateur avec et sans air, le giclage avec emploi d'un champ électrostatique, l'électrophorèse, etc. Ces deux derniers procédés demandent l'étude de peintures et vernis très spéciaux puisqu'il faut alors tenir compte des propriétés électriques des produits, comme résistivité, constante diélectrique, transfert dans un champ électrique, etc.

Une fois la couche ayant atteint son état final, il faut l'examiner et la tester à de nombreux points de vue qui vont différer selon l'objet sur lequel elle aura été appliquée. Il s'agit donc ici en fait d'un chapitre spécial de la résistance des matériaux qui va demander l'étude de nombreuses méthodes d'essais et des appareils nécessaires pour obtenir des mesures aussi exactes que possible.

On peut traiter les propriétés suivantes: dureté, flexibilité, adhérence, élasticité, résistance à la rayure, à l'usure, à la chaleur, aux décharges électriques, etc. Il en va de même pour les caractéristiques de résistance aux produits chimiques, à la salissure et, point très important, la résistance aux intempéries.

Nombre de ces conditions sont contradictoires et en fait la couche donnée par un vernis ou une peinture est le résultat d'un ou plusieurs compromis. En effet, on ne peut en général pas demander à la fois une extrême dureté et une excellente élasticité, ou encore une résistance égale aux agents acides et alcalins, etc.

C'est ce qui a amené les fabricants et les utilisateurs à établir des normes (procédés normalisés de mesure) afin que l'on puisse déterminer les caractéristiques nécessaires des produits terminés en fonction de leur utilisation.

Si maintenant on reprend les diverses phases qui viennent d'être décrites sommairement en fonction de l'activité des chimistes dans l'industrie des vernis et peintures, on arrive aux subdivisions suivantes:

- contrôle des matières premières au point de vue chimique et physique
- développement des vernis et peintures, c'est-à-dire étude de nouveaux produits soit pour de nouveaux emplois soit en utilisant de nouvelles matières premières; établissement de formules de fabrication
- fabrication; réalisation en grand des formules mises au point par le service de développement, donc étude technique des procédés (Verfahrenstechnik)
- contrôle des produits terminés qui s'étendra à l'application des produits et aux essais physiques et chimiques des couches appliquées

Si l'on peut dire qu'une fois les produits contrôlés, l'activité du chimiste dans la fabrique est terminée, il ne faut pas négliger un autre aspect de cette activité qui s'exerce elle hors de la fabrique. En effet, un vernis ou une peinture fourni par la fabrique n'est en fait pas un produit terminé puisqu'il va subir encore divers manipulations chez l'utilisateur. Celui-ci va devoir l'appliquer puis très fréquemment traiter les couches pour amener celles-ci à leur état final.

Le chimiste de l'industrie des vernis et peintures est donc obligé de se tenir en contact étroit avec l'utilisateur des produits fabriqués dans l'usine. Il lui faudra en tout premier lieu connaître le ou les matériaux sur lesquels la peinture sera appliquée, le procédé d'application et les installations correspondantes, les caractéristiques finales des couches demandées, etc.

Cette activité de conseiller technique est très importante et elle demande des connaissances extrêmement variées qui vont de la technologie du bois à celle des métaux en passant par le béton et le ciment, celles des procédés d'application, des habitudes de l'industrie et de l'artisanat, des installations d'application, etc.

Ce très bref aperçu de la chimie et de la physique des vernis et peintures suffit à montrer qu'il ne s'agit pas d'une branche où l'empirisme est maître, mais bel et bien d'une industrie basée sur des données techniques précises, travaillant d'une façon absolument scientifique et présentant un grand intérêt pour des chimistes qui veulent se consacrer au développement et à la recherche.

De plus, l'industrie des vernis et peintures ouvre d'intéressantes perspectives aux techniciens qui aiment résoudre des problèmes nombreux et variés non seulement dans le cadre de l'usine, mais encore dans un champ d'activité extrêmement vaste.

Neues Epoxidharz für lösungsmittelfreie Beschichtungssysteme

Von M. Hoppe *

Allgemeines

Lösungsmittelfreie, flüssige Beschichtungssysteme haben in den vergangenen Jahren nicht so stark an Bedeutung ge-

wonnen, wie von den Rohstoffherstellern und der Lackindustrie prognostiziert. Diese Entwicklung ist um so bedauerlicher, als durch die Anwendung lösungsmittelfreier Beschichtungssysteme ein echter Beitrag zur Verminderung der Umweltverschmutzung geleistet werden kann. Nach vorliegenden Schätzungen beträgt der Anteil der Lackindustrie an der Luftverunreinigung in der BRD etwa

* Dr. M. Hoppe
Forschungsabteilung der Emser Werke
CH-7013 Domat/Ems

6 %. Neben dem Aspekt des Umweltschutzes weisen lösungsmittelfreie Beschichtungssysteme gegenüber konventionellen lösungsmittelhaltigen Lacksystemen noch weitere Vorteile auf, wie z. B. die Erreichung gewünschter Schichtdicken in einem, aus Gründen der Porosität maximal zwei Arbeitsgängen, keine Brand- oder Explosionsgefahr, keine negative Beeinflussung der Beschichtungen durch Lösungsmittelretention, und nicht zuletzt die ausgezeichneten Beständigkeiten gegen eine Vielzahl von Chemikalien. Als größte Hindernisse für die Einführung lösungsmittelfreier Beschichtungssysteme haben sich die nachfolgenden Punkte erwiesen:

Die Verarbeitung von 2-Komponenten-Systemen stellt an die Verarbeiter höhere Anforderungen; 2-Komponenten-Systeme besitzen nur eine beschränkte Verarbeitungszeit, die zum Teil so kurz ist, daß die Verarbeitung nur mit 2-Komponenten-Spritzanlagen erfolgen kann; 2-Komponenten-Spritzanlagen sind für die meisten Verarbeiter zu teuer und können wirtschaftlich nur an großflächigen Objekten oder in Beschichtungsbetrieben eingesetzt werden; die bisher für lösungsmittelfreie Beschichtungssysteme zur Verfügung stehenden Bindemittel, im besondern die für diese Anwendung bevorzugten, nicht modifizierten Epoxidharze, weisen bei RT eine relativ hohe Verarbeitungsviskosität auf und neigen während der Lagerung, besonders auch in pigmentierter Form, zur Kristallisation, wodurch die Verarbeitungsmöglichkeiten stark eingeschränkt werden. Die Herabsetzung der Verarbeitungsviskosität durch Mitverwendung von z. B. reaktiven Verdünnern, Plastifikatoren oder Flexibilisatoren, niederviskosen Extendern usw., führt in jedem Fall zu einer Verschlechterung der Eigenschaften der Beschichtungen.

mischen und mechanischen Eigenschaften, erreicht werden können. Weiterhin wird durch den geringeren Anteil an Modifizierungsmitteln die chemische Beständigkeit verbessert.

Spezifikationen für Grilonit G 16.05

Dichte bei 25 °C in kg m ⁻³ :	1189
Farbzahl nach Gardner:	maximal 5
Viskosität bei 25 °C in cP (Höppler):	6000 bis 7800
Epoxidzahl:	0,53 bis 0,57
Epoxidäquivalent:	175 bis 189
Gesamtchlorgehalt in Gew.-%:	maximal 0,5
Flammpunkt SVN 81 110 (nach Marcusson) in °C:	244

Grilonit G 16.05 in lösungsmittelfreien Beschichtungssystemen

In Kombination mit den *Grilonit-Härtern* XH 89 062, XH 89 074, H 81 003 und H 81 005 besitzt *Grilonit G 16.05* in lösungsmittelfreien Beschichtungssystemen ausgezeichnete Filmbildungseigenschaften. Oberhalb 5 °C werden auch in Gegenwart hoher Luftfeuchtigkeit klebfreie Filme mit hohem Glanzgrad ohne «Bloomingeffect» erhalten. *Grilonit XH 89 062* und *XH 89 074* enthaltende Systeme zeichnen sich besonders durch ihre hervorragende Beständigkeit gegen Aromaten, wie z. B. Benzol, Toluol, Benzin/Benzol-Gemische usw., aus. Des weiteren verhalten sich diese Systeme bei fachgerechter Verarbeitung, d. h. vollständigem Ausschluß von Lösungsmitteln, gegenüber Trinkwasser indifferent, und es erfolgt auch nach längerer Kontaktzeit keine Abgabe von organischen Substanzen oder Geschmacksbeeinflussung.

Eigenschaften	XH 89 062	XH 89 074	H 81 003	H 81 005
Chemische Charakterisierung	modifiziertes, cycloaliphatisches Polyamin	modifiziertes, cycloaliphatisches Polyamin	modifiziertes, aromatisches Polyamin	modifiziertes, aromatisches Polyamin
Dichte bei 20 °C in kg m ⁻³	1010	1010	1125	1130
Viskosität bei 25 °C in cP (Höppler)	50–60	50–60	etwa 4000	etwa 5400
Farbzahl nach Gardner	1	1	etwa 18	etwa 18
H-Äquivalent	86,5	86,5	115	115
Mischungsverhältnis mit G 16.05 in Gewichtsteilen	100 : 45	100 : 45	100 : 60	100 : 60
Topfzeit als 100-g-Ansatz bei 20 °C, gemessen in Minuten	25	40	> 8 Std.	25

Der neue *Grilonit-Harz-Typ G 16.05* der Emser Werke AG stellt einen wesentlichen Beitrag zur Lösung dieser Probleme dar. *Grilonit G 16.05* ist ein mittelviskoses, kristallisationsfreies, nichtmodifiziertes Epoxidharz auf Basis isomerer Bisphenole und Epichlorhydrin. Im Vergleich zu konventionellen, nichtmodifizierten, flüssigen Epoxidharzen zeichnet sich *Grilonit G 16.05* durch seine auch unter extremen Bedingungen nichtkristallisierenden Eigenschaften und niedrigere Viskosität aus, wodurch die Verarbeitungseigenschaften, besonders für lösungsmittelfreie Beschichtungssysteme, wesentlich verbessert werden. Die in Kombination mit verschiedenen Härtern im durchgehärteten Zustand erreichbaren mechanischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften sowie chemischen Beständigkeiten sind gleich gut bis besser als die mit den bisher bekannten, unmodifizierten Epoxidharzen erreichbaren Werte. Die nichtkristallisierenden Eigenschaften bleiben auch nach Modifizierung mit reaktiven Verdünnern oder Füllstoffen bei jeder Lagerungstemperatur erhalten. Aufgrund der im Vergleich zu konventionellen Epoxidharzen relativ niedrigen Verarbeitungsviskosität ist es möglich, zur Einstellung bestimmter Verarbeitungsviskositäten geringere Anteile an Modifizierungsmitteln (z. B. reaktive Verdünnern usw.) zu verwenden, wodurch in bestehenden Formulierungen erhebliche Verbesserungen, besonders in bezug auf die ther-

Die Härter *H 81 003* und *H 81 005* besitzen in Kombination mit *Grilonit G 16.05* hervorragende Chemikalienbeständigkeiten und werden aufgrund ihrer sehr unterschiedlichen Härtungsgeschwindigkeit vorzugsweise als Gemische eingesetzt. In Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis werden mit *Grilonit G 16.05* bei 20 °C und einer Ansatzgröße von 100 g die nachfolgenden Topfzeiten erhalten:

<i>Grilonit G 16.05</i>	<i>H 81 003</i>	<i>H 81 005</i>	Topfzeit
100 Gewichtsteile	60 Gewichtsteile	—	> 8 Std.
100 "	50 "	10 Gewichtsteile	etwa 3 ½ Std.
100 "	40 "	20 "	80 Min.
100 "	30 "	30 "	45 Min.
100 "	20 "	40 "	35 Min.
100 "	10 "	50 "	30 Min.
100 "	—	60 "	25 Min.

Im Vergleich zu konventionellen unmodifizierten Epoxidharzen weist *Grilonit G 16.05* etwa gleich lange Verarbeitungs- und Härtungszeiten auf. Abb. 1 und 2 zeigen den Härtungsverlauf nach König (DIN 53 157) bei 5 °C und 20 °C der nachfolgenden Formulierungen.

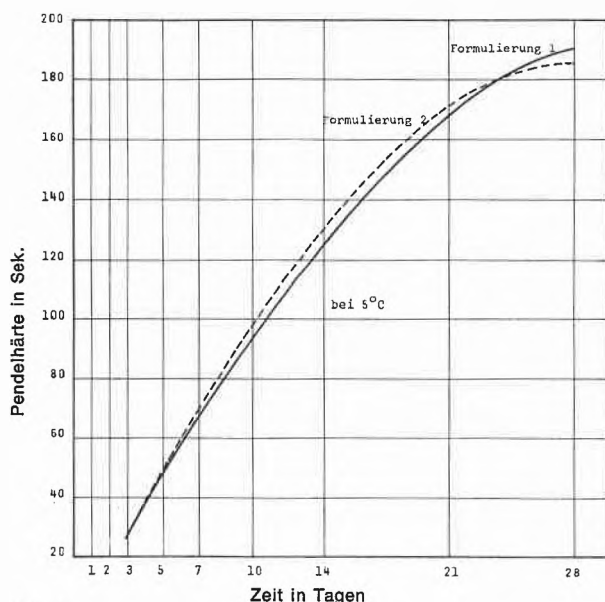


Abb. 1

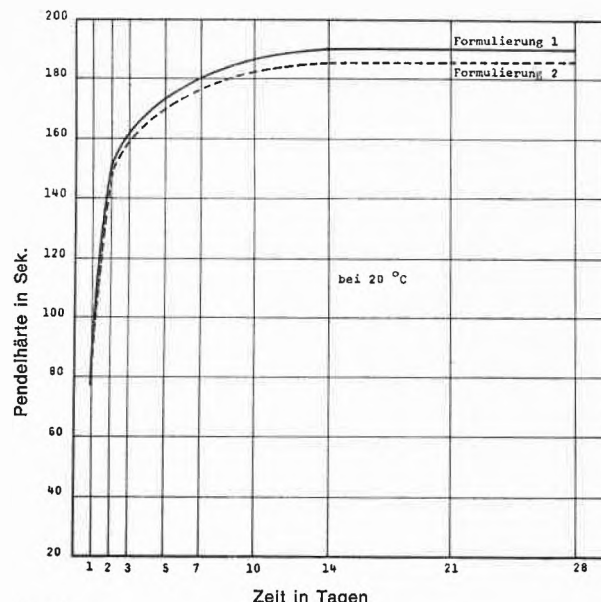


Abb. 2

Formulierung 1

- 100 Gewichtsteile *Grilonit GM 13.02*
(konventionelles unmodifiziertes flüssiges Epoxidharz)
45 Gewichtsteile *Grilonit XH 89 062*

Formulierung 2

- 100 Gewichtsteile *Grilonit G 16.05*
45 Gewichtsteile *Grilonit XH 89 062*

Ebenfalls identisch sind im ausgehärteten Zustand die mechanischen Eigenschaften. Beide Formulierungen ergeben bei einer Filmdicke von etwa $3 \cdot 10^{-7}$ m nach 21 Tagen einen Erichsen-Tiefungswert gemäß DIN 53 156 von 0,4 mm, und die Gitterschnittprüfung gemäß DIN 53 151 weist Kennwerte von 2 auf.

Die nachfolgenden Ausführungen charakterisieren anhand einiger Richtformulierungen die Eigenschaften lösungsmittelfreier Beschichtungssysteme auf Basis von *Grilonit G 16.05* mit den Härtern *XH 89 062*, *XH 89 074* und *H 81 003/H 81 005*.

Prüfung des Härtungsverlaufes

Der Härtungsverlauf wurde bei 5 °C und RT mit dem Pendelhärteprüfgerät nach König, Typ 299, gemäß DIN 53 157, bestimmt. Die Trockenfilmdicke betrug durchschnittlich $3 \cdot 10^{-7}$ m. Abb. 3 und 4 zeigen den Härtungsverlauf der unpigmentierten und Abb. 5 und 6 der pigmentierten Richtformulierungen.

Prüfung der Dehnungsfähigkeit und Haftfestigkeit

Die Dehnungsfähigkeit und Haftfestigkeit wurde nach DIN 53 156 mit dem Erichsen-Tiefungsgerät gemessen. Die Trockenfilmdicke betrug durchschnittlich $3 \cdot 10^{-7}$ m, und die Prüfungen erfolgten nach 7, 14 und 21 Tagen Lagerung bei RT.

Richtformulierung	1	2	3	4	5	6
7 Tage	0,4	0,3	0,7	0,2	2,2	0,35
14 Tage	0,4	0,3	0,6	0,2	2,3	0,35
21 Tage	0,4	0,3	0,7	0,3	2,3	0,35

Richtformulierungen

	Formulierung 1	Formulierung 2	Formulierung 3	Formulierung 4	Formulierung 5	Formulierung 6
	Gewichtsteile	Gewichtsteile	Gewichtsteile	Gewichtsteile	Gewichtsteile	Gewichtsteile
<i>Grilonit G 16.05</i>	100,0	50,0	100,0	50,0	100,0	50,0
Titandioxid, Rutil	—	18,0	—	18,0	—	18,0
Plastorit 0000	—	30,5	—	30,5	—	30,5
Polypropylenglykol 420	—	1,0	—	1,0	—	1,0
Aerosil	—	0,5	—	0,5	—	0,5
<i>Grilonit XH 89 062</i>	45,0	22,5	—	—	—	—
<i>Grilonit XH 89 074</i>	—	—	45,0	22,5	—	—
<i>Grilonit H 81 003 / H 81 005</i> (1 : 4 in Gewichtsteilen)	—	—	—	—	60,0	30,0
Verarbeitungszeit in Minuten bei RT, als 100-g-Ansatz gemessen	25	40	40	75	30	73

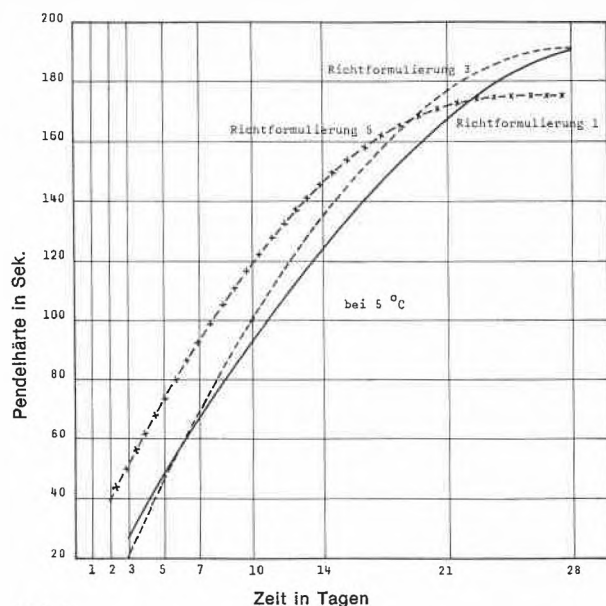


Abb. 3

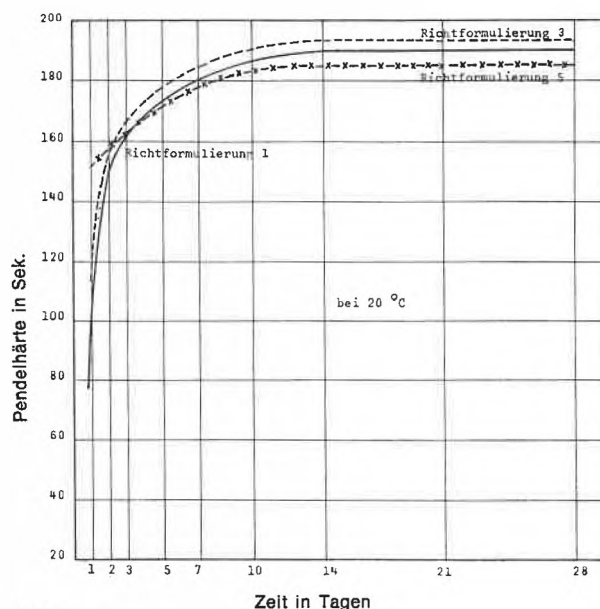


Abb. 4

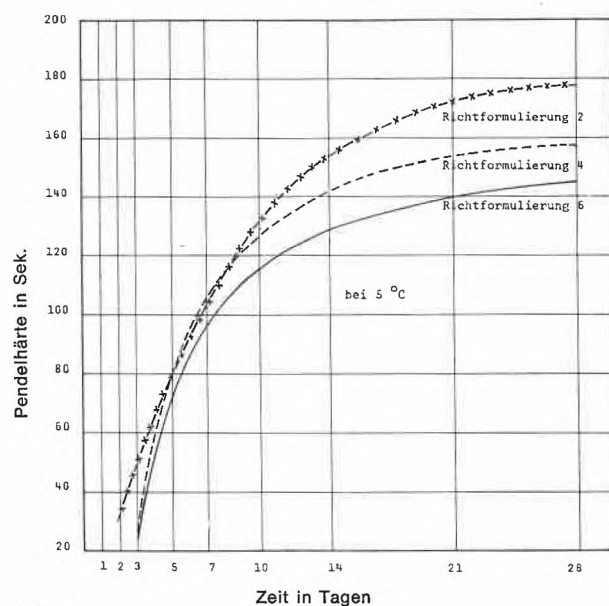


Abb. 5

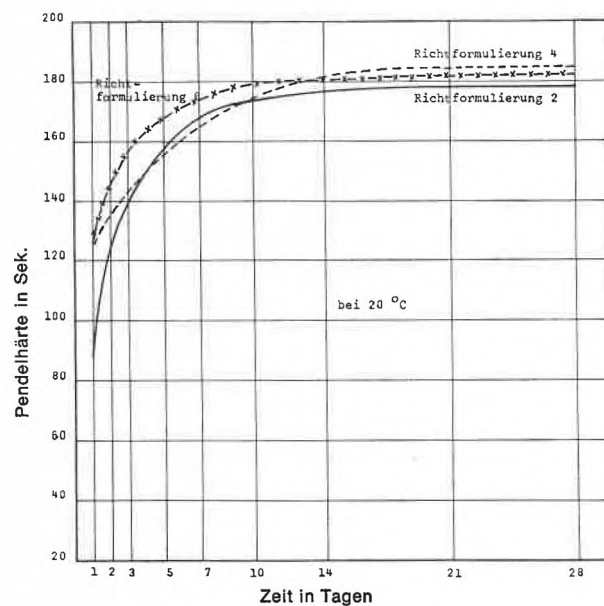


Abb. 6

Prüfung auf Verformung des Anstrichträgers und des Anstriches

Für die Prüfung auf Verformung des Anstrichträgers und des Anstriches wurde das Kugelschlagprüfgerät nach Erichsen, Typ 304, verwendet. Als Anstrichträger dienten sandgestrahlte und mit Trichloräthylen entfettete, $150 \times 100 \times 1$ mm große Eisenbleche. Die Trockenfilmdicke betrug etwa $4 \cdot 10^{-7}$ m, und die Prüfung erfolgte nach einer Härtingszeit bei RT von 21 Tagen.

Prüfung zur Beurteilung der Widerstandsfähigkeit von Anstrichen gegen die Beanspruchung durch kleine, sich oft wiederholende Schläge

Der Kugelstrahlversuch nach DIN 53 154 wurde mit dem Erichsen-Kugelstrahlschacht, Typ 273, durchgeführt. Es wurden die gleichen Prüfbleche wie im vorher beschriebenen Versuch eingesetzt. Die Trockenfilmdicke betrug ebenfalls $4 \cdot 10^{-7}$ m, und die Prüfung erfolgte nach einer Härtingszeit von 21 Tagen bei RT.

Richtformulierung	1	2	3	4	5	6
Einbeulversuch	16 inch-pounds	6 inch-pounds	16 inch-pounds	6 inch-pounds	25 inch-pounds	8 inch-pounds
Ausbeulversuch	2 inch-pounds	2 inch-pounds	2 inch-pounds	2 inch-pounds	2,5 inch-pounds	etwa 2,5 inch-pounds

Richtformulierung	1	2	3	4	5	6
Anzahl Kugeln	15 000	15 000	15 000	15 000	15 000	15 000
Kennwert	B	A	B	A	B	A

Legende:

Kennwert A: Der Anstrich bedeckt den Untergrund lückenlos, Markierungen vom Aufprall der Kugeln sind zulässig.

Kennwert B: Der Anstrich bedeckt den Untergrund nicht mehr lückenlos. Die freigelegte Fläche beträgt insgesamt weniger als 7 cm² (geschätzt).

Prüfung zur Ermittlung des Verhaltens von beschichteten Gegenständen bei mechanischer Beanspruchung durch Schlag

Für den Schlagversuch nach DIN 51 155 wurden die gleichen Prüfbleche mit der gleichen Trockenfilmdicke wie in den vorher beschriebenen Versuchen verwendet. Als Prüfgerät diente das Schlagprüfgerät nach Wegner. Die Prüfungen wurden an den pigmentierten Systemen durchgeführt.

Richtformulierung	2	4	6
Kp	> 10	> 10	> 10

Bemerkung:

Bei Durchführung der Prüfung wird unter den beschichteten Gegenstand ein Filzbelag von etwa 1 cm Dicke gelegt.

Lacke mit Perl- und Perlmutteffekt *

Derartige Effekte werden erzeugt durch Glanzpigmente (natürliche und synthetische Perllessenz) und Aluminium- und Bronzepulver.

Glanzpigmente sind transparente oder durchscheinende blättchenförmige Kristalle, deren Glanz und Brillanz durch die Reflektion eines Teiles des einfallenden Lichtes und durch Weiterleitung des Restes zu den unteren Kristallen erzeugt wird. Durch die gleichzeitige Reflektion des Lichtes aus mehreren Schichten wird der schimmernde perlmuttartige Effekt erzielt.

Im Gegensatz dazu wird bei den Metallpulvern das gesamte Licht an der Oberfläche jedes Teilchens reflektiert. Dadurch ist der von ihnen erzielte Glanz metallischer und nicht so weich wie derjenige der Glanzpigmente. Außerdem dunkeln die Metallpulver gern nach und lassen die Produkte leicht graustichig erscheinen.

Bei den Glanzpigmenten unterscheidet man zwischen der natürlichen und der synthetischen Perllessenz.

Bei der natürlichen Perllessenz, auch Fischsilber und Essence d'Orient genannt, handelt es sich um nadel- oder blättchenförmig kristallisiertes Guanin (Amino-6-hydroxipurin). Dieses wird von den Schuppen gewisser Fische gewonnen. Aufgrund der geringen Ausbeute ist das so gewonnene Pigment recht teuer. Im Handel ist Guanin in 11-

* Die Ausführungen wurden uns freundlicherweise von der Firma Dr. Vogt & Co., D-5 Köln, vertreten in der Schweiz durch die Theodor Christ AG, CH-4147 Aesch, zur Verfügung gestellt.

Prüfung der Heizölbeständigkeit gemäß Vorschrift der Gütegemeinschaft Tankschutz e.V. (BRD), Fassung März 1967

Als Prüfmedium diene ein Gemisch aus 4 Teilen Prüflöl MVA 6235 (Firma Haltermann, Hamburg), und 1 Teil 0,5 gewichtsprozentige Kochsalzlösung. Die zu prüfenden Beschichtungssysteme wurden mit einem Pinsel auf sandgestrahlte und mit Trichloräthylen entfettete, 150×70×2 mm große Eisenbleche in einer Trockenfilmdicke von etwa 4·10⁻⁷ m aufgetragen. Die Beurteilung erfolgte nach einer Prüfdauer von 3 Monaten bei 40 °C.

Richtformulierung	2	4	6
Ölzone	i. O., keine Blasenbildung oder Erweichung	i. O., keine Blasenbildung oder Erweichung	i. O., keine Blasenbildung oder Erweichung
Wasserzone	dito	dito	dito

Zusammenfassung

Lösungsmittelfreie Beschichtungssysteme, für die bevorzugt flüssige, nichtmodifizierte Epoxidharze eingesetzt werden, haben in den vergangenen Jahren nicht so an Bedeutung gewonnen, wie es, besonders vom Standpunkt des Umweltschutzes aus, wünschenswert wäre. Auf die hierfür verantwortlichen Hindernisse wird hingewiesen. Die Entwicklung der neuen mittelviskosen, nichtkristallisierenden Epoxidharz-Type *Grilonit G 16.05* der Emser Werke AG ist ein wesentlicher Beitrag zur Lösung einiger dieser Probleme. *Grilonit G 16.05* ist ein nichtmodifiziertes Epoxidharz auf Basis isomerer Bisphenole und Epichlorhydrin. Die Verwendung dieser Epoxidharz-Type in lösungsmittelfreien Beschichtungssystemen wird anhand von Richtrezepturen und lacktechnischen Prüfungen beschrieben.

bis 33prozentiger Konzentration erhältlich, suspendiert in Weichmachern, Lösungsmitteln, Harzlösungen, Ölen oder Wasser.

Diese Fischsilbersuspensionen werden vor allem in Nagellacken verwendet, aber auch in Perllacken zur Herstellung künstlicher Perlen. Wegen der außergewöhnlichen Licht- und Schwefelbeständigkeit des Guanins finden Fischsilbersuspensionen auch bei Lederzurichtungen, vor allem bei der Herstellung von Lackledern, ein bedeutendes Anwendungsgebiet. Gelegentlich werden sie auch bei der Autolackierung eingesetzt.

Während die Verwendung von Fischsilber seit mehr als hundert Jahren bekannt ist, wurden die synthetischen Glanzpigmente erst in den dreißiger Jahren entwickelt. Im Gegensatz zu dem Naturprodukt Fischsilber fallen sie immer in gleichmäßiger Qualität an und sind darüber hinaus wesentlich preisgünstiger.

Für die kosmetische Industrie spielen heute Glanzpigmente auf Wismutoxidchlorid-Basis eine bedeutende Rolle.

Für die industrielle Anwendung haben sich überwiegend Glanzpigmente auf Basis anorganischer Bleiverbindungen durchgesetzt. Sie können in alle Kunststoffe und Lacke eingearbeitet werden, die transparent, also lichtdurchlässig, sind. Jede Art von Trübung, z. B. eine zusätzliche Einfärbung mit deckenden Pigmenten, schädigt die glanzgebende Wirkung der Glanzpigmente. Will man neben dem Perleffekt noch zusätzliche Farbtöne erzeugen, sollten transparente oder kolloidlösliche Farbstoffe verwendet werden.

Eine geringe Zugabe eines organischen Pigmentes ist auch noch vertretbar.

Im Handel sind die synthetischen Glanzpigmente in 35- bis 90prozentiger Konzentration erhältlich, suspendiert in Weichmachern, Lösungsmitteln, Harzlösungen, Ölen oder Wasser.

Sämtliche Glanzpigmente bestehen aus blättchenförmigen Kristallen, die bei der Einarbeitung in Lacke mittels Farbwalze und Schnellrührer zerbrechen können, wodurch sie ihre glanzgebenden Eigenschaften weitgehend verlieren. Die Zugabe zu dem fertigen Lack sollte deshalb durch einfaches Einrühren erfolgen.

Diese Lacke werden mit einer der allgemein üblichen Techniken durch Tauchen, Spritzen, Streichen aufgetragen. Optimaler Glanz wird dann erzielt, wenn die größtmögliche Zahl von Glanzpigmentkristallen parallel zur Oberfläche orientiert wird. Die zur Orientierung notwendigen Fließvorgänge, bei denen sich die Kristalle parallel zur Fließrichtung orientieren, sind dann gewährleistet, wenn die Lösungsmittel nicht zu schnell entweichen. Dadurch wird den Kristallen Gelegenheit gegeben, in die gewünschte Orientierung zu fließen, bevor sie in ihrer Lage fixiert werden.

Bezüglich der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Glanzpigmente wäre vor allem die sehr gute Lichtbeständigkeit zu erwähnen, während die Säure- und Schwefelbeständigkeit als schlecht zu bezeichnen ist. Es ist deshalb auf Abwesenheit von Säuren zu achten, weil sonst eine Glanzeinbuße in Kauf genommen werden muß. In Gegenwart von Schwefelwasserstoff kann eine Dunkel-färbung besonders dann auftreten, wenn die glanzpigmenthaltige Lackschicht keinen porenfreien Film bildet. In diesem Fall müßte das Glanzpigment durch das absolut schwefelbeständige Fischsilber ersetzt werden.

Glanzpigmente finden in der Lackindustrie folgende Anwendungsgebiete:

Lederlacke

Zugerichtetes Leder wird häufig mit perl- und perlmuttartigen Effekten im Finish versehen. Hierzu eignen sich Glanzpigment N 14 Super I perlweiß und Iris-Glanzpigmente gelb, rot, grün und blau.

Da, wie bereits erwähnt, Glanzpigmente nicht beständig gegen Schwefelwasserstoff sind, ist bei hellen Ledern mit einem Nachdunkeln zu rechnen. In diesen Fällen empfehlen wir die Verwendung von Fischsilber Hochglanz M.

2 bis 5 Teile Glanzpigment N 14 Super I oder Fischsilber Hochglanz M werden zu 100 Teilen eines geeigneten Lackes auf Basis Nitrocellulose, Acrylharz oder Polyurethan beigemischt und dann das mit einer Bügelzurichtung versehene Leder 1 bis 3 Kreuz überspritzt.

Mit den Iris-Glanzpigmenten lassen sich besonders schöne Effekte auf Schleifbox und bei schwarzem Lackleder erzielen.

Hammerschlaglacke

Im Gegensatz zu den mit Aluminiumpulver erzielbaren metallischen Hammerschlageffekten zeichnen sich Glanzpigmente durch silberglänzende Effekte aus, die besonders bei zarten Pastelltönen zur Wirkung kommen.

Für lufttrocknende Hammerschlaglacke eignet sich vor allem Glanzpigment N 14 Super I. Empfohlene Zugabe: 5 bis 10 Teile zu 100 Teilen fertigem Lack.

Für Hammerschlageinbrennlacke empfehlen wir Glanzpigment 14 Super in Toluol oder Xylol, wenn die Einbrenntemperatur 120 °C überschreitet und die Einbrenndauer länger als eine halbe Stunde beträgt. Empfohlene Zugabe: 4 bis 8 Teile zu 100 Teilen fertigem Lack.

Zur Erzielung farbiger Hammerschlageffekte eignen sich Iris-Glanzpigmente mit Zweifarbenefekt oder die Kombination der Glanzpigmente in Perlweiß mit transparenten, löslichen Farbstoffen.

Holzlacke

Das Nachdunkeln von Hölzern, vor allem im Sonnenlicht, läßt sich auch bei Mitverwendung von UV-Absorbern in Klarlacken nicht vermeiden.

Die Zugabe von Glanzpigment N 18 zu einem Klarlack auf Nitro-Kombi-Basis bewirkt eine eindeutige und nachhaltige Aufhellung, ohne daß die Maserung des Holzes überdeckt wird. Empfohlene Zugabe: 2 bis 5 Teile Glanzpigment N 18 zu 100 Teilen fertigem Lack.

Perlack

Die Herstellung künstlicher Perlen durch Tauchen von Glasperlen in einem Perlack ist seit langem bekannt. Derartige Lacke auf Basis Äther-Alkohol-Colloidum wurden vor der Entwicklung der synthetischen Glanzpigmente ausschließlich mit Fischsilber eingefärbt. Sie haben bis zum heutigen Tag eine gewisse Bedeutung, obwohl das Fischsilber aus wirtschaftlichen Erwägungen mehr und mehr von den synthetischen Glanzpigmenten verdrängt wird.

Besondere Bedeutung kommt hier wiederum dem Glanzpigment N 14 Super I und den Iris-Glanzpigmenten zu. Empfohlene Zugabe: 5 bis 10 Teile zu 100 Teilen fertigem Lack.

Perlacke auf Basis Nitrocellulose und Kunstharzen finden heute zahlreiche Anwendungsgebiete. Sie werden u. a. verwendet zur Erzeugung eines Perleffektes auf

Kunststoffen aller Art	Filmleinwänden
Kunstleder	Bijouteriewaren
Papier (Druckfarben)	Knöpfen und Schnallen
Möbeln	Kerzen
Automobilen	

Die Liste der Anwendungsgebiete ließe sich noch fortsetzen, zumal ständig neue Anwendungsarten gefunden werden.

Developments in British Paint Machinery

Historically, paint manufacture has involved the production of relatively small batches of materials which are subsequently blended, or diluted with solvents, to give a product of the desired consistency. The steadily increasing demand for paint has led manufacturers to modify their production techniques, however, partly to make for more efficient and economical use of labour, and partly to ensure a more uniform quality of product. This change in methods has in

turn created a need for more sophisticated machinery, particularly in the fields of filtration and mixing.

The provision of efficient filtration in a modern paint plant presents many engineering problems. A British company¹ which specialises in liquid straining machines for the paint and printing-ink industries has recently (June 1971) developed a strainer, that is designed for high volume in-line production.

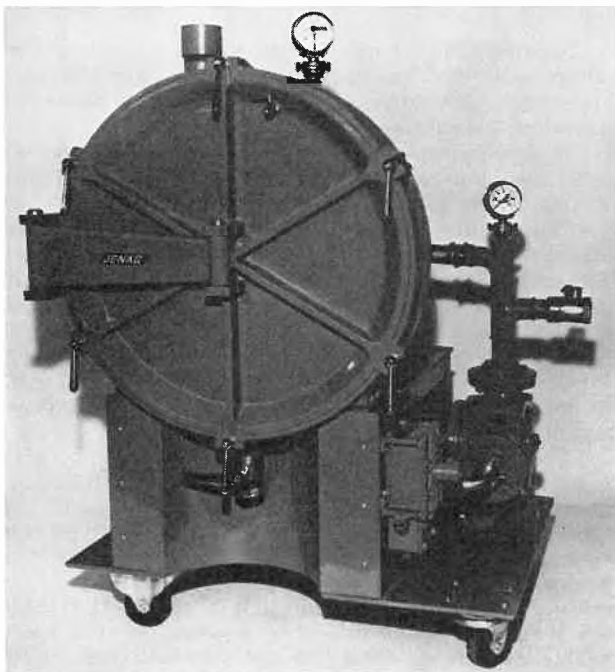


Fig. 1. The Jenag 3000 liquid strainer is suitable for oil-, organic solvent- or water-based paint products, dependent on the model

Known as the *Jenag 3000*, the new machine is available in three models: a) for oil- and organic solvent-based products; b) for water-based products; and the third model which is suitable for both oil- and water-based products. The machine is robust and compact, and mounted on castors so that it can be moved from one production line

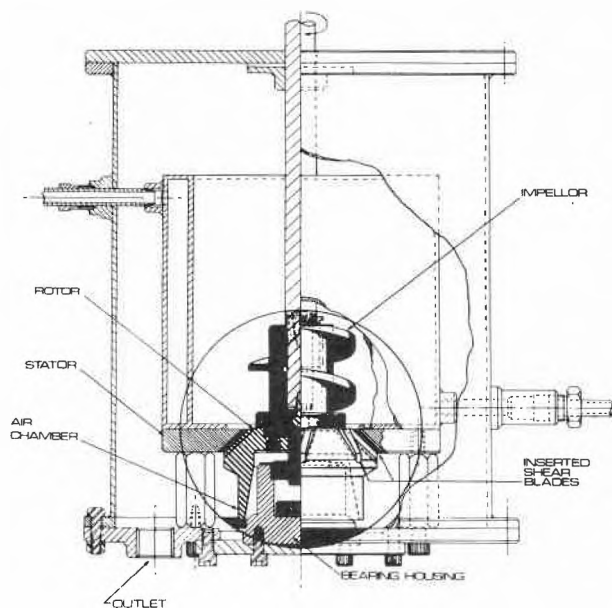


Fig. 2. Diagram of the air-sealed bearing of a Colwyn mixer made by Winn & Coales Ltd. Minimum mixing times and thorough, even dispersions of ingredients are achieved through the use of precision-engineered rotor and stator units, each with hardened and ground shear-blades. The gap between rotor and stator blades is adjustable from 0.1 mm upwards and is achieved from one point only at the main shaft, ensuring that the gaps remain parallel

to another. Each model will throughput up to 2700 imperial gallons/hour (12 000 litres/h) at viscosities up to 50 poises.

In common with the maker's other strainers, the new machine is designed to operate with minimal attention and maintenance; diaphragm-type pressure gauges on the suction side of the filter line gives a clear indication of the amount of contamination present. Power is provided by a 5.5 kW motor operating on 380/440-volt three-phase alternating-current, all the electric fittings being certified for Group 11 gases.

For a machine of such capacity, the strainer is remarkable compact. Overall dimensions are: height 168 cm, length 137 cm, and depth 102 cm. The weight is approximately 680 kg.

Feed to the machine is by direct coupling to an inlet at a height of 165 cm from the ground; supply can be either from a tank or a mixer, according to the design of the production line. Other machines made by the company for straining and filtering paints or inks include a portable table-top strainer for small batch production or laboratory use.

Designed to prevent disaster

Another British company², which has manufactured disintegrating, mixing, and emulsifying machines for more than forty years, has found the most common cause of mechanical breakdown in this type of plant to be failure of glanded bearings and seals due to abrasives in the compounds being processed. Such breakdowns are disastrous in the paint industry—as they are also, for example, in the food industry—since the contamination by oil or grease of a batch of material during mixing entails irremediable waste.

The company's mixers now employ a permanent barrier, to protect the lower bearings from the ingredients being processed, in the form of an inverted chamber, attached to the mixing head and the vertical shaft mechanism, which contains air at atmospheric pressure. The new system, shown diagrammatically in the accompanying illustration, is said to assure complete protection during the life of the bearing; trials have shown that a mixer operating with abrasive materials would now have a life of some five years, compared with a working life of six months with an orthodox, unprotected bearing. Shell Tivela³ lubricant was used in the bearings, which are provided with replaceable shear blades, thus further reducing maintenance costs.

Standard mixers in the range may be heated by steam, water, or oil, and a tapped entry to the inner chamber allows thermostatic control of the ingredients being mixed. Equally, the inner chamber may be cooled if required.

The changed production methods introduced by paint makers have had repercussions on manufacturers of raw materials for the industry. Pigment processors now offer their products in a more finely ground state to suit high-speed mixers; and the manufacturers of resins offer formulations which can be easily handled on modern high-volume paint-making lines.

Resin pellets

A firm⁴ in Britain which specialises in synthetic-resin plant has developed a pelletising machine for this product. The machine extrudes molten resin, at low pressure, through a series of nozzles, forming rods ranging from 1.5 to 4.5 mm diameter. The rods are led on to a continuous woven metal belt which is sprayed with water, the shock of which seals the rod surfaces against ingress of

water and promotes rapid cooling of the resin. The rods can be closely spaced on the belt, allowing high rates of throughput and economical use of plant space.

While still on the cooling conveyer, the rods are submitted to an air blast to remove surface moisture, any residual dampness being dried by a stream of warm air after they have been broken into the required length by means of rubber-covered rollers.

Excellent results are said to have been obtained with resins having melting points ranging from 50 to 190 °C. Water ingress has been negligible and both time and labour costs have been reduced. Since ventilation is also simpli-

fied, the plant should prove of interest to an increasing number of those paint manufacturers who have discovered the economic feasibility of making basic resins for their own use.

J. Q. Radcliffe

Companies and supplier of lubricant mentioned in

- 1 Jenag Equipment Ltd., 16 Arnside Road, Waterlooville (Hampshire, England).
- 2 Winn & Coales Ltd., Denso House, Chapal Road, London SE 27.
- 3 Shell International Petroleum Company Ltd., Shell Centre, London SE 1.
- 4 Hygrotherm Engineering Ltd., Whitworth House, 115 Princess Street, Manchester M1 6JR (England).

Der Verein Österreichischer Chemiker

Kurze geschichtliche Darstellung anlässlich der 75-Jahr-Feier und der gemeinsamen Tagung mit der Gesellschaft Deutscher Chemiker vom 17. bis 20. Mai 1972 in Wien.

Am 18. Juni 1897 fand die konstituierende Versammlung des Vereins Österreichischer Chemiker statt, der sich zunächst durch den Zusatz «in Wien» gegen andere Vereinigungen ähnlicher Zielsetzung abgrenzte, aber 1900 die Ortsbestimmung wegließ und bald Mitglieder aus allen Teilen der Donaumonarchie erfassen konnte. Der Verein gab schon ab 1898 die *Österreichische Chemiker-Zeitung* heraus und entwickelte, vor allem durch seine Gründungsmitglieder Karl Hazura, Josef Klaudy, Emmerich Meißl und bald auch Rudolf Wegscheider, eine umfassende Aktivität sowohl im Sinne einer Fachvereinigung als auch einer Standesvertretung.

Er befaßte sich mit dem Lebensmittelgesetz, dem Patentgesetz, der Prüfungsordnung für Lebensmittelchemiker, einem neuen Zolltarif, Gutachten über Handelsverträge, Vorbereitung von Warenverzeichnissen, rechtlichen Fragen der Anstellung von Chemikern und natürlich auch mit dem Chemieunterricht an Mittelschulen sowie der Reform des Hochschulstudiums in Chemie.

Zehn Jahre nach Gründung gehörten dem VÖCh etwa 700 Mitglieder an, davon 215 aus Wien, 70 aus den anderen Teilen des jetzigen Österreich, 220 aus Böhmen, Mähren und Schlesien, je über 50 aus Ungarn und Deutschland; bis 1914 stieg die Mitgliederzahl auf rund 1100 an. Nach dem Ersten Weltkrieg durchstand der Verein, nun auf das kleine Österreich beschränkt, eine Krise, doch zeigt sich das Wiederaufleben 1923 in dem mit Mitteln der Industrie errichteten «Hazura-Wegscheider-Stipendienfonds» für Chemie-Dissertanten. 1926 wurde eine Fachgruppe für Lebensmittelchemie, 1930 eine für Erdöl gegründet. In den Krisen Jahren wurde die *Österreichische Chemiker-Zeitung* dem Verlag Springer übertragen (1937) und erlebte unter der Redaktion von Hermann Mark eine Blüte, die durch die Ereignisse des Jahres 1938 mit Auflösung des Vereins natürlich beeinträchtigt wurde. Bemerkenswert und für die Qualität der Zeitung wie der Herausgeber sprechend ist aber, daß sie noch bis September 1942 als «*Österreichische Chemiker-Zeitung*» erschien und erst dann als «*Wiener Chemiker-Zeitung*».

1946 wurde der VÖCh wieder begründet und als Präsident der von 1938, Ernst Späth, wiedergewählt. In der Nachkriegszeit hat sich der Schwerpunkt der Vereinstätigkeit weiter in Richtung auf eine Fachvereinigung verschoben. Dies kommt zunächst in der intensiven Vortragstätigkeit in Wien und den Landeszeigstellen, vor allem an

den Hochschulorten, zum Ausdruck, in größeren Vortragsveranstaltungen zum Teil mit den angeschlossenen Vereinen, aber auch gemeinsam mit den Chemischen Gesellschaften der Nachbarstaaten, insbesondere auch mit der Gesellschaft Deutscher Chemiker, mit der zahlreiche Doppelmitgliedschaften bestehen. Sie stellen die Verständigung über wissenschaftliche und technische Probleme in den Vordergrund der Vereinstätigkeit. Auch der Kontakt mit den Oststaaten, der österreichischen Tradition entsprechend, wurde durch gemeinsame Veranstaltungen sehr gefördert.

Unter der Präsidentschaft von Karl Büche 1951–1966 wurden die Studienhilfsaktionen zur Förderung des akademischen Nachwuchses durch Stipendien und rückzahlbare Studienbeihilfen zu einem wesentlichen Anliegen des Vereins. Zu Ehren des um den VÖCh außerordentlich verdienten Professors Ebert wurde der Ludwig-Ebert-Stipendienfonds geschaffen; ein Dr. Lambrechts-Fonds dient dem gleichen allgemeinen Zweck, ein F. X. Mayer-Fonds der Förderung der Spektroskopie. In den letzten Jahren gelang Präsident Karl Schröder (1967–1970) der Aufbau eines Forschungsfonds, welcher der Lösung ausgewählter Projekte durch junge Akademiker an den Hochschulen zugute kommt. Unter Präsident Erich Hayek (ab 1971) entwickelte der Verein mit der Abhaltung von Fortbildungskursen über neue instrumentalanalytische Methoden für bereits im Berufsleben stehende Chemiker eine weitere Aktivität.

Der Auszeichnung besonders qualifizierter technischer und wissenschaftlicher Chemiker dient die Auer-von-Welsbach-Medaille einerseits, die Loschmidt-Medaille sowie die Ehrenmitgliedschaft andererseits.

Eine gute Zusammenarbeit besteht mit den angeschlossenen speziellen Fachvereinigungen, nämlich der Österreichischen Vereinigung der Zellstoff- und Papierchemiker, der Österreichischen Gesellschaft für Chemiewirtschaft, dem Verein Österreichischer Ledertechniker und dem Verein Österreichischer Chemieingenieure und Chemotechniker. Zu den etwa 1800 Mitgliedern des VÖCh kommen so noch weitere über 900 mittelbar erfaßte Fachkollegen. Schließlich pflegt der VÖCh auch die Kontakte mit den großen internationalen chemischen Verbänden und vertritt darin Österreich. Dadurch sind wertvolle Informationen seiner Mitglieder in den verschiedensten Bereichen möglich.

np.

Wirtschaft

Chronique économique

Les prix de gros des produits chimiques remarquablement stables depuis dix ans

L'Office fédéral de l'industrie, des arts et métiers et du travail (OFIAMT) publie régulièrement dans *La Vie Economique* quatre pages de chiffres sous le titre «Indice des prix de gros de certaines catégories de marchandises».

Même si ces indications ne sont la lecture de chevet de personne, elles sont indispensables à qui – autorités fédérales ou commentateur économique – entend observer l'évolution de la conjoncture économique du pays: hausses et baisses de ces indices sont comparables aux variations de l'aiguille d'un baromètre, annonciatrices de beau temps ou de précipitations.

Adaptés aux conditions du marché et de la structure économique nationale d'aujourd'hui, ces indices ont fait l'objet d'une révision ayant pris 1963 pour année de référence (100). On dispose donc d'une décennie pour examiner la façon dont les choses ont évolué. Précisons, en ce qui concerne les méthodes de calcul, que les données servant de base à l'établissement de ces indices tiennent compte du prix des biens importés (auquel cas, on prend en considération le prix francisé dédouané frontière suisse) aussi bien que de celui des marchandises nationales (qui s'entend «à partir du producteur»).

Sans commune mesure avec l'évolution de l'indice suisse des prix à la consommation (couramment appelé «indice du coût de la vie»), il est évident que l'indice des prix de gros traduit un renchérissement (le contraire serait étonnant): à fin mars 1972, la moyenne nationale était à 117,1 points, soit 13 points de plus qu'en 1968, année où s'est manifesté le début d'une relative «flambée».

En jetant un coup d'œil aux différents éléments qui entrent dans la composition de cet indice, on constate que la plupart des marchandises ont plus ou moins renchéri depuis 1963, tels les produits agricoles et matières premières pour denrées alimentaires (+ 16,9 points), les produits énergétiques (+ 31,8), les produits alimentaires, boissons et tabacs (+ 19,9), les bois et liège (+ 12,1), les papiers et ouvrages en papier (+ 13,3), les peaux, cuirs, caoutchouc et ouvrages en plastique (+ 8,9), les matériaux de construction, céramiques et verre (+ 40,2), les métaux et ouvrages en métal (+ 32,1), les matériaux pour la construction (+ 25,7).

Seuls ont fait exception à ce renchérissement général les textiles (fibres, fils, tissus et finissage) qui ont même accusé une baisse par rapport à 1963 et ont inscrit à 98,3 leur indice des prix de gros à fin mars 1972.

Et qu'a fait le groupe «chimie et produits connexes»? De l'indice 100 en 1963, il est passé à... 100,1 en mars 1972, d'où une hausse de 0,1 point. On peut donc, sans crainte d'être démenti, parler d'une remarquable stabilité qui n'a pratiquement pas cessé depuis que l'indice est calculé selon les normes actuelles. Preuve en soit la récapitulation suivante:

1963	= 100
1966	= 99,2
1967	= 101
1968	= 101,4
1969	= 97,7
1970	= 97,7
1971	= 100,4 (mars)
1971	= 100,9 (septembre)
1972	= 100,1 (mars)

Ainsi, au cours de ces dernières années – notamment depuis 1968 – alors que la majorité des autres produits connaissaient un renchérissement plus ou moins important, les prix des chimiques enregistraient un recul qui, même minime, mérite d'être souligné tout particulièrement.

L'indice général suisse est la composante de plusieurs éléments. Il en est évidemment de même de l'indice spécifique des produits chimiques et connexes. Sans remonter jusqu'à 1963, mais en nous contentant de considérer les douze mois qui se sont écoulés entre mars 1971 et mars 1972, voyons de quelle façon ont évolué les divers éléments qui, regroupés, constituent ce «miroir» de la chimie.

Ce sont quatorze catégories de produits qui sont prises en considération, selon une subtile pondération qui permet à la Société Suisse des Industries Chimiques – qui assume cette mission de confiance – de communiquer à l'OFIAMT deux fois l'an les données concernant cet important secteur de notre économie.

Plutôt que de longs commentaires, nous avons pensé préférable de grouper en deux tableaux les sept produits qui ont connu une hausse plus ou moins sensible et les sept produits dont les prix de gros ont baissé sur le marché suisse.

Produits	Mars 71	Sept. 71	Mars 72	Baisse en 12 mois
Indice général	100,4	100,9	100,1	- 0,3 points
Parfums et arômes	90,9	91,1	90,7	- 0,2
Produits photographiques	107,5	107,5	107,0	- 0,5
Produits inorganiques	101,2	101,5	99,7	- 1,5
Matières plastiques	85,4	84,9	83,8	- 1,6
Produits pharmaceutiques	111,2	110,9	108,8	- 2,4
Produits organiques	91,6	85,0	79,1	- 12,5

				Hausse en 12 mois
Matières colorantes	100,8	112,0	113,6	+ 12,8 points
Produits cosmétiques	124,1	127,1	135,0	+ 10,9
Couleurs et vernis	113,0	113,0	123,0	+ 10,0
Savons et lessives	95,7	95,7	99,8	+ 4,1
Produits antiparasitaires	91,3	88,5	92,9	+ 1,6
Engrais	100,5	101,5	101,5	+ 1,0
Colles	108,0	108,0	108,1	+ 0,1

Intéressantes à connaître, ces variations n'en sont pas moins de faible amplitude et n'ont, dans l'ensemble, qu'une importance limitée pour l'évolution générale de l'économie.

Que conclure de cette remarquable stabilité? Elle nous paraît devoir être attribuée à deux facteurs partiellement interdépendants:

- La concurrence qui règne sur les marchés de la chimie entre les producteurs nationaux eux-mêmes et avec les importateurs étrangers contraint les uns et les autres à maintenir l'évolution des prix dans des limites très strictes.
- Cela leur a été possible grâce aux mesures de rationalisation dans l'industrie qui ont permis, en dépit du coût grandissant de la main d'œuvre, de contenir dans l'ensemble au même niveau le prix des produits chimiques durant dix années. On a pu voir ci-dessus que ce ne fut pas le cas de la plupart des autres marchandises importées ou produites en Suisse. C'est d'autant plus méritoire.

Infochimie

Generalversammlungen

CIBA-GEIGY AG

Die Generalversammlung des Chemiekonzerns CIBA-GEIGY AG beschloß die Ausschüttung einer unveränderten Dividende von 22 % auf dem Aktien- und Partizipationsscheinkapital von 409,5 Millionen Franken. Das Unternehmen hatte im Jahr 1971, bei einem von 6950 auf 7626 Millionen Franken erhöhten Umsatz, einen von 84,2 auf 95,8 Millionen Franken gestiegenen Reingewinn erzielt. Die Generalversammlung stand vor allem im Zeichen des Übergangs des Präsidiums von Dr. Robert Käppeli, der 1956 zum Präsidenten der früheren CIBA AG gewählt worden war, an Dr. Louis von Planta. Vom Verwaltungsrat ist Dr. Käppeli zum Ehrenpräsidenten der Gesellschaft ernannt worden. Bereits auf den vergangenen 31. Dezember aus dem Verwaltungsrat wegen seiner Wahl zum Generalstabschef zurückgetreten ist Johann Jakob Vischer, und ferner schied wegen Erreichens der Altersgrenze Frédéric Maurice, Genf, aus dieser Behörde aus. Neu gewählt wurde Dr. Carlos W. Ochsenner, Binningen.

SANDOZ AG

Die Generalversammlung des Basler Chemieunternehmens SANDOZ AG hat die Ausschüttung einer unveränderten Dividende von 26 % beschlossen und gleichzeitig das Aktienkapital von 150 auf 195 Millionen Franken erhöht. Ferner wurde der Schaffung eines Partizipationsscheinkapitals von 5 Millionen Franken zugestimmt und der Verwaltungsrat ermächtigt, für weitere 50 Millionen Partizipations-scheine auszugeben, wobei deren Ertrag allerdings nur zum Erwerb von Unternehmungen oder zur Beteiligung an solchen verwendet werden darf.

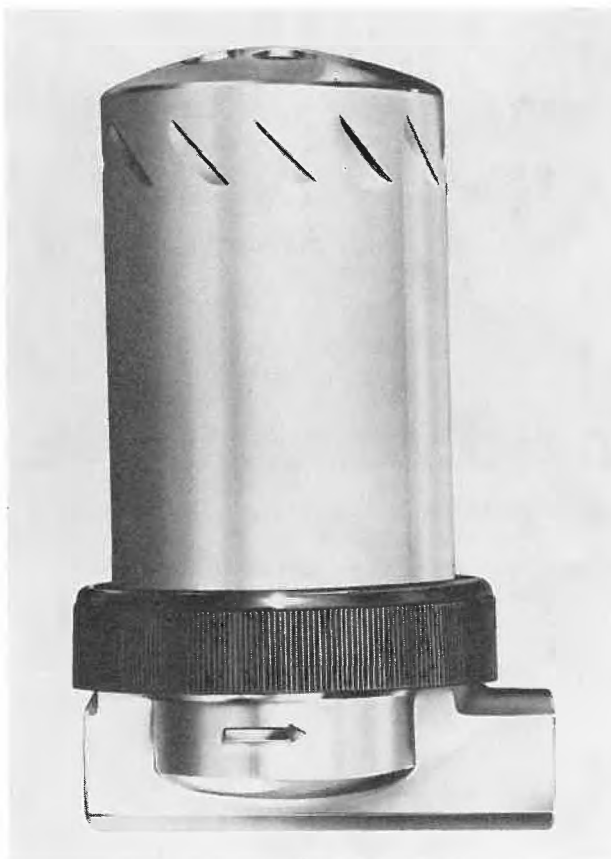
Mitteilungen aus Handel und Industrie

Kleinkreiselpumpen mit magnetischer Kraftübertragung

Diese Pumpen eignen sich für praktisch alle niederviskosen Flüssigkeiten mit Maximaltemperaturen von + 60 bzw. + 85 °C. Sie fördern, pumpen, wälzen um und mischen so verschiedene Flüssigkeiten, wie aggressive Säuren und Laugen, Milch, Fruchtsäfte, Öl, Lösungsmittel (einschließlich Aromaten) usw., auch wenn diese Medien nicht absolut festkörperfrem sind. Die Förderleistung beträgt je nach Antriebsmotor maximal 750 bzw. 1200 Liter/h, die Druckleistung 75 bzw. 250 cm WS.

Das Besondere an der *Vortex-Chemika*-Pumpe ist die Kraftübertragung auf den Pumpenläufer durch ein rotierendes Magnetfeld. Diese Antriebsart ermöglicht eine hermetische Trennung des Pumpenraumes vom Motor. Die Pumpe arbeitet ohne Wellendurchführungen, ohne Gleitringe und ohne Lagerbuchsen. Der Läufer ist nicht auf einer starren Welle gelagert, sondern im elastischen Magnetfeld, und kann deshalb kleineren Festkörpern leicht ausweichen.

Die drei Grundbausteine, d. h. der Antriebsmotor mit Trennwand zum Pumpenraum, der Pumpenraum mit beidseitigem Rohrgewindeanschluß und der Kreiselpumpenläufer mit Kugelmagnet, sind alle in verschiedenen Ausführungen bzw. Werkstoffen lieferbar und frei untereinander austauschbar. Der Antriebsbaustein ist für Dauerbetrieb



Kleinkreiselpumpe *Vortex Chemika* mit magnetischer Kraftübertragung

mit einem schwadensicheren wartungsfreien Spaltpolmotor ausgerüstet oder für höhere Leistung mit einem Kollektormotor. Die Trennwand zum Pumpenraum wird entweder aus Edelstahl 4301 oder aus Hastelloy 4811 gefertigt. Der Pumpenraum ist lieferbar in den Werkstoffen Messing, Rotguß, Edelstahl 4580, PVC und PTFE, der Pumpenläufer aus Noryl, Polypropylen oder PTFE; bei der letztgenannten Ausführung ist auch der Kugelmagnet mit PTFE überzogen, während dieser bei den anderen Typen aus unverkleideter Bariumkeramik hergestellt ist.

Die Wartung ist außergewöhnlich einfach. Durch das Lösen einer einzigen Überwurfmutter wird die Pumpe in ihre drei Bausteine zerlegt und kann, sofern notwendig, gereinigt werden; kein Schmieren oder Stopfbuchsenwechseln. Die Rohrgewindeanschlüsse des Pumpenraumes können mit eingebauten Kugelhähnen geliefert werden, so daß die Pumpe vom Rohrsystem isoliert werden kann. Das Rohrsystem muß dann für die Wartung nicht entleert werden.

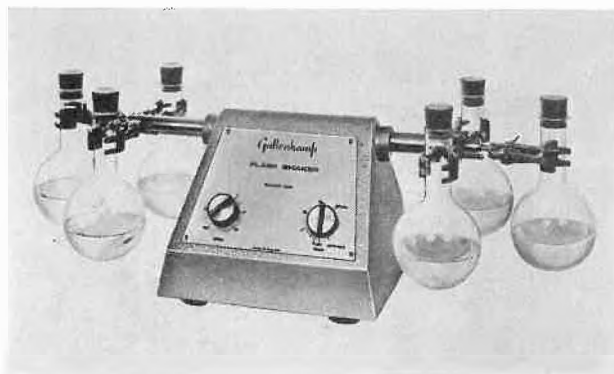
Versehen mit einem Aufbauflansch anstelle des Pumpenraumbausteines dient das Aggregat als Magnetrührer für größere Gefäße.

Dr. Bender & Dr. Hobein AG, 8042 Zürich

Schüttelapparat für Rundkolben

Der robuste neue Schüttelapparat von *Gallenkamp* ist das ideale Gerät zum Auflösen, Dispergieren, Extrahieren und für zahlreiche sonstige Prozesse, bei denen ein zuverlässiger Betrieb über eine längere Zeitspanne erforderlich ist.

Er ist für Rundkolben ausgelegt und kann bis zu sechs Kolben mit 500 ml Fassungsvermögen aufnehmen. Die Geschwindigkeit ist verstellbar. Die regulierbare Schüttelbewe-



gung kann bis zu 800 Schwingungen pro Minute eingestellt werden. Ein eingebauter Zeitschalter ist von 0 bis 20 Minuten einstellbar.

Wenn kontinuierlicher Betrieb gewünscht ist, kann die Schaltuhr überbrückt werden. Das Gehäuse besteht aus Leichtmetall. Das Gehäuse und der Antriebsmotor sind auf einem schweren Gußeisensockel montiert, der wiederum auf Vibrationsdämpfern ruht, so daß das Gerät auch bei Höchstgeschwindigkeit stabil auf dem Arbeitstisch oder auf dem Boden aufliegt.

N. Zivy & Cie S.A., Wissenschaftliche Geräte, 4104 Oberwil

Neue Sensotroden

Die neuen *Sensotroden* (= ionensensitive Festkörper-Polymer-Elektroden) gestatten die Messung von Ionenaktivitäten und Ionenkonzentrationen. Wie alle ionensensitiven Elektroden, so sprechen auch die Sensotroden zunächst auf die Ionenaktivitäten des interessierenden Ions und aller störenden Ionen in der zu analysierenden Probe an.

Wird die Probe jedoch nach ausgearbeiteter Arbeitsanleitung mit *Condisol* vermischt, so erhält der Analytiker und Betriebspraktiker das Ergebnis als die ihn interessierende Ionenkonzentration in z. B. 0,1 mg CN⁻/Liter eines Abwassers, 10 mg Al³⁺/l oder 142 g H₂SO₄/l bei der Schwefelsäurebestimmung im Schwefelsäure-Elektrolyten zum Anodisieren von Aluminium. Auch die Silberbestimmung in cyanidischen Silberelektrolyten ist schnell und einfach nach der Methode des Eichzusatzes durchgeführt. Die 1 : 100 verdünnte Badprobe ist praktisch Eichlösung für das analoge Ionenmeter. Nach Zugabe eines *Condisol* Ag⁺ wird der abgelesene Zeigerausschlag auf der Rechenscheibe Ionolog eingestellt und, wie bei einem Rechenschieber, die gesuchte Badkonzentration direkt gegenüber einem markierten Pfeil abgelesen.

Polymetron AG, 8634 Hombrechtikon

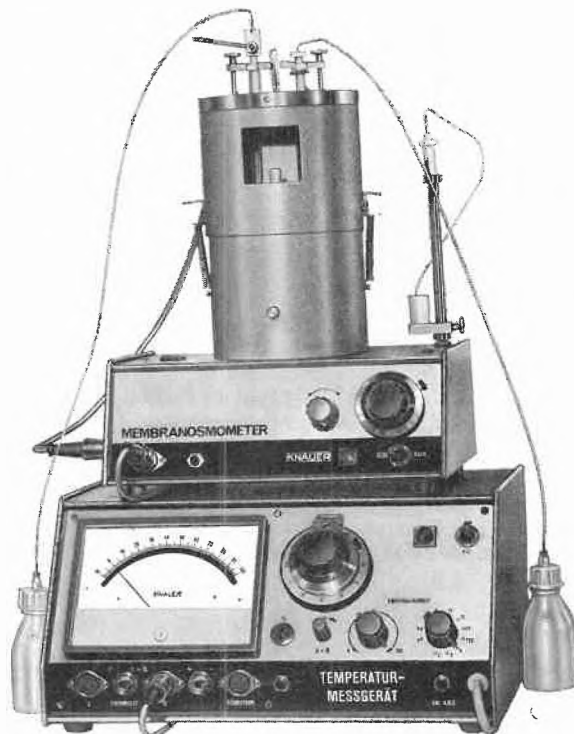
Elektronisches Membran-Osmometer

zur Bestimmung von Molekulargewichten zwischen 10 000 und 1 000 000 von Polymeren, Proteinen, Polysacchariden. Bestimmung des kolloidosmotischen Druckes biologischer Lösungen.

Das Membran-Osmometer mißt den Druckunterschied, der an einer semipermeablen Membran entsteht, wenn diese auf der einen Seite mit Lösungsmittel und auf der anderen Seite mit einer Lösung bedeckt ist. Diese Druckmessung erfolgt schnell und genau auf elektronischem Wege, und sie wird in der abgeschlossenen Meßkammer, die mit reinem Lösungsmittel gefüllt ist, vorgenommen. Die

Lösungsmittelmenge, die zur Druckanzeige erforderlich ist, beträgt nur 10⁻⁴ ml für eine Anzeige von 1 cm Wassersäule.

Zur Druckmessung ist eine Edelstahlmembran von 5 mm Ø eingebaut, deren Durchbiegung für eine normale Anzeige nur einige Nanometer beträgt. Diese Verschiebung der Druckmeßmembran wird mit einem Differentialkondensator gemessen und am elektrischen Meßinstrument angezeigt bzw. auf einem Kompensations-Streifenblattschreiber registriert. Der empfindlichste Meßbereich beträgt 2,5 cm für Vollausschlag. Es sind Messungen bis zu 80 cm Lösungsmittelsäule maximal möglich.



Zur Messung wird die untere Meßkammer mit reinem Lösungsmittel gefüllt, die semipermeable Membran eingelegt und das Oberteil der Meßzelle aufgesetzt. Beide Meßzellenhälften werden durch eine Verschraubung so stark zusammengefügt, daß die Meßzelle dicht ist. Wird das Membran-Osmometer mit reinem Lösungsmittel auf beiden Seiten der Membran gefüllt, zeigt das Meßinstrument die osmotische Druckdifferenz 0 an. Wird nun durch den Einlaßtrichter eine Lösung in das Gerät gegeben und wieder das gleiche Höhenniveau im Einlaßtrichter hergestellt, ergibt sich eine osmotische Druckdifferenz als Funktion der Konzentration der Lösung.

Dieses System unterscheidet sich von anderen auf dem Markt befindlichen Membran-Osmometern dadurch, daß das Druckmeßsystem gleich gut für Wasser als auch für organische Lösungsmittel einsetzbar ist. Die Bedienung des Gerätes ist einfach, und die Einstellzeiten betragen je nach Membran und Lösungsmittelsystem zwischen 2 Minuten und 20 Minuten.

Für die Anwendung in der Medizin wird das Gerät mit einer Zelle für besonders kleines Volumen ausgerüstet. 100 µl einer Lösung reichen bereits für die Messung mit einmaligem Spülen.

Knauer, wissenschaftlicher Gerätebau, 1 Berlin 37

Chronik Informationen Literatur

Chronik

Ehrungen

Preise der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft. An der Frühjahrsversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft vom 21./22. April 1972 in Zürich wurden zwei Preise der Gesellschaft mit Werner-Medaille vergeben. Dr. *Jacob Schreiber*, Oberassistent am Laboratorium für organische Chemie der ETH Zürich, erhielt den Preis in Anerkennung seiner Verdienste auf dem Gebiete der synthetischen organischen Chemie, besonders bei der Konstruktion und Anwendung einer außerordentlich leistungsfähigen Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie. – PD Dr. *Rolf Grauer*, wissenschaftlicher Mitarbeiter der Schweizerischen Aluminium AG, Neuhausen, und Privatdozent am Anorganisch-chemischen Institut der Universität Zürich, wurde der Preis für seine hervorragenden Arbeiten auf dem Gebiet der Korrosion von Metallen zugesprochen.

Friedrich-Miescher-Preis. PD Dr. med. *Michel Vallotton*, Genf, hat den Friedrich-Miescher-Preis 1972 erhalten, den die «Union des sociétés suisses de biologie expérimentale» alljährlich verleiht.

Die medizinische Fakultät der Universität Zürich verlieh anlässlich der 139. Stiftungsfeier die Ehrendoktorwürde Prof. Dr. *George Koelle*, Professor für Pharmakologie der Graduate School of Medicine, University of Pennsylvania (Philadelphia).

Prof. Dr. *Robert Wizinger*, emeritierter Ordinarius für Farbenchemie der Universität Basel, erhielt von Papst Paul VI. den Ritterorden vom heiligen Gregor in Anerkennung seiner Verdienste für die Notleidenden in den vom Krieg heimgesuchten Ländern.

Ernennungen

Universität Bern. Dr. *Gerhard Mack* wurde zum Professor für theoretische Physik ernannt.

Universität Freiburg. Dr. *Helmut Schneider*, Titularprofessor, wurde als Extraordinarius für Experimentalphysik gewählt.

Universität Genf. Prof. Dr. *Werner Hærdi*, Extraordinarius für analytische Chemie, wurde zum Ordinarius befördert.

Universität Zürich. Dr. *Jürg Kohlas* hat sich für das Gebiet der angewandten Mathematik habilitiert.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Dr. *Christoph Schmid*, dipl. Phys. ETH, wurde zum ordentlichen Professor für theoretische Physik ernannt. – Zu außerordentlichen Professoren wurden gewählt: *Josef N. Reisser*, dipl. Ing., zur Zeit Dozent am Technikum Brugg-Windisch, für metallische Werkstoffe; Dr. sc. techn. *Werner H. Richarz*, zurzeit Assistenzprofessor für Reaktionstechnik an der ETH Zürich, wurde zum Extraordinarius für Chemie-Ingenieurwesen befördert. – PD Dr. sc. techn. *Urs Paul Rolf Wild*, wurde als Assistenzprofessor für physikalische Chemie gewählt, und Dr. chem. *Pier Luigi Luisi*, zur Zeit Oberassistent am technisch-chemischen Laboratorium der ETH Zürich, als Assistenzprofessor für makromolekulare Chemie. – Es haben sich habilitiert Dr. sc. techn. *Hans Böhni*, Abteilungsvorsteher an der EMPA Dübendorf, für Korrosion und Korrosionsschutz; Dr. sc. nat. *Volker König*, wissenschaftlicher Mitarbeiter am Laboratorium für Kernphysik

der ETH Zürich, für Experimentalphysik; Dr. sc. nat. *Harry Nußbaumer*, Mitarbeiter bei der Section d'Astrophysique des französischen astronomischen Zentrums in Meudon, für Astrophysik.

Verstorben

Am 31. Mai verschied in Bern überraschend im Alter von 58 Jahren Prof. Dr. *Eugène C. Grob*, Dozent für Chemie pflanzlicher Naturstoffe und ausgewählte Kapitel der dynamischen Biochemie. Ein Nachruf auf den Verstorbenen wird im Juli-Heft erscheinen.

Der Nobelpreisträger für Medizin und Physiologie des Jahres 1950, Dr. *Edward C. Kendall*, ist im Alter von 86 Jahren in Princeton (New Jersey), wo er seit 1951 lehrte, gestorben. Seinen Arbeiten ist es zu verdanken, daß die Produktion des Cortisons und des Hydrocortisons auf breiter Basis aufgenommen werden konnte.

Berichte Informationen

Die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI)

Am 29. und 30. Juni 1972 hält die SGCI in Lausanne ihre 92. Generalversammlung ab, an der alt Bundesrat Hans Schaffner über das Thema

Welthandelsprobleme des laufenden Jahrzehnts

sprechen wird.

Vor kurzer Zeit ist der Bericht des Vorstandes an die Generalversammlung über das Jahr 1971 erschienen. Er orientiert in instruktiver Weise über die Tätigkeit der Gesellschaft. Die Ausführungen widmen sich den Organen und den Verbindungen der Gesellschaft, rechtlichen und mannigfachen wirtschaftlichen Aspekten (Gesamteinfuhr chemischer Erzeugnisse 1971 3241 Millionen Franken, Gesamtausfuhr 5073 Millionen Franken, was dort im Berichtsjahr eine Zunahme um 5,8 % und hier eine solche von 10 % ausmacht).

Aus den Angaben von 81 Mitgliedfirmen betrug der in schweizerischen und ausländischen Betrieben insgesamt geleistete Aufwand für laufende Forschung und Entwicklung im Jahre 1968 876,9 und 1969 1067,9 Millionen Franken.

Noch nicht in den Bereich der Tätigkeit 1971 fällt die bemerkenswerte Tatsache, daß die SGCI seit dem Mai 1972 unter der Bezeichnung Infochemie, Pressedienst der SGCI, ein gut ausgerüstetes Informationsbulletin herausgibt, das Hinweise über allgemeine, spezielle und wirtschaftliche aktuelle Belange enthält.

Kooperation in der schweizerischen Lack- und Farbenindustrie

Am 1. Mai 1972 beginnen drei namhafte Firmen der schweizerischen Lack- und Farbenindustrie, HESA AG, Schönenwerd, G. Labitzke Erben, Zürich, Rupf & Urfer AG, Volkets-

wil, eine außerbetriebliche Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Malerfarben und Industrielacke.

Diese Kooperation wird sich sowohl auf die Forschung und Entwicklung wie auf die Fabrikation erstrecken und es den einzelnen Unternehmen unter Wahrung ihrer Eigenständigkeit ermöglichen, wirksame Rationalisierungsmaßnahmen durchzuführen und dadurch ihre Leistungsfähigkeit zu steigern.

Absatzmärkte und Rohstoffbezüge der Farben- und Lackindustrie 1970–1975

Marktanalyse

Das Streben nach erhöhter Wirtschaftlichkeit und Rationalisierung hat auf dem Gebiet der Oberflächenveredlung in jüngster Vergangenheit zur Entwicklung und Einführung neuer Verfahren und Werkstoffe geführt. Hervorzuheben sind die Elektrophorese, die elektrostatische Pulverbeschichtung und die kontinuierliche Lackierung von Stahl- und Aluminiumblech (Coil-Coating).

Sowohl die Nachfrage nach Farb- und Lackmaterialien als auch die Nachfrage nach Farb- und Lackrohstoffen durch die Hersteller von Beschichtungsmaterialien ist durch die technische Entwicklung Veränderungen unterworfen.

Die rasch voranschreitende technische Forschung, deren Ergebnisse den Fachleuten hinreichend bekannt sind, erfordert deshalb eine ergänzende Erforschung des Marktes.

Die von der «GFM-Chemie» * angebotene technisch-wirtschaftliche Marktanalyse über die Absatzmärkte und Rohstoffbezüge der Farben- und Lackindustrie liefert neutral ermittelte, objektive quantitative und qualitative Marktdaten, die für alle am Farben- und Lackmarkt partizipierenden Unternehmen als Basis für die Vorbereitung richtiger strategischer und taktischer Entscheidungen erforderlich sind.

Untersuchungsziele

Die Studie zeigt die Dynamik der Verbrauchsentwicklung auf Grund der gegenwärtigen Situation und der sich abzeichnenden Angebots- und Nachfrageveränderungen.

Verbrauchssektor für Verbrauchssektor wird auf den gegenwärtigen und auf den voraussichtlichen Farben- und Lack- und Rohstoffverbrauch hin untersucht, wobei vor allem die Frage geprüft wird, inwieweit konventionelle Lackmaterialien und Applikationsverfahren durch neue Beschichtungsmaterialien und Applikationsverfahren verdrängt werden.

Die Untersuchung beginnt mit der Analyse an der Basis, d. h. bei den einzelnen Verbrauchergruppen. Sie stellt die Bedeutung der einzelnen Gruppen als Farben- und Lack- bzw. Rohstoffverbraucher fest, ermittelt die qualitative Zusammensetzung des Verbrauchs und gibt Aufschluß über die quantitativen und qualitativen Verbrauchstendenzen.

Die Untersuchung gibt im einzelnen Aufschluß über

- den mengen- und wertmäßigen Verbrauch an Farben- und Lackgruppen und Rohstoffen je Verbrauchergruppe und insgesamt in früheren Jahren;
- den voraussichtlichen mengenmäßigen Verbrauch an Farben- und Lackgruppen und Rohstoffen je Verbrauchergruppe und insgesamt im Jahre 1975 (unter Berücksichtigung der Substitutionskonkurrenz);
- die Bedeutung der Applikationsverfahren je Verbrauchergruppe und insgesamt 1970 und 1975;
- den Verbrauch an Farb- und Lackrohstoffen je Rohstoffart;
- den Verbrauch an Farben- und Lackgrundtypen.

GFM Gesellschaft für Chemie-Marktforschung mbH,
D-6 Frankfurt am Main 70, Kennedy-Allee 78

Erfolgreiches Atomabsorptions-Symposium an der Universität Zürich

Am 5. Mai 1972 fand unter dem Patronat von Professor W. Leemann, Direktor der Veterinär-Medizinischen Klinik der Universität Zürich, ein Symposium über Atomabsorption statt, das von der Firma Kontron AG, Zürich, organisiert wurde. Die Veranstaltung stand vorwiegend unter dem Zeichen der flammenlosen, der sogenannten «Maßmann»-Methode. Das Interesse der über 130 Teilnehmer aus der ganzen Schweiz war entsprechend groß.

Im ersten Referat ging Dr. H. Maßmann, Institut für Spektrochemie in Dortmund, auf sein Prinzip der flammenlosen Atomabsorption ein und erläuterte einige Anwendungsbeispiele in der Biochemie.

Anschließend stellte Dipl.-Ing. W. Schmidt, Firma Beckman Instruments GmbH, München, einige Reaktionsstörungen in der Flamme dar und gab Anhaltspunkte über deren Beseitigung.

Am Nachmittag ging Dr. U. Müller, Adjunkt des Kantonschemikers Bern, näher auf die Lebensmittelüberprüfung mittels Atomabsorption ein. Von Interesse waren auch seine Angaben über die bestimmten Bleiabgaben von Geschirr, die oft toxische Werte erreichten.

Dr. F. Schneider, Veterinär-Ambulatorische Klinik, unterstrich die diagnostische Bedeutung zuverlässiger Analysenwerte, da kleine Abweichungen bereits die Arbeit des Praktikers erheblich verunsichern können.

Im Schlußreferat ging Oskar F. Stahel von der Veterinär-Medizinischen Klinik besonders auf die Mg- und Cu-Bestimmung im Serum ein und erläuterte am Beispiel der Co-Bestimmung das analytische Vorgehen bei der flammenlosen Atomabsorption.

OST

La propagation de la pollution atmosphérique au-delà des frontières

Dix pays membres de l'OCDE * vont entreprendre en commun un programme de coopération technique pour déterminer dans quelle mesure la présence de soufre et d'acides forts dans l'atmosphère est d'origine locale ou s'est propagée sur de longues distances par delà les frontières. Cette question de la pollution atmosphérique au-delà des frontières est d'une importance significative pour la fixation de normes d'émissions de polluants dans les grands centres industriels.

Les concentrations de soufre et d'acides forts seront mesurées chaque jour par 80 stations de prélèvement au sol dans les dix pays associés au projet OCDE. Des avions prélèveront aussi des échantillons à différentes altitudes dans diverses régions, de façon à suivre les traces des polluants sulfureux dans l'atmosphère. Les prélèvements d'échantillons seront plus nombreux pendant des périodes d'alerte dues à des conditions atmosphériques particulières, spécialement fréquentes en automne. Les données recueillies au sujet des émissions d'oxydes de soufre seront analysées pour un certain nombre de régions dans chaque pays en tenant compte des renseignements existants et spécialement de ceux qui ont été rassemblés lors d'une récente étude OCDE sur la pollution atmosphérique provenant de la combustion dans les installations fixes.

Ce programme OCDE de mesure devrait contribuer à déterminer la proportion de polluants sulfureux propagés à des distances allant jusqu'à 400 kilomètres comparativement à ceux qui restent à l'endroit où ils sont émis. Ceci permet-

* Organisation de coopération et de développement économiques: Allemagne, Autriche, Danemark, Finlande, France, Norvège, Pays-Bas, Royaume-Uni, Suède et Suisse.

trait aux autorités de contrôle de tenir compte de manière réaliste des conditions aussi bien locales qu'externes pour fixer les limites admissibles aux émissions d'oxyde de soufre provenant de la combustion ou d'autres sources en un endroit donné.

Les résultats des mesures seront coordonnés par l'Institut Norvégien de recherche atmosphérique, à Kjeller, près d'Oslo, et évalués par un comité directeur composé de délégués des pays participants, de la Commission des Communautés Européennes, et d'observateurs de l'Organisation Météorologique Mondiale et du Nordforst (Conseil Scandinave pour la recherche appliquée).

Le problème de la pollution atmosphérique au-delà des frontières a été soulevé par le groupe d'experts chargé par le Comité de l'Environnement de l'OCDE de la gestion dans le domaine de l'air. Ce groupe a publié en mars dernier un rapport intitulé «Problèmes concernant la gestion dans le domaine de l'air et études techniques y afférentes». Ce groupe pense que la dispersion de polluants tels qu'anhydrides sulfureux et autres composés du soufre sur de longues distances n'est pas encore suffisamment connue pour déterminer la mesure dans laquelle le contrôle de cette importante forme de pollution requiert un accord international.

O.C.D.E.

Der Umweltschutz – ein dringendes Problem

Ungefähr achtzig Ingenieure, Chemiker und Betriebsfachleute aus der Schweiz, Deutschland und Österreich leisteten der Einladung der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie Folge und verbrachten zwei Tage an einem Kongreß in Villars-sur-Ollon (Waadt), um die Probleme der industriellen Umweltverschmutzung zu behandeln. Vertreter der chemischen Industrie dieser drei Länder tagen seit einigen Jahren abwechselungsweise in Deutschland, Österreich und der Schweiz.

Unter dem Vorsitz von Dr. E. Iselin (Basel) wurden verschiedene wissenschaftliche Arbeiten präsentiert, die vor allem interne technische Maßnahmen zum Schutz von Boden, Wasser und Luft zum Gegenstand hatten. Den Tagungsteilnehmern wurde die Gelegenheit geboten, Einblick in neue Methoden zur Vernichtung von Abfallprodukten zu erhalten. Ebenfalls reges Interesse fanden neue Verfahren zur Analyse von Abwässern. Andere Vorträge behandelten neue Methoden zum Schutz von Luft und Boden.

Im weiteren besichtigten die Tagungsteilnehmer die Firmen CIBA-GEIGY in Monthey und LONZA in Visp, wo sich besonders wirksame Anlagen zum Schutz der Umwelt befinden.

Diese Studientagung erlaubte den Teilnehmern einen intensiven Erfahrungsaustausch. Auf diese Weise wird den Firmen die Gelegenheit geboten, ihre Anlagen dem neuesten Stand der Technik anzupassen.

Es darf festgestellt werden, daß die chemische Industrie seit geraumer Zeit, ohne zuerst den Druck der Öffentlichkeit abzuwarten, Mittel und Wege sucht, um die Verschmutzung der Umwelt auf wirksame Weise zu bekämpfen. Solche Kongresse werden dazu beitragen, die Entwicklung der chemischen Industrie mit dem modernen Gesichtspunkt des Umweltschutzes in Einklang zu bringen.

Infochemie

Aktiver Umweltschutz in der Textilindustrie

Einen weiteren Schritt im Rahmen ihres Ökologieprogrammes unternahm die SVF am 6. Mai 1972 mit ihrer Frühjahrs-tagung im Gemeinschaftshaus Martinsberg der BBC in Baden. In seinem Referat sprach Prof. Dr. W. Stumm (EAWAG, Dübendorf/Zürich) von der Belastung der Wässer, in denen

sich stellenweise das genaue Fabrikationsprogramm gewisser Betriebe widerspiegelt. Er zeigte alarmierende Resultate von Untersuchungen an Fischen auf und demonstrierte die heutige und künftige Belastung unserer Wässer durch synthetische Produkte. In bezug auf die Eliminationsrate stellte Professor Stumm fest, daß eine Steigerung auf über 96 % innerhalb der nächsten dreißig Jahre zwar unbedingt notwendig, aber mit den heutigen Technologien nicht möglich sei. Es müsse als Illusion betrachtet werden, wenn man glaube, durch Mischen der Abwässer und anschließende Reinigung in der Kläranlage das Ziel erreichen zu können.

Dem Gewässerschutzgesetz und seinen Anforderungen war das Referat von Dipl.-Chem. E. Müller (Eidgenössisches Amt für Gewässerschutz, Bern) gewidmet. Die Ziele des Gewässerschutzes sind darin klar abgesteckt, wenn auch reine Praktikerfragen vorerst noch nicht konkret beantwortet sind. Während die Verordnungen die Beschaffenheit abzuleitender Abwässer nicht beinhalten, sind die gesetzlichen Grundlagen für die Abgabe von Vorschriften formuliert. Dieser Spezialverordnung werde, so betonte der Referent, erste Priorität eingeräumt. Die Anforderungen würden vorläufig noch den Stand der Technik berücksichtigen, hingegen sei eine schrittweise Verschärfung vorgesehen. Das Ziel sei letztlich, die Gesamtracht der Abwässer zu begrenzen und den Vorfluter noch besser vor der Abwasserunreinigung zu schützen. Mit der Frage, wieviel in Zukunft Wasser als billiger Schmutzstoffträger überhaupt noch benützt werden dürfte, schloß der Vortrag.

Aus der Praxis des Textilveredlers berichtete Direktor W. Keller (Habis Textil, Flawil). Während die Spinnerei und Weberei zwar mit unterschiedlicher, aber doch relativ geringer «Fracht» die Umwelt belasten, muß die gasförmige und vor allem die flüssige Emission der Veredelungsabteilungen als schwerwiegend betrachtet werden. Die umweltbezogenen Aufgaben liegen in der Beherrschung von Wasserökonomie und Wasserökologie. Mit organisatorischen Maßnahmen sei der Veredler durchaus in der Lage, entsprechende Entscheidungsunterlagen zu erarbeiten: Aus der Bestimmung der Belastungsfaktoren und Konzeptionsdirektiven ergibt sich eine Abwasserkonstellation, aus der sich der Funktionsentscheid mit Verfahrensrückkoppelung und Auswirkung auf die eigene und die kommunale Abwasserreinigungsanlage ableiten lasse.

Den zweiten Teil der Tagung mit dem Thema «Möglichkeiten eines aktiven Beitrages zum Umweltschutz in der Textilveredelungsindustrie» eröffnete Dr. Fischer (Henkel, Düsseldorf) mit einem Referat über Detergentien. Er betonte, daß Produkte künftig nur noch dann genügen können, wenn die ökologischen Anforderungen erfüllt seien, allerdings seien hierfür international anerkannte Tests und Bewertungsverfahren unabdingbare Voraussetzung. Pauschale Auskünfte seien im Zusammenhang mit der Abbaubarkeit von Produkten nicht möglich; der einzige Weg sei die individuelle Behandlung unter Berücksichtigung aller Einflußfaktoren. Deshalb sei auch informelle Zusammenarbeit notwendig, um das Ziel – «umweltfreundliche Produkte umweltfreundlich verwenden» – erreichen zu können.

Zu umweltgerechten Färbeverfahren äußerte sich Dipl.-Chemiker U. Lerch (FAG, Zofingen). Bei einem jährlichen Verbrauch seiner Firma von 1 Millionen m³ Wasser, 5 Millionen kg Öl und 6 Millionen KW Elektrizität sei erstes Gebot, bei diesen Faktoren anzusetzen. Somit müsse angestrebt werden, durch geeignete Arbeitstechniken Wärme, Elektrizität- und Wasserkonsum auf ein absolutes Minimum zu beschränken. Daß dies durch Steuerung von Färbeverfahren sowie den Farbstoff- und Hilfsmittelaufwand möglich ist, und damit gleichzeitig umweltfreundlich zu arbeiten, konnte der Referent in seinem Vortrag aufzeigen.

Dipl.-Chem. A. Schaub (CIBA-Geigy AG, Basel) behandelte das Gebiet des *Textildrucks*. Hier sei eine sofortige Sanierung mit geringen Mitteln durchaus möglich. Während bis heute Begriffe wie Qualität, Produktivität u. ä. auf der Liste der Anforderungen oben standen, müsse nun mehr allerdings umgedacht werden: Abwasser, Abluft, Toxizität usw. stünden nun im Vordergrund. Nach Untersuchung des Wasserbedarfs und der Abwasserbelastung bei den verschiedensten Druck- und Waschmethoden kam der Referent zur Bilanz seines Vortrags, die sich in drei Forderungen ausdrückt, nämlich an den Farbstoffhersteller: Farbstoffe mit höheren Fixierwerten, an den Maschinenproduzenten: Rotationsfilmdruckmaschinen mit stark reduziertem Anfall nichtgedruckter Pasten, und schließlich an den Drucker: eine gewissenhafte Rücksammlung der Druckpasten.

Ihren Abschluß fand die Tagung mit dem Vortrag von K. Brückner (Brücker KG, Leonberg BRD) zum Thema der *Veredelungsmaschinen*. Nach Ansicht des Vortragenden werden sich neue Technologien und Apparaturen, die den Anforderungen des Umweltschutzes gerecht werden sollen, nur dann durchsetzen, wenn sie andere, funktionsgerichtete Vorteile aufzuweisen haben. Allerdings ist die Lösungsmittelveredelung nicht der einzig gangbare Weg; warum, so wird gefragt, könnte nicht das Wasser zurückgewonnen werden? Zar steht noch der hohe Energieverbrauch einem wirtschaftlichen Einsatz im Wege, maschinell hingegen zeichnet sich eine derartige kreislaufwirksame Lösung bereits heute schon ab.

Die Vorträge werden Ende des Jahres in der *Textilveredelung* publiziert.

Ba

Schweizerische Arbeitsgruppe auf dem Gebiet der technischen Sanitation und der Desodorierung

Im Zusammenhang mit der zunehmenden Anwendung von antimikrobiellen (hygienischen) und desodorierenden Ausrüstungen bei Textilien, Papier, Kunststoffen, Waschmitteln, Seifen und andern Materialien werden vereinheitlichte Verfahren für die Prüfung der Wirkung solcher Ausrüstungen wünschbar und notwendig. Nur so ist eine vergleichbare und objektive Bewertung verschiedener Produkte möglich. Da in Europa für das Gebiet der technischen Sanitation und der Desodorierung keine standardisierten Prüfverfahren bestehen, ist man bisher bei der Prüfung der antimikrobiellen Wirkung auf interne Methoden angewiesen.

Um diesen Mangel zu beheben, ist es vorgesehen, im Rahmen der «Fachkommission Werkstoffbiologie» des SVMT (Schweizerischer Verband für die Materialprüfungen der Technik) eine schweizerische Arbeitsgruppe zu schaffen, die Methoden für die Prüfung von Antimikrobika auf den technischen Anwendungsgebieten ausarbeiten soll. Die Arbeitsgruppe wird sich nur mit der technischen Sanitation und Desodorierung befassen, nicht mit der Konservierung von Materialien und der Desinfektion. Fachleute, die auf dem Gebiet der mikrobiologischen Prüfmethodik für die technische Sanitation Wesentliches beitragen können und die an einer Mitarbeit in der Arbeitsgruppe interessiert sind, werden gebeten, mit dem Unterzeichneten in Verbindung zu treten.

Prof. Dr. O. Wälchli, EMPA, St. Gallen

Corrosion Education Manual (International Edition)

Herausgegeben durch die Arbeitsgruppe «Ausbildung auf dem Korrosionsgebiet» der Europäischen Föderation Korrosion (Vorsitzender der Gruppe: Ing. E. B. Bergsman, Schweden). Format A 4, 27 Seiten; Stockholm, 1972. Be-

zugsquelle: Swedish Corrosion Institute, Box 43037, S-100 72 Stockholm 43 (Schweden). Schwed. Kr. 10.- (sFr. 8.-).

Es ist uns als schweizerische Vertreter in der Arbeitsgruppe «Ausbildung auf dem Korrosionsgebiet», der Europäischen Föderation Korrosion ein Bedürfnis, auf dieses Anfang 1972 erschienene Handbuch aufmerksam zu machen. Es richtet sich wohl an die Personen, welche einen Unterricht über die Probleme der Metallkorrosion und des Korrosionsschutzes erteilen, als auch an alle diejenigen, die sich als Zuhörer an Korrosionsvorlesungen und -kursen beteiligen oder sich im Selbstunterricht in die Korrosionsprobleme einführen möchten.

Dieses Buch gibt in seinen ersten Kapiteln Anregungen darüber, was zum Korrosionsunterricht auf verschiedenen Stufen (eigentliche Korrosionsspezialisten; für Korrosionsschutzmaßnahmen verantwortliche Ingenieure und Techniker; Personen, die sich an der Ausführung von Korrosionsschutzarbeiten beteiligen) gehört. Anschließend werden diesbezügliche Veröffentlichungen genannt.

Weiter finden sich darin Aufstellungen über die zur Zeit greifbaren Korrosionslehrbücher, größere Korrosionsmonographien und kleinere Broschüren über einzelne Korrosionsfragen. Separate Hinweise gelten ferner der Literatur über die Korrosionsexperimente und Filmen auf diesem Gebiet. Ferner werden die eigentlichen Korrosionsperiodika aufgeführt und auch manche derjenigen genannt, in welchen öfters auch Korrosionspublikationen erscheinen. Am Schluß des Buches finden sich Angaben über vereinzelte europäische Organisationen, welche Korrosionskurse organisieren und Informationen auf diesem Gebiet erteilen. Die herausgebende Arbeitsgruppe fordert nationale Verbände auf, in ihren Ländern Ergänzungen zu diesem Buch zu publizieren – ein Wunsch, dem die seit kurzem bestehende Schweizerische Arbeitsgemeinschaft Korrosion die größte Aufmerksamkeit widmen wird.

PD Dr. H. Böhni, EMPA Dübendorf
Prof. Dr. A. Bukowiecki, ETH-Z.

DRUPA '72

6. Internationale Messe Druck und Papier, 26. Mai bis 8. Juni 1972 in Düsseldorf

Düsseldorf besitzt wohl das modernste Messegelände mit einer Hallenfläche von über 100 000 m². Es wurde 1971 bezugsbereit und soll gegen 500 Millionen DM gekostet haben. Es nahm schon im ersten Jahr die für den Chemiker besonders interessanten Veranstaltungen «Kunststoffe '71» und die «Interkama» auf. Vor wenigen Tagen schlossen sich die Tore der DRUPA '72, die mit 101 000 m² Nettoausstellungsfläche auch das alte Messegelände beanspruchte. Die kurzen Ausführungen des westdeutschen Bundesministers Schiller mögen die Ziele der Messe umschreiben:

«Die Internationale Messe Druck und Papier öffnet am 26. Mai 1972 zum sechstenmal in Düsseldorf ihre Tore. Seit der ersten DRUPA im Jahre 1951 hat sich die Veranstaltung zu einer Fachmesse von internationaler Bedeutung und beachtlicher Ausstrahlungskraft entwickelt. Wir begrüßen dieses Jahr rund 1100 Aussteller aus dem In- und Ausland. Die Messe wird einen umfassenden Überblick über die technische Entwicklung in allen zur graphischen Produktion zählenden Bereichen geben.

Gerade hier ist ja der technische Fortschritt, etwa durch das Eindringen der Elektronik, der Optik und der Chemie in die Drucktechnik, sehr groß. Entsprechend groß sind aber auch die technischen und wirtschaftlichen Probleme, vor die der permanente Innovations- und Anpassungsprozeß gerade die große Zahl der kleinen und mittleren Unternehmen der Druckindustrie stellt. Die DRUPA bietet ihnen eine ausgezeichnete Gelegenheit, sich über den neuesten

technischen Stand zu informieren und ihnen so bei der Lösung ihrer Probleme zu helfen.

Die Druck- und Papierverarbeitungsmaschinenindustrie als größte und bedeutendste Ausstellergruppe auf der DRUPA lebt vom Welthandel. Nicht nur in der Bundesrepublik Deutschland, sondern auch in anderen Produktionsländern ist die Exportquote der Druckmaschinenindustrie hoch. Der wichtigste Lieferant für den Weltmarkt ist jedoch die Bundesrepublik; auf sie entfallen fast 43 Prozent der Weltausfuhr. Im Jahre 1971 gingen Druckmaschinen aus der Bundesrepublik in 142 Länder. Die Bundesrepublik ist zugleich eines der bedeutendsten Importländer.

Angesichts dieser weltweiten Verflechtung ist eine internationale Fachmesse vom Zuschnitt der DRUPA als Treffpunkt von Angebot und Nachfrage des In- und Auslands, als Zentrum des Informationsaustausches und des Leistungsvergleichs unentbehrlich. Der Standort Düsseldorf kommt bei dem großen Anteil der deutschen Wirtschaft am Import und Export von Druckmaschinen den Interessen aller Beteiligten entgegen.»

Veranstaltungen

Schweiz

Basler Chemische Gesellschaft. 22. Juni: Dr. H. C. Watson (Department of Biochemistry, University of Bristol, England), A Crystallographic Attack on the Enzymes in the Glycolytic Pathway. – 29. Juni: Prof. Dr. G. M. Whitesides (Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, USA), Thema noch nicht bekannt (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität).

Berner Chemische Gesellschaft: Dienstag, 27. Juni: Prof. Dr. G. M. Whitesides (Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, USA), Application of Organometallic Compounds in Organic Synthesis. – 30. Juni: Jahresversammlung mit Vortrag von Prof. Dr. E. Schumacher (Anorganisch-chemisches Institut der Universität Bern), Anorganische Lichtrezeptoren (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Anorganisch-chemischen Instituts der Universität).

Chemische Gesellschaft Freiburg. 27. Juni: Prof. Dr. K. Schaffner (Universität Genf), Stereochemische Probleme in photochemischen Umlagerungen.

Chemische Gesellschaft Zürich. 21. Juni: Professor G. Wittig (Universität Heidelberg), Skurrile Kohlenwasserstoffe auf meinem Wege von den Diolen zu den Yliden (gemeinsam mit der Paul-Karrer-Stiftung). – 28. Juni: Professor G. Whitesides (Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, USA), Application of Organometallic Compounds in Organic Synthesis (jeweils 18.15 Uhr im großen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität).

Chemisches Kolloquium der Universität Zürich. 20. Juni: Prof. Dr. S. Gerson (Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel), Einfluß der Nicht-Planarität auf die ESR-Spektren von Radikal-Anionen überbrückter [14] Annulene. – 27. Juni: Professor J. Nagyvary (Institute of Genetics, Hungarian Academy of Sciences, Szeged, Ungarn), Die Rolle des Kohlehydratanteils im chemischen und biologischen Verhalten der Nukleotide. – 4. Juli: Professeur P. Laszlo (Institut de Chimie, Université de Liège, Liège, Belgien), Titel noch nicht bekannt (17.00 Uhr im Hörsaal 102 der Chemischen Institute der Universität).

Société chimique de Genève. 23 juin: Dr. H. Felkin (C.N.R.S., Gif-sur-Yvette, France), Sur une synthèse d'oléfines cataly-

sée par des complexes du nickel (17 h 30, salle 202, bâtiment Sciences II).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles – Section Chimie. 21 juin: Prof. Dr. A. Eschenmoser (Laboratorium für organische Chemie der ETH Zürich), The Total Synthesis of Vitamin B₁₂: The Photochemical Way. – 5 juillet: George A. Olah (Department of Chemistry, Case Western Reserve University, Cleveland Ohio, USA), The Chemistry of Penta-coordinated Carbon (17 h. 30 dans l'auditoire XII de l'Ecole de Chimie, Lausanne).

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich. 29. Juni: Dipl.-Phys. K.-H. Schirmer (FOGRA, München), Zur Frage der Normalfärbung im Druck. – 13. Juli: Dipl.-Ing. K. Leonhardt (Institut für Technische Optik der Universität Stuttgart), Optimierung der Helligkeit und des Kontrastes in Interferometern (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal 22 f, Clausiusstraße 25).

Ausland

Non-Newtonian Flow and Heat Transfer

Institution of Chemical Engineers. Continuing Education Course. 3 to 3 July 1972. School of Chemical Engineering, University of Bradford. Informations: Postgraduate School of Chemical Engineering, University of Bradford, Bradford (Yorkshire) BD7 1 DP.

International Symposium

«Organic Chemistry of the Excited State»

Organised by the Chemical Society and the European Photochemistry Association. University of Reading, 24–27 July 1972. Informations: The Chemical Society, Burlington House, London W1V 0BN.

Bücher

Annual Reports in Organic Synthesis – 1970. Herausgegeben von J. McMurry und R. B. Miller. XVI+339 Seiten. Academic Press, New York/London 1971. Broschiert \$ 7.50. – Dieses Buch ist der erste Band einer projektierten Reihe, in welcher jährlich über Arbeiten referiert werden soll, die für die organische Synthese nützlich sind. Das Buch verfolgt somit ein analoges Ziel wie die von Theilheimer seit längerer Zeit herausgegebenen Jahrbücher *Synthetic Methods*. Die neu begonnene Serie ist im Aufbau einfacher als das Werk von Theilheimer; so wird z. B. auf jegliche Reaktions-symbole verzichtet. Dieser Vereinfachung im Text steht ein wohlfeiler Preis gegenüber. Für die Brauchbarkeit des Buches ist die Unterteilung des Textes, der die Referate von Arbeiten aus 47 Zeitschriften umfaßt, von ausschlaggebender Bedeutung. Es scheint dem Referenten, daß die getroffene Klassierung des Stoffes die Voraussetzungen bietet, um das Auffinden einer bestimmten Synthesereaktion zu ermöglichen. Die Referate der betreffenden Arbeiten beschränken sich auf Formelbilder der Edukte und Produkte mit Angabe der Ausbeuten und Hilfsstoffe. Sie sind knapp, aber genügend, um entscheiden zu können, ob es sich lohnt, die betreffenden Arbeiten im Original nachzulesen. Dem neuen Werk wäre der nötige Erfolg zu wünschen, damit das jährliche Erscheinen gewährleistet ist. O. Schindler

Lehrbuch der anorganischen Chemie. Von A. F. Holleman und E. Wiberg. 71. bis 80. Auflage. XXXII+1209 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1971. Gebunden DM 58,-. – Im Auflageintervall 71–80 hat die Erweiterung von 766 zu 1209

Seiten geführt, und man zittert beim Gedanken an die 100. Auflage. Wie postuliert wird, soll sich nun das Buch sowohl an Anfänger wie an Fortgeschrittene wenden, und die Erweiterungen werden auf zwölf Seiten des Vorwortes expliziert. Als Lehrbuch dürfte dieses Werk nur ganz rustikalen Naturen zugemutet werden. Eigentlich ist es sehr schade, daß die Umarbeitung in der vorliegenden Weise vorgenommen worden ist. Vor der Präntion der Vorerücktheit durfte der «Holleman-Wiberg» doch geltend machen, daß er nebst diskutablen Eigenheiten ein reiches Tatsachenmaterial hortete, das viele Lehrbücher anglo-amerikanischer Provenienz hinausgeschmissen haben. Es wäre also ein gesunder Reflex gewesen, die zum Teil belastende Verfilzung von physiko-chemischen Erläuterungen und Datenreichtum zu entwirren und der gesunden Lust nach phänomenologischer Breite den Lauf zu lassen. Nun ist aber die Verschachtelung von älteren Valenzvorstellungen und Formulierungen mit modernistischeren Elementen mit noch mehr Tatsachen dermaßen weitergetrieben worden, daß ein Nutzen und ein Interesse wirklich höchstens noch von einem Fortgeschrittenen erwartet werden darf, der nach verlorenen phänomenologischen Kenntnissen sucht und sonst seine eigene Sprache gefunden hat. Es ist gerade der offensichtlich imponierende Einsatz für die Umarbeitung, welche die hier ausgedrückten Reflexe induziert. Eine Verbeugung vor dem Aufwand sei deshalb ausgedrückt.

W. Schneider

Beta-Lactams. Natural and Synthetic, Part 1. Von M. S. Manhas und A. K. Bose. New Directions in Organic Chemistry, herausgegeben von A. K. Bose. XIII + 233 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 5.75. – Manhas und Bose haben mit ihrem Buch eine leicht lesbare Übersicht über die β -Lactam-Chemie geschaffen. Das ist begrüßenswert, weil eine moderne und handliche Monographie, welche das Gebiet in der vorliegenden, beachtlichen Breite behandelte, bisher fehlte. Das ausgezeichnete Übersichts-kapitel von Doyle und Naylor in *Advances in Drug Research* (Vol. I., N. J. Harper und A. B. Simmonds, Editors, Academic Press, Inc., New York 1964) ist enger gefaßt und in einzelnen Punkten überholt. Nach einer historischen Einleitung werden die wichtigsten chemischen Reaktionen der Penicilline und Cephalosporine sowie der einfacheren β -Lactame besprochen. Dabei wird die Penicillinchemie ziemlich betont. Ein breitangelegtes Kapitel über biologische Aktivität der β -Lactam-Antibiotika und einiger interessanter monozyklischer β -Lactame beschließt den Text. Chemische Strukturformeln werden durchwegs in großzügiger Weise verwendet und erleichtern die Übersicht. Zweifellos wird man dieses Buch gerne verwenden, um über spezielle Probleme der β -Lactame einen ersten Überblick zu gewinnen.

C. H. Schneider

Molecular Reality. A Perspective on the Scientific Work of Jean Perrin. Von Mary Jo Nye. History of Science Library, herausgegeben von M. A. Hoskin. XI + 201 Seiten. Verlag McDonald, London, und American Elsevier, New York 1972. Gebunden etwa \$ 15.75.–. – Die vorliegende Monographie schildert eine Periode der Physikgeschichte, die durch die revolutionären Entdeckungen der Physik zu Beginn unseres Jahrhunderts vollkommen überschattet worden ist: die Debatte um die physikalische Realität der atomaren Struktur der Materie. Die Atomvorstellung war am Ende des 19. Jahrhunderts trotz ihrer Unentbehrlichkeit für das Verständnis der Chemie und trotz ihrer überwältigenden Plausibilität, die sie mit der Entwicklung der statistischen Mechanik erhalten hatte, für sehr viele Physiker keineswegs selbstverständlich, sondern bloß eine Hypothese, der keine Realität entspricht. Doch die bekannten Gegner

des Atombegriffes – Duhem, Ostwald, Mach –, die in positivistischem Eifer das Atom aus dem Naturbild verbannten, irrten sich. Es gibt eine sichtbare Manifestation der atomaren Bewegung, und es ist das Verdienst von Jean Perrin, die Erscheinung der Brownschen Bewegung als das erforscht und interpretiert zu haben, was sie ist: Beweis gegen die energetische Wärmelehre zugunsten der statistischen Auffassung. Auch wenn viele andere Namen hier mit genannt werden müssen (Einstein, Langevin, Gouy, Svedberg und Smoluchowski), so gebührt doch wohl Perrin, dem sorgfältigen Experimentator, mit Recht die Ehre, den Atomismusstreit endgültig überwunden zu haben. Mary Nye weist mit dieser Darstellung von Perrins Lebenswerk, die mit viel Verständnis und Einfühlung in die Verhältnisse des damaligen Wissenschaftsbetriebes geschrieben ist, genau auf die entscheidende und zu wenig beachtete Phase der Physikgeschichte, in der die klassische Physik jenen Abschluß fand, der überhaupt erst die moderne Frage nach der Struktur der Atome möglich machte. Wer immer sich mit der Geschichte der Thermodynamik und des Atombegriffes befaßt, wird mit Gewinn zu dieser auch bibliographisch sehr sorgfältig redigierten Monographie greifen. Jeder Naturwissenschaftler, der noch nie Zweifel über die reale Existenz der Atome hatte, sollte dieses Buch lesen.

V. Gorgé

Treatise on Analytical Chemistry. Herausgegeben von M. Kolthoff und P. J. Elving. Part I, Vol. 9, pages 5385–5937. Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 12.00. – Band 9 des ersten Teils dieser Enzyklopädie der analytischen Chemie behandelt einerseits die radiochemischen Analysen- und Trennungsmethoden und andererseits die Verwendung physikalisch-chemischer Größen zur Charakterisierung chemischer Systeme, die grundsätzlichen Aspekte der Spurenanalyse sowie Methoden zur Reinheitsbestimmung. – Der den radiochemischen Methoden gewidmete Teil beschreibt die Phänomene der Radioaktivität in einer der Denkweise des Analytikers angepaßten Art, indem alle für sein Tätigkeitsgebiet relevanten Aspekte in sehr anschaulicher Weise dargelegt werden. Der Rezensent hält diese Darstellung für das Beste, was ihm auf diesem Gebiet bekannt ist. Im Kapitel über die Verwendung physikalisch-chemischer Parameter liegt der Schwerpunkt eindeutig bei der Charakterisierung von petrochemischen Grundprodukten. Im folgenden Kapitel findet sich eine kurze, aber klare und vollständige Zusammenstellung der sich bei Spurenanalysen stellenden besonderen Probleme: Empfindlichkeit, Genauigkeit, Präzision, Selektivität, Erfassungsgrenzen, Probenahme, Anreicherung usw. Im letzten Teil werden schließlich die gebietsfremden Wissenschaftler Methoden zur Reinheitsbestimmung recht eingehend behandelt, während auf die Möglichkeit der Anwendung weniger allgemeiner Methoden hingewiesen wird. – Der vorliegende Band 9 liegt eher über dem ohnehin recht hohen Qualitätsdurchschnitt des Sammelwerkes. J. T. Clerc

Biochemistry and Methodology of Lipids. Herausgegeben von A. R. Johnson und J. B. Davenport. XII + 578 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 14.00.– Die siebzehn – mit einer Ausnahme australischen – Autoren haben das Buch für den gebietsfremden Wissenschaftler geschrieben, der mit der Natur, der Problematik und der Arbeitstechnik der Lipide vertraut werden möchte. Die insgesamt 25 Kapitel lassen sich in drei Abschnitte einteilen. Kapitel 1 bis 3 behandeln Einteilung und Nomenklatur, chemische Eigenschaften und physikalisches Verhalten der Lipide und Kapitel 4 die Lipoproteine. Der Versuch einer eindeutigeren Namengebung nach chemischem Aufbau ist sehr zu begrüßen, dürfte aber konsequenter befolgt werden. So erscheint die Gleichstellung von Carotinoiden,

Steroiden und Terpenoiden eher willkürlich. Das Schwergewicht bildet der methodische Abschnitt mit den folgenden 14 Kapiteln. In nicht ganz sinngemäßer Reihenfolge beginnt dieser mit theoretischen Aspekten zur Chromatographie, Extraktionsverfahren und nicht-chromatographischen Trennmethoden (Kapitel 5 bis 7), worauf die drei Hauptvarianten der Säulen-, Dünnschicht- und Gaschromatographie behandelt werden (Kapitel 8 bis 10). Es folgen die spektroskopischen Methoden mit UV, IR, NMR und MS (Kapitel 11 bis 14), und den Schluß bilden Strukturaufklärung, klinische Analysen und ihre Automation, radiochemische Techniken und ausgesuchte Anwendungsbeispiele (Kapitel 15 bis 18). Im dritten Abschnitt sind die biochemischen Problemkreise dargestellt: Stoffwechsel der Fettsäuren und Lipide (Kapitel 19 und 20), Verteilung und Funktion der Lipide in der Zelle (Kapitel 21), Lipide der Wiederkäuer, klinische und biochemische Bedeutung der Steroide, Fetthaushalt des menschlichen Körpers (Kapitel 22 bis 24) und – als Schluß – Lipide als Energiequelle (Kapitel 25). Klar im Aufbau, konsequent in der Beschränkung und daher erträglich im Umfang stellt das Werk einen treffenden Querschnitt durch die Chemie und Biochemie der Lipide und der gebräuchlichen Methoden dar. Unter den Literaturangaben vermißt man vorzügliche Monographien und neuere Arbeiten der Jahre 1969 und 1970, welche vor Erscheinen in einer Zusatzliste hätten beigefügt werden können. Ungeachtet der kleinen Mängel, die ohne großen Aufwand hätten behoben werden können, ist das Buch ein übersichtliches Lehrmittel und ein handliches Nachschlagewerk für das Labor.

W. Eichenberger

Appendices on Tentative Nomenclature, Symbols, Units and Standards. Im Juni 1972 erscheinen bei der IUPAC folgende Ergänzungsbände zu «Tentative Nomenclature, Symbols, Units and Standards»:

- Nr. 22 *Nomenclature of Multiple Forms of Enzymes*, (IUPAC-IUB Commission on Biochemical Nomenclature)
- No. 23 *Symbols for Amino Acid Derivatives and Peptides* (IUPAC-IUB Commission on Biochemical Nomenclature)
- No. 24 *Recommended Names and Symbols for Light and Related Electromagnetic Radiation* (Commission on Physicochemical Symbols, Terminology and Units)

Abonnenten des *IUPAC Information Bulletins* erhalten diese Ergänzungsdrukke automatisch zugestellt. Weitere Interessenten können sie anfordern bei der IUPAC, Secretariat, Bank Court Chambers, 2-3 Pound Way, Cowley Centre, Oxford OX4 YF (U.K.).

PMR Spectroscopy in Medicinal and Biological Chemistry. Von A. F. Casy. XVI + 425 Seiten. Academic Press, London / New York 1972. Gebunden £ 7.30.– Dieses Buch wendet sich an Chemiker, die schon einige Kenntnisse in der Protonenresonanzspektroskopie haben. Es vermittelt eine große Anzahl von Anwendungsbeispielen aus dem Bereich der organischen Chemie: quantitative Analysen, stickstoffhaltige Verbindungen, stereochemische Anwendungen, Untersuchungen an stickstoffhaltigen gesättigten Ringen und Untersuchungen von optischen Enantiomeren. Im weiteren wird über Untersuchungen medizinisch interessanter Verbindungen sowie über biochemische Anwendungen berichtet. Diese Ordnung des Materials nach Anwendungsbereichen führt zwangsläufig dazu, daß die kernresonanzspektroskopischen Aspekte völlig unsystematisch behandelt werden. Um so schmerzlicher empfindet man, daß der Autor leider auch keinen Versuch unternahm, die

spektroskopischen Daten einheitlich zu präsentieren; so findet man sämtliche denkbaren Varianten für die Angabe der chemischen Verschiebungen und ihrer Vorzeichen. Dieses Buch ist nicht als Einführung in die Protonenresonanz gedacht. Für Fortgeschrittene, vor allem für solche, die sich für die genannten Gebiete speziell interessieren, können die entsprechenden Zusammenstellungen nützlich sein. Es bietet jedoch kaum mehr als entsprechende Übersichtsartikel, um so weniger, als nur ein sehr loser Zusammenhang zwischen den einzelnen Kapiteln besteht.

E. Pretsch

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Statistische Auswertungsmethoden.* Von L. Sachs. Dritte, neubearbeitete und erweiterte Auflage mit neuer Bibliographie. XX + 548 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1972. Broschiert DM 58.–.
- Thin Layer Chromatography Abstracts 1968–1971.* Von R. M. Scott. 395 Seiten. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor 1972. Gebunden £ 6.20.
- Guide to Modern Methods of Instrumental Analysis.* Herausgegeben von T. H. Gow. XII + 495 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 7.75.
- Comportement thermique des polymères synthétiques.* Band I: *Polymères à chaînes carbonées.* Von F. Rocaboy. XIV + 301 Seiten. Verlag Masson, Paris 1972. Broschiert F 140.
- Electrochemistry of Cleaner Environments.* Herausgegeben von J. O'M. Bockris. XIII + 296 Seiten. Plenum Press, New York/London 1972. Gebunden \$ 26.–.
- Programmierte Einführung in die Gas-Flüssig-Chromatographie.* Von J. B. Pattison. XV + 304 Seiten. Verlag Vieweg Braunschweig 1972. Broschiert DM 32.–.
- Quantitative Measurements and Chemical Equilibria.* Von E. H. Swift und E. A. Butler. XVIII + 719 Seiten. Verlag Freeman, San Francisco 1972. Gebunden £ 5.80.
- Luminescence Spectrometry in Analytical Chemistry.* Von J. D. Winefordner, S. G. Schluman und T. C. O'Haver. Chemical Analysis, Vol. 38. Herausgegeben von P. J. Elving und I. M. Kolthoff. XIII + 354 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 8.25.
- Thermodynamics of Crystals.* Von D. C. Wallace. XVIII + 484 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 8.85.
- Chemistry, Man and Society.* Von M. M. Jones, J. T. Netterville, D. O. Johnston und J. L. Wood. XIII + 660 Seiten. Gebunden £ 5.50.– *Laboratory Manual for Chemistry, Man and Society.* Von M. M. Jones und J. W. Dawson. XI + 339 Seiten. Broschiert £ 2.35. Verlag W. B. Saunders Company, Philadelphia/London/Toronto 1972.
- The Historical Background of Chemistry.* Von H. M. Leicester. VIII + 260 Seiten. Dover Publications, Inc., New York 1972. Paperbound.
- Ions and Ion Pairs in Organic Reactions* Vol. 1. Herausgegeben von M. Szwarc. IX + 399 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 7.10.
- Electronic Structure of Molecules.* Herausgegeben von J. W. Linnett. Vol. 3: *The Electronic Structure of Molecules, Theory and Application to Inorganic Molecules.* Von G. Doggett. The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics. XVI + 172 Seiten. Pergamon Press, Oxford/New York/Toronto 1972. Gebunden £ 5.75.
- Kurzes Lehrbuch der Biochemie für Mediziner und Naturwissenschaftler.* Von P. Karlson. 8., völlig neubearbeitete Auflage. XII + 405 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1972. Kartoniert DM 29,80.

A Dictionary of Scientific Units. Von H. G. Jerrard und D. B. McNeill. 3. Auflage. IX + 212 Seiten. Verlag Chapman & Hall, London 1972. Gebunden £ 2.50.

The Chemistry and Biochemistry of Nitrogen Fixation. Herausgegeben von J. R. Postgate. XI + 326 Seiten. Plenum Press, New York/London 1971. Gebunden \$ 23.—.

Zeitschriften

Angewandte Chemie. Herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Redaktion: H. Grünwald, O. Smrekar, G. Kruse. 6940 Weinheim (Bergstraße), Boschstraße 12. Verlag Chemie GmbH, 6940 Weinheim (Bergstraße), Pappelallee 3.

Nr. 8, 84. Jahrgang, Zweites April-Heft 1972: Träger-gebundene, biologisch aktive Substanzen und ihre Anwendung, H. D. Orth und W. Brümmer. – Hohlraumstruktur poröser Adsorbentien, K. Unger.

Chemie-Ingenieur-Technik. Herausgeber: Gesellschaft Deutscher Chemiker. Dechema Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen. Verein Deutscher Ingenieure: Verfahrenstechnische Gesellschaft. Hauptschriftleitung: D. Moegling und K. Steffes, 6940 Weinheim (Bergstraße), Boschstraße 12. Verlag Chemie GmbH, 6940 Weinheim (Bergstraße), Pappelallee 3.

Nr. 7, 44. Jahrgang, April 1972: Thermisch und kinetisch verursachte Instabilitäten im Reaktionsverhalten einzelner Katalysatorkörner, H. Beusch, P. Fieguth und E. Wicke. – Versuche über das Berstverhalten von Behältern aus Kesselblech und aus TT-Stahl, C.-M. v. Meyenburg, E. Gaube, P. Gramberg und M. Dickhäuser. – Neues Rahmenprogramm zur Bilanzierung von Chemieanlagen, R. G. Ketchem.

Nr. 8, 44. Jahrgang, April 1972: Entgasung hochviskoser Flüssigkeiten im Fliehkraftfeld, H. Schubert, H. Rumpf, K. Leschonsky und F. Hofmann. – Tropfenabscheider. Übersicht zum Stande des Wissens, A. Bürkholz und E. Muschelkautz. – Die Abscheidung von Feststoffteilchen und Tropfen an Kreiszylindern infolge von Trägheitskräften, F. Löffler und W. Muhr. – Experimentelle Untersuchungen zur Sedimentation von Teilchenkomplexen in Suspensionen, B. Koglin. – Neuere Schwingungsphänomene in Apparaten und Anlagen, E. U. Klapp. – Die Auswahl von Gas- und Dampfturbinen für den Energiekreislauf chemischer Anlagen, A. Rabb und R. Roßbach. – Regelungstechnische Untersuchungen an einem Kristallisator, Teil I: Analyse der Regelstrecke, H. Schuchmann. – Prozeßrechner in der chemischen Verfahrenstechnik, G. Quetzsch. – Zur Theorie des Wärmeübergangs in der turbulenten Rohrströmung viskoelastischer Flüssigkeiten, H. Chmiel, R. Rautenbach und P. Schümmer. – Der Einfluß der Konzentration auf das Verstärkungsverhältnis von Rektifizierböden, W. Hübner. – Die Einwellenschnecke als Mischer für hochviskose Medien, K. F. Jerchel. – Überlegungen zum Verlauf von Sorptionsisothermen und zur Sorptionskinetik an porösen Feststoffen, W. Kast und F. Jokisch. – Kosten der mechanischen und thermischen Flüssigkeitsabtrennung für das Beispiel Schältschleuder – Stromtrockner, W. Bender und E. Meier. – Aufgaben der Luft- und Wärmeverteilung in Konvektionstrocknern, H. Werner. – Die Berechnung der Verdampfungsleistung von Mehrstoffsyste men bei hohen Drücken, E. Bender. – Verweilzeitverteilung in Bodenkolonnen, W. Richarz und H. Spörri. – Trennung binärer

Gemische durch Erstarren in einem Rohr bei turbulenter Strömung, K. Genthner. – Kontinuierliche Kurzzeittrocknung rieselfähiger Kunststoffe unter Vakuum, G.-W. Oetjen, D. Betermann und H. Eilenberg. – Berechnung von Füllkörpersäulen, R. Beck.

CZ Chemie – Technik. Verfahrenstechnik, Chemische Apparatur, Betriebs- und Laborpraxis. Redaktion: CZ-Chemie – Technik, 6900 Heidelberg 1. Dr. Alfred Hüthig Verlag GmbH, 6900 Heidelberg 1.

Nr. 3, 1. Jahrgang, März 1972: Zur Frage der Mischgüte bei körnigen Stoffen, H. Vollbrecht. – Granulieren durch Kornvergrößerung, W. Pietsch. – Vakuumaufdampftechnik – Verfahren, Produkte und Anwendungen, D. Hacman. – Oberflächen- und Porenbestimmung durch Sorptionsmessung, E. Robens und G. Walter. – Ein neues Präzisionswägesystem – ohne Waagebalken, W. Kupper. – Fortschritte in der mechanisierten photometrischen Analysetechnik: Der Analysenautomat C 4 B, G. Kemmer. – Interkama – Bericht.

Nr. 4, 1. Jahrgang, April 1972: Polymere Mehrphasensysteme, J. Brandrup. – Die Erniedrigung der Glastemperatur von Polystyrol und PVC durch Weichmacher, A. Franck. – Dampfstrahl-Vakuumpumpen aus glasfaserarmiertem Epoxidharz, W. Rathjen. – Die Wirkung der Erosion bei der Strömungskorrosion, E. Rubo. – Wärmetauscher aus Graphit für die chemische Industrie, H. Linder und A. Swozil. – Was gibt es bei Glas an Neuheiten? G. P. Smith. – Ein System zur Erfassung und Verarbeitung von Meßdaten bei der Mikrosonden-Analyse von Glas, W. T. Kane und J. P. Williams. – Optische Eigenschaften cholesterinischer Flüssigkeiten – Hinweis für die Anwendungstechnik, B. Böttcher.

Chemiker-Zeitung, Chemie / Technische Chemie / Chemie-wirtschaft. Herausgeber: Dr. phil. Alfred Hüthig. Redaktion: PD Dr. rer. nat. Klaus Maas, Dr. rer. nat. Heinz Möllinger, Prof. Dr. Ing. Hermann Vollbrecht und Dipl.-Ing. Erik Zimmer. Dr. Alfred Hüthig Verlag GmbH, 6900 Heidelberg 1, Wilckenstraße 3/5.

Nr. 4, 96. Jahrgang, April 1972: Bedeutung der Phasengrenze in vertikalen Mehrphasenströmungen mit dispergierten fluiden Phasen, K. Schügerl. – Wechselwirkungen zwischen Tensiden und Polymeren in wäßrigen Lösungen, H. Lange. – Poly-(hydroxycarboxylate) – eine Klasse vielseitig anwendbarer Komplexbildner, H. Haschke, G. Morlock und P. Kuzel. – Modellversuche zum Härungsverhalten von kondensativ vernetzbaren Polyester-Melamin-Einbrennlacken, U. Biethan, K.-H. Hornung und G. Peitscher. – Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften cholesterinischer Flüssigkeiten, B. Böttcher. – Oxoniobate als Schlüsselsubstanzen der modernen Optik – eine Auswahl, H. Bergmann.

Die Naturwissenschaften. Organ der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte. Herausgeber: Hansjochem Autrum und Friedrich L. Boschke. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York.

Nr. 4, 59. Jahrgang, April 1972: The Behavioural of the Mammalian Skin Glands, R. Mykytowycz. – Pikosekunden-Lichtimpulse, D. Pohl. – Thermoluminescence Authenticity Testing of Ancient Ceramics Using Radiation-Sensitivity Changes in Quartz, D. J. Fleming. – Laboratory Simulation of Lunar Craters, H. Fechtig, D. E. Gault, G. Neukum und E. Schneider. – Formation and Diagenesis of Inorganic Ca-Mg Carbonates in the Lacustrine Environment, G. Müller, G. Irion und U. Förstner.

Forschung Wissenschaft

Polymerisation *via* Zwitterionen

Von HANS ZWEIFEL und THEODOR VÖLKER*

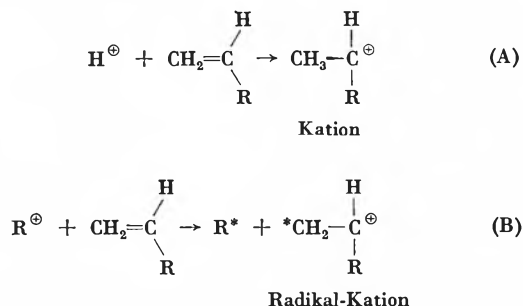
Forschungslaboratorium der Lonza AG, Freiburg (Schweiz)

Summary

Zwitterions and ylides were for a long time considered to be inadequate to initiate ionic polymerization. Recently however, it has been proved that such reactions are possible. The polymerization is initiated either through zwitterions or ylides, prepared directly from tert. phosphines or similar substances and an appropriate monomer, or through addition of the free ylide to the monomer. As monomers are to be considered, in particular, all unsaturated compounds or lactones capable of undergoing anionic polymerization. Such polymerizations generally lead to the formation of macro zwitterions. The reaction scheme is discussed with the help of a few examples.

Einleitung

Die Reaktion von ionischen Species mit ungesättigten Monomeren kann eine Polymerisation solcher Verbindungen auslösen^{1,2}. Herkömmlicherweise wird dabei je nach startendem Agens zwischen einer kationischen und einer anionischen Polymerisation unterschieden. Dieser Unterschied beruht auf verschiedenen Substituenteneinflüssen, wobei Verbindungen, die elektronenanziehende Substituenten besitzen, einer anionischen Polymerisation zugänglich sind. Monomere mit elektronenabgebenden Substituenten werden nach einem kationischen Mechanismus polymerisiert. Ionische Polymerisationen werden im allgemeinen durch direkte Anlagerung (A) der ionischen Species oder durch Elektronenübertragung (B) ausgelöst:

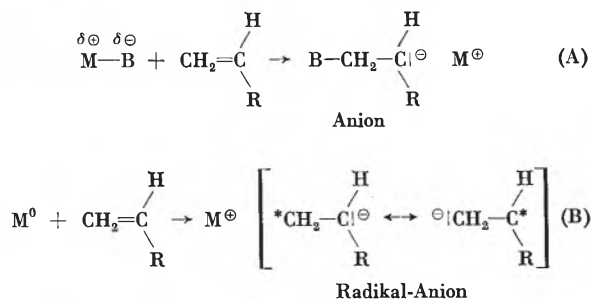


Schema 1: Kationische Polymerisationsauslösung

* Von Th.V.Herrn Prof.Dr.ERICH ZIEGLER (Universität Graz) in Verehrung zum 60.Geburtstag gewidmet.
Bei der Redaktion am 29.Mai 1972 eingegangen.

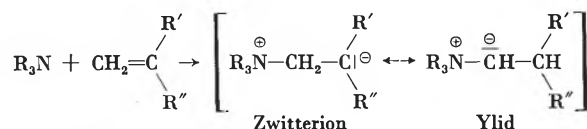
¹ G. HENRICI-OLIVÉ und S. OLIVÉ, *Polymerisation*, Verlag Chemie, Weinheim 1969.

² H.-G. ELIAS, *Makromoleküle*, Verlag Hüthig und Wepf, Basel 1971.



Schema 2: Anionische Polymerisationsauslösung

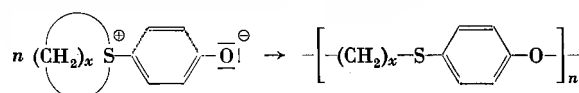
Als weiteres System zur ionischen Polymerisationsauslösung können Initiatoren gezählt werden, die mit dem Monomeren ein Ylid oder Zwitterion zu bilden vermögen:



Schema 3: Polymerisationsauslösung durch Zwitterionen (bzw. Ylide)

Lange Zeit wurde es als unwahrscheinlich angesehen, daß Zwitterionen oder Ylide eine Polymerisationsauslösung bewirken könnten, da der zur Ladungstrennung notwendige Energieaufwand als zu groß angenommen wurde^{3,4}. Neuere Arbeiten haben jedoch gezeigt, daß Ylide und Zwitterionen tatsächlich Polymerisationsinitiatoren sein können, und es ist anzunehmen, daß solche Systeme zukünftig auf steigendes Interesse stoßen werden. Das Ziel dieses Artikels ist deshalb, Wirkungsweise und Verlauf der Polymerisation *via* Zwitterionen aufzuzeichnen*.

* Im Gegensatz zu der Polymerisation *via* Zwitterionen steht die Polymerisation von Zwitterionen, die zu ungeladenen Polymeren führt (Bezeichnung: «death charge» type polymerization), wie dies von SCHMIDT und Mitarbeiter⁵ gezeigt wurde:



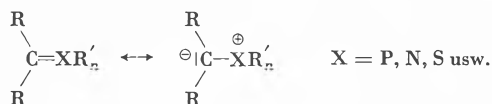
³ C.G.OVERBERGER, J.E.MULVANEY und A.M.SCHILLER, *Encycl. Polymer Sci. Technol. II* (1965) 96.

⁴ C.E.BAWN, E.LEDWITH und P.MATHIES, *J. Polymer Sci.* 34 (1959) 93.

⁵ D.L.SCHMIDT, M.J.HATCH, M.YOSHIMINE und H.B.SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1971) 4617.

Struktur und Reaktivität der Ylide

Ist in einem Zwitterion ein Carbanion direkt an ein positiv geladenes Atom X gebunden, wird es als Ylid bezeichnet. Aus der Einleitung geht hervor, daß die meisten Ylide (bzw. Zwitterionen) eine Struktur aufweisen, die vorzugsweise zu einer anionischen Polymerisationsauslösung der entsprechenden Monomeren befähigt. Besonders bekannt sind die Stickstoff-, Schwefel- und Phosphorylide.



Schema 4: Formale Grenzstrukturen

Die Struktur der Ylide läßt sich mit zwei formalen Grenzstrukturen beschreiben. Eine Ylenstruktur ist nur dann möglich, wenn eine Ladungsdelokalisation unter Beteiligung einer π -Bindung möglich ist (siehe Tabelle 1). Die beiden dazu gegebenen Möglichkeiten sind a) ein vakantes p -Orbital bzw. p - π -System, wie es z.B. die Pyridiniumylide aufweisen, und b) ein vakantes d -Orbital bzw. d - π -System, wie dies bei den Phosphor- und Schwefelyliden der Fall ist. Abb. 1 zeigt die Struktur von Methyltriphenylphosphoran:

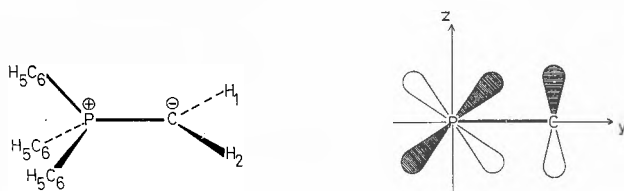


Abb. 1. Struktur von Methyltriphenylphosphoran^{6,7}

Die Anordnung der Atome PCH_2 ist praktisch planar. Der Methylenkohlenstoff ist sp^2 -hybridisiert, wobei eine Ladungsdelokalisation zwischen dem Phosphor d_{yz} - und dem Kohlenstoff p_z -Orbitalen erfolgen kann. Bei Stickstoffyliden muß zwischen Yliden, die nicht durch Ladungsdelokalisation stabilisiert sind, und solchen, bei denen eine Stabilisierung durch Ladungsdelokalisation möglich ist, unterschieden werden. Stickstoffylide mit sp^3 -hybridisiertem N-Atom können nicht durch Ladungsdelokalisation stabilisiert werden und sind deshalb sehr reaktiv*. Im Gegensatz dazu stehen Pyridiniumylide, bei denen eine Stabilisierung durch Ladungsdelokalisation infolge des sp^2 -hybridisierten N-Atoms erfolgen kann. Abb. 2 zeigt die Struktur von Pyridiniumdicyanomethylid:

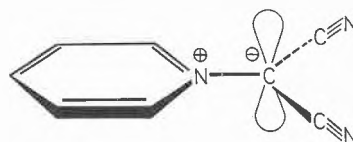


Abb. 2. Struktur von Pyridiniumdicyanomethylid⁸

Auch in diesem Fall ist der Methyldikohlenstoff annähernd sp^2 -hybridisiert.

Der aus der Struktur der Ylide resultierende Carbanioncharakter befähigt diese, als Nukleophile zu reagieren. Sie können damit eine anionische Polymerisation von geeigneten Monomeren auslösen. Ob eine Polymerisation erfolgt, hängt primär von der Basizität des initiiierenden Ylids und der Aktivierung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung des Monomeren ab. Die Basizität der Ylide läßt sich mit dem pK_a -Wert solcher Substanzen ausdrücken:

Tabelle 1. pK_a -Werte einiger Phenacetyllderivate

C_6H_5 C=O CH—H H	C_6H_5 C=O CH—H NR_3^+	C_6H_5 C=O CH—H N ⁺	C_6H_5 C=O CH—H $\text{P}^+(\text{CH}_3)_3$	C_6H_5 C=O CH—H $\text{S}^+(\text{CH}_3)_2$
$pK_a: 19,1^{10}$	19*	10,5 ¹¹	9,20 ¹²	8,25 ¹²
π -Delokalisation im Anion auf H und N (sp^3) nicht erlaubt		π -Delokalisation im Anion über N (sp^2) erlaubt	π -Delokalisation im Anion auf P und S erlaubt (Dezetter-Erweiterung)	

* Genauer Wert nicht bekannt

Die nukleophile Reaktivität der Ylide fällt mit steigender Stabilität der entsprechenden Ylide. Für die Substituenten am α -Kohlenstoff (siehe Schema 4) gilt, daß die Reaktivität in der Reihenfolge

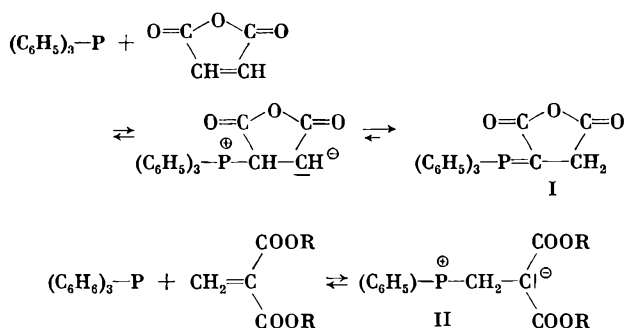


abnimmt. Gemäß Tabelle 1 sollten demnach Pyridiniumylide und Alkylphosphoniumylide ungefähr gleiche Reaktivität zeigen. Eine solche Übereinstimmung wurde von ZWEIFEL, LOELIGER und VÖLKER¹³ bei der Polymerisation von Maleinsäureanhydrid mit Pyridinbasen einerseits und Phosphinen andererseits tatsächlich gefunden. Eine qualitative Untersuchung der Startwirksamkeit verschiedener Phosphorylide mit verschiedenen Monomeren wurde von KLIPPERT und RINGSDORF¹⁴ durchgeführt. In der Folge sei nun der Polymerisationsverlauf der mit Yliden oder Zwitterionen initiierten Polymerisation einiger Monomeren aufgezeichnet.

* In manchen Fällen kann bei der Reaktion zwischen Trialkylaminen und ungesättigten Monomeren eine Charge-Transfer-Bande beobachtet werden, während eine eigentliche Ylidbildung nicht nachgewiesen werden kann⁹.

Polymerisation von ungesättigten Monomeren via Zwitterionen

Zur Polymerisationsauslösung von ungesättigten Monomeren mit Yliden sind prinzipiell zwei Möglichkeiten gegeben. Entweder ist das Monomere befähigt, mit der entsprechenden Base (z.B. tert. Phosphinen oder tert. Stickstoffbasen) das zur Polymerisationsauslösung erforderliche Zwitterion oder Ylid zu bilden, oder aber irgendein Ylid wird dem zu polymerisierenden Monomeren zur Auslösung der Polymerisation beigelegt. In beiden Fällen ist Voraussetzung, daß das ungesättigte Monomere anionisch polymerisierbar ist (siehe Einleitung). Ist das Monomere befähigt, mit der Base selbst ein Ylid zu bilden, dessen Basizität ausreicht, um eine zwitterionische Polymerisation auszulösen, verläuft der erste Schritt, nämlich die Anlagerung der Base an die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung des Monomeren, gemäß einer formal analogen Michael-Addition. Schema 5 zeigt die Bildung solcher Ylide oder Zwitterionen am Beispiel der Reaktion zwischen Triphenylphosphin und Maleinsäureanhydrid^{13, 15} bzw. Triphenylphosphin und Methylenmalonsäurediäthylester¹⁶:

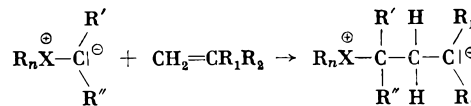


Schema 5: Zwitterion bzw. Ylid-Bildung zwischen Monomer und Triphenylphosphin

Das Carbanion kann sowohl als Zwitterion (II) als auch als Ylid (I) die Polymerisation auslösen. In der Literatur sind beide Carbaniontypen als startende Agentien erwähnt (Ylid^{13, 15}, Zwitterion¹⁶). Für den formalen Reaktionsverlauf der Polymerisation spielt die Art des startenden Agens nur eine unbedeutende Rolle. Von großer Bedeutung ist jedoch, daß es sich bei der Michael-Addition um eine reversible Reaktion handelt und die Lage des Gleichgewichts bei der Ylidbildung daher den Verlauf der Polymerisation beeinflussen kann.

Startreaktion

Das aus der Reaktion zwischen Base und Monomer gebildete Ylid (siehe Schema 5) oder Zwitterion (oder ein direkt zum Monomeren zugegebenes Ylid) bewirkt die Polymerisationsauslösung. Das Ylid oder Zwitterion reagiert als Nukleophil mit einem Monomermolekül gemäß einer formal analogen Michael-Addition:



Schema 6: Formaler Verlauf der Startreaktion*

Man erhält also durch die Startreaktion ein Zwitterion, bei dem die Ladungen um eine Monomereinheit weiter getrennt sind. Erfolgt die Zugabe des startenden Agens in Form des elektrisch neutralen Ylens, so erhält man durch die Startreaktion ebenfalls ein Zwitterion:

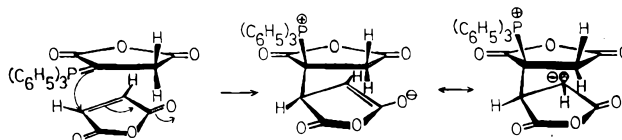
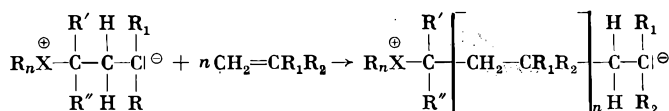


Abb. 3. Polymerisationsstart mit einem Ylen¹³

Wachstumsreaktion

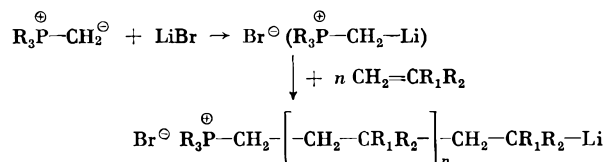
Das gemäß Schema 6 gebildete Zwitterion reagiert mit weiteren Monomermolekülen wiederum nach formal analogen Michael-Additionen, und es bildet sich ein Makrozwitterion:



Schema 7: Formaler Verlauf der Wachstumsreaktion

Es ist für den Verlauf der Wachstumsreaktion wesentlich, ob die Makrozwitterionen als freie Ionen oder als Ionenpaare vorliegen. Da es in aprotischen Lösungsmitteln wenig wahrscheinlich ist, daß freie Ionen vorliegen,

* Verwendet man anstelle freier Ylide (bzw. Ylene) salzartige Ylide als Initiatoren, so verläuft die Polymerisation mit großer Wahrscheinlichkeit durch Insertion des Monomeren, wie dies von KLIPPERT und RINGSDORF postuliert wurde¹⁴:



⁶ J. C. J. BART, *J. Chem. Soc. B* 1969, 350.

⁷ A. W. JOHNSON, *Ylide Chemistry*, Academic Press, New York 1966.

⁸ C. BUGG und R. L. SASS, *Acta Crystallogr.* 18 (1965) 591.

⁹ H. ZWEIFEL, unveröffentlichte Resultate.

¹⁰ H. D. ZOOK, W. L. KELLY und J. Y. POSEY, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 3477.

¹¹ R. G. PEARSON und R. L. DILLON, *J. Amer. Chem. Soc.* 70 (1948) 1933.

¹² G. AKSENS und J. SONGSTAG, *Acta Chem. Scand.* 18 (1964) 655.

¹³ H. ZWEIFEL, J. LOELIGER und TH. VÖLKER, *Makromol. Chem.* 153 (1972) 125.

¹⁴ H. KLIPPERT und H. RINGSDORF, *Makromol. Chem.* 153 (1972) 289.

¹⁵ H. ZWEIFEL und TH. VÖLKER, *Makromolekulares Kolloquium*, Freiburg im Breisgau 1972, Publikation in Vorbereitung.

¹⁶ V. JAACKS und G. FRANZMANN, *Makromol. Chem.* 143 (1971) 283.

kann man zwei mögliche Formen für solche Makrozwitterionen formulieren:

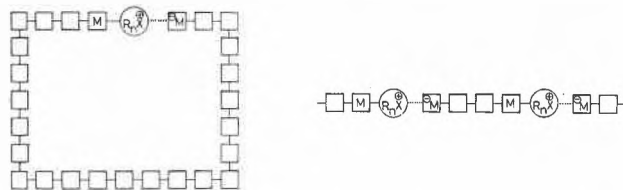


Abb. 4. Makrozyklus und Ionenpaarkette

Betrachtungen am Molekülmodell von Polymethacrylnitril zeigen, daß die Kette im Oligomerbereich zu unbeweglich ist, als daß eine Wachstumsreaktion als Insertion des Monomeren über Makrozyklen erfolgen könnte (Abb. 5, vgl. auch¹⁴):

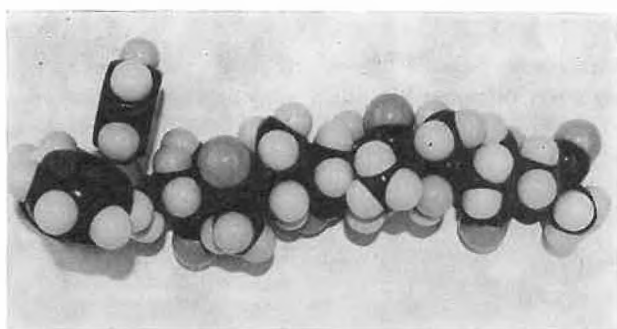


Abb. 5. Polymethacrylnitril, $n = 8$ (Initiator: Methyltriphenylphosphoran)

Bei beweglicheren Ketten kann die Insertion des Monomeren auch über Makrozyklen erfolgen, wie dies Abb. 6 am Beispiel von Polymaleinsäureanhydrid* zeigt:

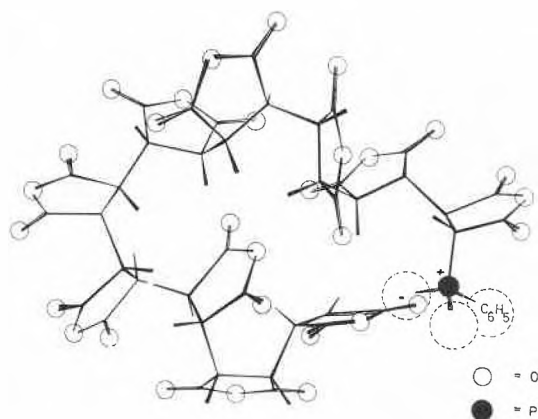


Abb. 6. Polymaleinsäureanhydrid, $n = 12$ (Initiator: Triphenylphosphin-MÄ-Addukt)

* Innerhalb der Polymaleinsäureanhydridkette können durch Umlagerungsreaktionen Cyclopentanonderivat-Elemente gebildet werden¹³.

Kettenabbruchsreaktion

Fehlt eine innermolekulare Abbruchmöglichkeit, so führt die zwitterionische Polymerisation im allgemeinen zu lebenden Polymeren. Je nach Stabilität können auch Makrozyklen gebildet werden. Noch nicht abgeklärt ist inwiefern an Makrozwitterionen Eliminierungsreaktionen stattfinden. Makrozwitterionen mit einem quaternären Stickstoffatom sollten dem Hofmannschen Abbau solcher Verbindungen zugänglich sein, wenn der β -Kohlenstoff H-substituiert ist. Beim Polymaleinsäureanhydrid, initiiert mit Phosphinen¹⁵, kann bei erhöhten Temperaturen die Bildung der entsprechenden Phosphinoxide beobachtet werden, was auf eine Wittig-Reaktion schließen läßt. Das Fehlen des spezifisch zwitterionischen Charakters solche Polymerisate allein darf daher nicht zum Schluß führen, daß die Polymerisation nicht *via* Zwitterionen verlaufen ist.

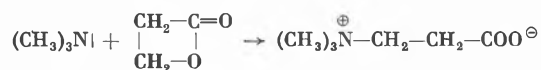
Kinetik

ZWEIFEL und VÖLKER¹⁵ bestimmten die Geschwindigkeitskonstanten bei der mit Triphenylphosphin initiierten zwitterionischen Polymerisation von Maleinsäureanhydrid. Sie fanden, daß die Startreaktion wesentlich langsamer verläuft als die Wachstumsreaktion, was mit der verschiedenen Basizität der Nukleophile in Übereinstimmung steht. Die mittleren Molekulargewichte der *via* Zwitterionen erhaltenen Polymerisaten liegen im allgemeinen zwischen 10000 und 80000.

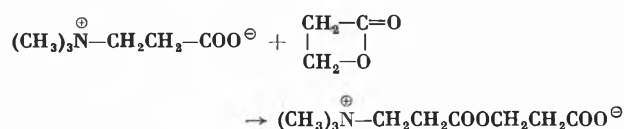
Polymerisation von Lactonen *via* Zwitterionen

Weitere Monomere, die *via* Zwitterionen polymerisiert werden können, sind die Lactone. JAACKS und MATTHES^{17, 18} untersuchten die mit tertiären Aminen und Betain initiierte Polymerisation von β -Propiolacton:

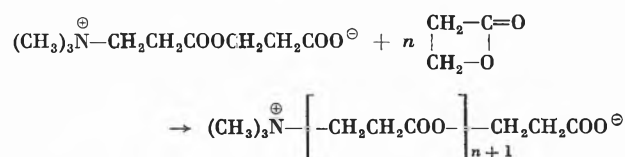
Zwitterionbildung:



Startreaktion:



Wachstumsreaktion:



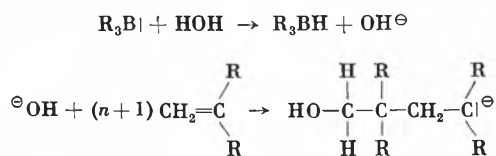
Schema 8: Polymerisation von β -Propiolacton

Da die Ketten relativ beweglich sind, kann die Insertion des Monomeren über Makrozyklen erfolgen. Der Kettenabbruch kann auf analoge Weise erfolgen wie bei der zwitterionischen Polymerisation ungesättigter Monomere. Kinetische Messungen¹⁸ der mit Betain $((\text{CH}_3)_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-)$ initiierten Polymerisation von β -Propiolacton ergaben, daß die Startreaktion langsamer verläuft als die Wachstumsreaktion.

Bemerkungen zur Polymerisation *via* Zwitterionen

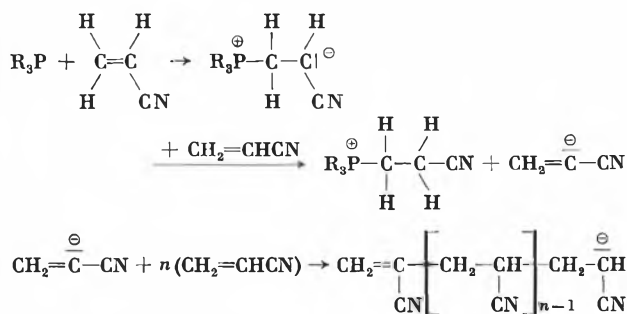
Die hier erwähnten Beispiele zeigen, daß die Polymerisation von ungesättigten Monomeren oder ringförmigen Lactonen *via* Zwitterionen durchaus möglich ist. Es gibt jedoch auch Fälle, wo eine mit Ylid- oder Zwitterionen initiierte Polymerisation nur scheinbar über Zwitterionen verläuft. Nachstehend sind zwei mögliche Alternativreaktionen skizziert, die in Gegenwart von Phosphinen oder Stickstoffbasen ablaufen können.

Die Cokatalyse von weichen Brönstedt-Säuren, wie z.B. Wasser oder Alkohol¹⁹, bewirkt folgenden Reaktionsverlauf (Schema 9):



Schema 9: Cokatalyse mit Wasser

EISENBACH²⁰ konnte zeigen, daß bei der mit tert. Phosphinen initiierten Polymerisation von Acrylnitril eine Protonenübertragung zwischen Zwitterion und Monomer stattfindet (Schema 10):

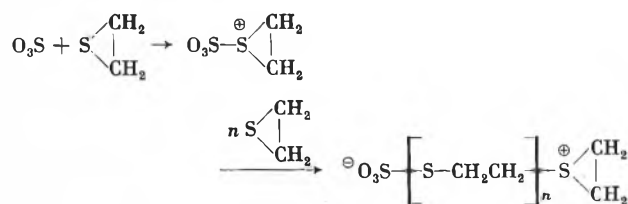


Schema 10: Protonenübertragung

Aufgrund kinetischer Messungen von MARKEVITCH und Mitarbeiter²¹ ist es jedoch nicht ausgeschlossen, daß auch Acrylnitril *via* Zwitterionen polymerisiert werden kann.

Ausblick

Die Polymerisationsauslösung mit Yliden oder Zwitterionen eignet sich vor allem für eine anionische Polymerisation entsprechender Monomere. Daß aber auch kationische Polymerisationen über Zwitterionen möglich sind, haben HAN und JAACKS²² am Beispiel der mit Schwefeltrioxid initiierten Polymerisation von Äthylensulfid gezeigt:



Schema 11: Kationische Polymerisation von Äthylensulfid mit SO_3

Die Polymerisation geeigneter Monomere *via* Zwitterionen bietet interessante technische Aspekte. Da in der Chemie der Ylide und Zwitterionen in letzter Zeit große Fortschritte erzielt wurden, ist die Möglichkeit vorhanden, Untersuchungen an solchen Polymerisationssystemen in einem weiten Rahmen durchzuführen.

Dankwort

Unser spezieller Dank gilt Herrn Prof. Dr. R. SCHEFFOLD für die Erlaubnis, einige Abbildungen aus seinem Manuskript «Methoden der organisch chemischen Synthese» für diese Arbeit zu entnehmen.

¹⁷ V. JAACKS und N. MATHES, *Makromol. Chem.* 131 (1970) 295.

¹⁸ N. MATHES und V. JAACKS, *Makromol. Chem.* 142 (1971) 209.

¹⁹ H. HOPFF, H. LUESSI und S. ALLISON, *Makromol. Chem.* 44-46 (1961) 95.

²⁰ C. D. EISENBACH, Diplomarbeit, Universität Mainz, 1970.

²¹ M. A. MARKEVITCH, E. W. KOTSCHETOW und N. S. JENIKOLOPJAN, *Cysokomol. Soedin., Ser. A* 13 (1971).

²² M. J. HAN und V. JAACKS, *Makromol. Chem.* 150 (1971) 41.

Sur le rôle du phosphore au cours de l'évolution chimique prébiologique*

Par JOSEPH RABINOWITZ

20, rue Dancet, 1205 Genève (Suisse)

Summary

Phosphoryl derivatives play such a central role in the biological processes of contemporary living organisms, that derivatives of phosphorus must have been also of great importance during the course of chemical evolution.

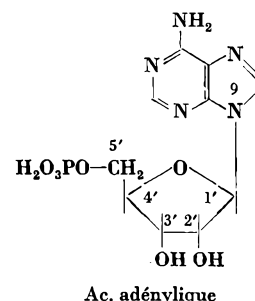
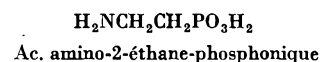
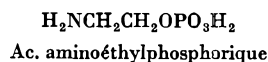
Electric discharge reactions in typical primitive atmospheres $\text{CH}_4\text{--NH}_3\text{--H}_2\text{O}$ containing phosphine PH_3 , as well as phosphorylation and condensation/polymerization reactions using orthophosphates (in the presence of a possible prebiotic condensing agent) or polyphosphates (linear or cyclic) are reviewed. All these reactions lead to products of biochemical significance.

Although it is still difficult to establish with certainty under which form phosphorus derivatives were available on the primitive earth, inorganic orthophosphates and polyphosphates and eventually phosphine seem to be the most likely candidates in the context of chemical evolution.

L'étude des théories modernes sur l'origine de la vie ainsi que des nombreux travaux y relatifs, fait ressortir que l'on admet généralement qu'une lente évolution abiotique des produits chimiques, une «évolution chimique prébiologique», a précédé l'évolution biologique¹. L'importance considérable que jouent les dérivés phosphorylés dans les processus biologiques des organismes contemporains, suggère que des dérivés du phosphore ont dû occuper un rôle primordial au cours de l'évolution chimique prébiologique.

Dans les organismes actuels, on trouve le phosphore par exemple sous forme d'esters phosphoriques dans les acides nucléiques (composants: nucléotides) et les phospholipides (composants: aminoéthylphosphate et cholinephosphate), et dans certains microorganismes sous forme de polyphosphates et même de dérivés phosphoniques (à liaison C-P) tel que l'acide amino-2-éthane-phosphonique². Les processus biochimiques font intervenir des dérivés phosphorylés «riches en énergie» tels que l'adénosinetriphosphate «ATP» (anhydride), l'acide phosphoénolpyruvique (vinylphosphate), le créatinephosphate (amide), l'acétylphosphate (anhydride mixte), etc. Par exemple, on sait que la biosynthèse des protéines procède par l'intermédiaire d'aminoacyladényles (anhydrides mixtes obtenus par une réaction enzymatique entre l'ATP et un acide α -aminé avec libération de pyrophosphate)³ et on a même suggéré que dans les organismes primitifs des polyphosphates ou du pyrophosphate jouaient le rôle de l'ATP actuel⁴.

Dans le cadre de cette dernière hypothèse nous examinerons ici les processus de formation abiotique de



composés phosphorylés d'intérêt biologique tels que les nucléotides et les esters d'aminoalcools (aminoéthanol, sérine, etc.) d'une part, ainsi que celle de composés du phosphore «riches en énergie» aptes à promouvoir des réactions de condensation et/ou de polymérisation, comme par exemple la condensation d'acides aminés en peptides, d'autre part, et cela dans des conditions qui auraient pu régner sur la terre primitive.

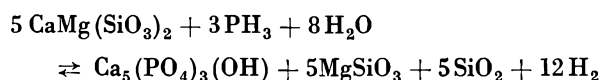
La question cruciale qui se pose est de savoir sous quelle forme le phosphore y était disponible. Dans les roches actuelles, le phosphore se trouve presque exclusivement à la valence +5. Les phosphates représentent un groupe minéral important, et dans ce groupe l'apatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$ est de loin le membre le plus abondant. Vu la faible solubilité de l'apatite dans l'eau aux pH voisins de 8, la concentration d'orthophosphate dans les océans actuels est très faible (de l'ordre de 10^{-6} M). Si jamais l'océan primitif fut plus alcalin (pH 8 à 10) que l'océan actuel (pH 8) et contient davantage d'ions calcium, cette concentration devait être encore plus faible. Or, il paraît peu probable que les organismes primitifs possédaient déjà un mécanisme leur permettant d'accumuler les phosphates à partir d'un milieu très pauvre en ces derniers (comme le font les algues marines actuelles) ou que des réactions chimiques conduisant à des dérivés phosphorylés d'intérêt biochimique et notamment à des phosphates «riches en énergie» aient pu se produire à pareille dilution. C'est pour cela et d'autant plus que l'on s'accorde à considérer que l'atmosphère de la terre primitive fut réductrice, que GULIK⁵ a proposé l'hypophosphite (H_3PO_2), dont le sel de Ca, $(\text{H}_2\text{PO}_2)_2\text{Ca}$, est soluble dans l'eau, comme source de phosphore dans l'océan primitif. Mais cela représente des invraisemblabilités majeures: tous les dérivés réduits du phosphore sont

* Reçu le 11 avril 1972.

thermodynamiquement instables en présence d'eau et sont transformés en dérivés possédant la valence +5, soit en orthophosphate dans le cas de l'hypophosphite; par ailleurs, les réactions chimiques de l'hypophosphite ne sont pas intéressantes dans le contexte que nous étudions. Par exemple, la réaction entre acide hypophosphoreux et alcool conduit à des dérivés à liaison C-P (et non C-O-P), et ses esters (formés *in vitro* par des méthodes indirectes) sont très labiles dans l'eau. Il est donc douteux que l'hypophosphite ait pu jouer un rôle important au cours de l'évolution chimique prébiologique.

Bien que l'on ne connaisse pas encore à ce jour des sources naturelles de polyphosphates ou de trimétaphosphate [CaHPO_4 est connu comme minéral mais non $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$]; par chauffage du dihydrogénophosphate de calcium on obtient des polyphosphates et du trimétaphosphate, alors que par chauffage du monohydrogénophosphate de calcium on obtient uniquement du pyrophosphate], il ne faut pas oublier que l'on utilise des polyphosphates dans l'industrie des détergents pour masquer, «complexer», l'ion calcium en solution aqueuse et empêcher ainsi la précipitation de sels calciques (des acides gras supérieurs de savons, par exemple). Par ailleurs, les sels calciques de mono- ou de diesters phosphoriques sont relativement solubles dans l'eau et il est donc plausible d'admettre la notion que des dérivés du phosphore pentavalent aient pu exister à des concentrations suffisantes dans les océans ou cours d'eau primitifs pour se prêter aux réactions que nous passerons brièvement en revue plus loin.

En ce qui concerne les dérivés réduits du phosphore, la phosphine PH_3 (gazeuse) et les phosphures de métaux pourraient servir de matières de départ très intéressantes. Comme source de phosphine on pourrait envisager les gaz volcaniques primitifs. Dans les roches ignées le phosphore est présent essentiellement sous forme d'apatite, et la fugacité f de la phosphine dans des gaz volcaniques associés à des coulées basaltiques serait contrôlée par des équilibres du type:



Holland⁶ a calculé approximativement la constante d'équilibre de ce système,

$$k = \frac{f_{\text{H}_2}^{12}}{f_{\text{PH}_3}^3 \cdot f_{\text{H}_2\text{O}}^8},$$

aux températures magmatiques (environ 1500 K) et a montré que la stabilité de la phosphine augmente avec l'élévation de la température. A 1500 K,

$$f_{\text{PH}_3} \cong 10^{-9,0} \cdot \frac{f_{\text{H}_2}}{f_{\text{H}_2\text{O}}^{8/3}} \text{ atm.}$$

Dans les gaz volcaniques actuels f_{H_2} est beaucoup plus petit que $f_{\text{H}_2\text{O}}$. Au cours de la période de l'évolution chimique prébiologique (atmosphère réductrice) f_{H_2} était probablement du même ordre de grandeur⁶ que $f_{\text{H}_2\text{O}}$. Si toutes deux étaient égales à 1 atm, f_{PH_3} ne serait encore que de l'ordre de 10^{-9} atm. Par conséquent, l'apport de phosphine par les gaz volcaniques aurait toujours été négligeable. Une autre source de phosphine, serait constituée par les météorites ferriques qui contiennent environ 0,13% de phosphore⁷, principalement sous forme de schreibersite qui est un phosphure de fer et de nickel $(\text{Fe, Ni})_3\text{P}$. La perte de substance subie par de grands météorites ferriques au cours de leur passage à travers l'atmosphère terrestre peut être très marquée et la schreibersite volatilisée pourrait réagir avec une atmosphère primitive composée par exemple de $\text{CH}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ ou de $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O-H}_2$, pour donner nombre de composés organiques et inorganiques du phosphore. Si pour commencer tout le phosphore était transformé en phosphine, la pression partielle de cette dernière dans l'atmosphère pourrait atteindre $1,5 \times 10^{-3}$ atm. Toutefois, la phosphine réagirait avec H_2O pour donner l'acide phosphorique selon l'équation globale: $\text{PH}_3 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4 + 4 \text{H}_2$, réaction réversible dont l'équilibre est fortement déplacé en faveur de H_3PO_4 . La phosphine serait donc éliminée progressivement de l'atmosphère. Par conséquent, la pression partielle de la phosphine serait fonction de sa vitesse d'introduction dans l'atmosphère (à partir des météorites) et de celle de son élimination de l'atmosphère. En l'absence de données sur l'importance des chutes météoritiques sur la terre primitive et sur la cinétique de l'élimination de la phosphine, il est difficile de chiffrer la formation de composés du phosphore d'intérêt biochimique par ce processus. On peut toutefois admettre que ces composés auraient pu être produits en quantités significatives au point de vue biochimique. C'est pour cela que nous avons étudié les réactions produites par une décharge électrique dans des atmosphères «primitives» contenant de la phosphine. Nous passerons successivement en revue les produits que nous avons identifiés dans le mélange réactionnel et parmi lesquels se trouvent des ortho- et poly-phosphates, puis le rôle que ces derniers produits ont pu jouer au point de vue de l'évolution chimique prébiologique.

¹ J. RABINOWITZ, *Chimia* 25 (1971) 54.

² F. M. HAROLD, *Bact. Rev.* 30 (1966) 772.

³ W. D. MACELROY, M. DE LUCA et J. TRAVIS, *Science* 157 (1967) 150; *Biological Chemistry*, par H. R. MAHLER et E. H. CORDES, Harper & Row, Publishers, New-York 1966.

⁴ F. LIPMANN, *The Origin of Prebiological Systems* (éditeur: S. W. Fox), Academic Press, Inc., New-York 1965.

⁵ A. GULIK, *Amer. Scientist* 43 (1955) 479.

⁶ H. D. HOLLAND (Princeton University), livre sur ce sujet sous presse.

⁷ J. MASON, *Meteorites*, John Wiley & Sons, New-York 1962.

1. Réactions par décharge électrique dans les systèmes phosphine-eau, phosphine-eau-ammoniac et phosphine-eau-ammoniac-méthane

Comme nous l'avons déjà montré⁸, sous l'effet de la décharge électrique, le système $\text{PH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ fournit des polyphosphines (40 à 60% du PH_3 initial) insolubles dans H_2O , et les acides hypophosphoreux, phosphoreux et orthophosphorique. Nous n'avons pas trouvé des polyphosphates et cela est dû probablement au fait que ceux-ci sont facilement scindés en milieu acide, le pH de la solution réactionnelle étant de 1 environ.

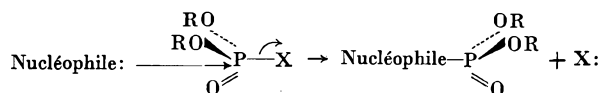
Le système $\text{PH}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_3$ donne, sous l'effet de décharges électriques, en plus de dérivés précédents, de l'hypophosphate, du pyrophosphate et éventuellement du triphosphate, des polyphosphates et probablement des polyhypophosphates. Le pH de la solution finale est de 7 à 8 environ, et les liaisons $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ sont stables dans ce milieu. Si on remplace dans ce système l'eau par une solution aqueuse 0,02 M en glycine, on obtient par décharge électrique la diglycine avec un rendement de 0,4% environ.

Quant au système $\text{PH}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_3 - \text{CH}_4$, représentant une atmosphère primitive type, la décharge électrique conduit à des mélanges de composés inorganiques et organiques fort complexes. En dehors des dérivés cités plus haut, nous pensons avoir mis en évidence des esters aminoalkylphosphoriques (probablement les acides aminoéthyl- et sérine-phosphoriques), des acides phosphoniques et particulièrement des acides aminoalcane-phosphoniques (éventuellement l'acide amino-2-éthane-phosphonique) en dehors des nombreux produits organiques que l'on obtient habituellement dans les réactions par décharge électrique dans le système $\text{CH}_4 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Il semblerait également que le rapport entre la quantité d'acides aminés obtenus après hydrolyse d'une prise aliquote, et celle des acides aminés présents avant hydrolyse, soit plus élevé dans le cas où le système contient de la phosphine ($\text{PH}_3 - \text{CH}_4 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$) que dans celui sans phosphine ($\text{CH}_4 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$).

Cette brève description montre que des produits phosphorylés (polyphosphates, monoesters aminoalkylphosphoriques, etc.) d'intérêt biologique sont formés au cours des réactions par décharge électrique dans des systèmes contenant de la phosphine + des atmosphères primitives.

2. Réactions de phosphorylation et de condensation à l'aide d'orthophosphates et de polyphosphates

La réaction de phosphorylation d'alcools et d'autres dérivés organiques a été très étudiée. Elle exige généralement des agents de phosphorylation possédant une liaison $\text{P}-\text{X}$ labile avec X attracteur d'électrons et se fait selon le mécanisme suivant:

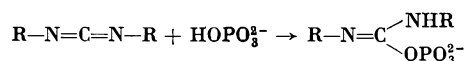


$\text{X} = -\text{OP}(\text{O})(\text{OR})_2, -\text{OC}(=\text{NR})\text{R}, -\text{OC}(\text{O})\text{R},$
 $-\text{OC}(=\text{CH}_2)(\text{OR}), -\text{NR}_2, \text{halogène, etc.}$

$\text{R} = \text{H}$ ou un reste aryle, alkyle ou aralkyle

déplacement de X ou de son acide conjugué sur le phosphore tétraédrique par un nucléophile.

Dans l'exploration des voies possibles de l'évolution chimique prébiologique, on a utilisé comme agents de phosphorylation en milieu aqueux des polyphosphates linéaires ou cycliques ($\text{X} = -\text{OP}(\text{O})\text{---}$, $\text{R} = \text{H}$) ou encore de l'orthophosphate en présence d'agents de condensation prébiotiques tels que les cyanamide, dicyanamide, dicyandiamide, cyanogène, cyanacétylène, etc., corps qui fournissent des agents de phosphorylation très actifs, que nous formulons ici pour le cas des dérivés du type du carbodiimide $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{R}$ (cyanamide, dicyanamide, dicyandiamide, etc.):



[donc, dans le schéma de phosphorylation plus haut,
 $\text{X} = -\text{OC}(\text{NHR})(=\text{NR})$]

En milieu anhydre ou hypoanhydre, on a utilisé des orthophosphates à des températures allant de 50 à 160°, ainsi que des polyphosphates.

2.1. Phosphorylations en solution aqueuse

2.1.1. Phosphorylation par les polyphosphates linéaires ou cycliques

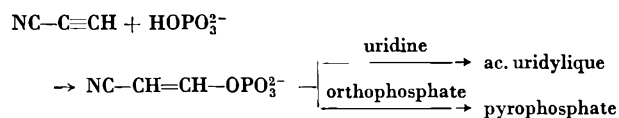
SCHWARTZ et al.⁹ ont montré que l'on pouvait phosphoryler l'adénosine en solution aqueuse à l'aide de polyphosphates supérieurs au pyrophosphate linéaires ou cycliques, les meilleurs rendements étant obtenus à des pH nettement alcalins (NaOH 0,5 N). Le rendement croît avec la longueur de la chaîne des polyphosphates linéaires; il est particulièrement élevé avec le trimétaphosphate (cyclique). La distribution des isomères (5', 3' ou 2') semble dépendre du pH. L'inconvénient de la méthode réside dans le grand excès de polyphosphate et le pH nettement alcalin nécessaires pour que la réaction donne de bons rendements. Toutefois, nous avons réussi à phosphoryler l'aminoéthanol et la sérine, à des pH de 8 à 10 avec de bons rendements, soit avec des polyphosphates linéaires, soit avec des polyphosphates cycliques et notamment le trimétaphosphate¹⁰. Cette méthode mériterait d'être étendue à d'autres alcools d'intérêt biologique tels que les sucres, d'autres nucléosides, etc.

2.1.2. Phosphorylation par les orthophosphates en présence d'agents de condensation prébiotiques

On a obtenu des phosphates organiques d'intérêt biologique (par exemple nucléotides) en faisant réagir l'alcool

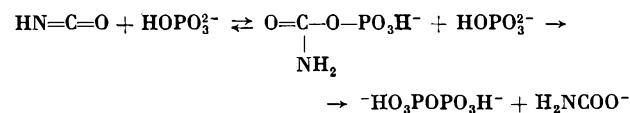
correspondant avec H_3PO_4 en présence de dicyandiamide ou de dicyanamide¹¹, ou encore dans le cas des sucres en présence de cyanogène¹². HALMANN et al.¹² ont montré que dans le cas des sucres, la phosphorylation se fait de préférence en position 1 et ont élucidé le mécanisme de cette réaction.

FERRIS¹³ a obtenu le cyanovinylphosphate en faisant réagir en solution aqueuse du cyanacétylène avec de l'orthophosphate:



Le cyanovinylphosphate réagit avec l'uridine pour donner l'acide uridylique (monoester phosphorique) et avec de l'orthophosphate pour donner du pyrophosphate.

MILLER¹⁴ a obtenu du pyrophosphate en faisant réagir du cyanate avec de l'orthophosphate (suspension d'apatite dans l'eau «emploi d'un tampon» et adjonction de KCNO); il suppose la formation intermédiaire de carbamoylphosphate:



2.2. Phosphorylations en milieu anhydre ou hypoanhydre

En chauffant un mélange intime de nucléoside et d'orthophosphate, à des températures comprises entre 50 et 160° pendant quelques mois à 2 heures, on obtient des nucléotides avec des rendements plus ou moins élevés selon la nature de l'orthophosphate utilisé et de la température et durée de chauffage¹⁵. On peut également procéder par dissolution préalable du nucléoside et de l'orthophosphate dans un minimum d'eau et chauffer ensuite en vase ouvert (évaporation de l'eau). Les rendements obtenus sont les meilleurs avec les dihydrogénophosphates (jusqu'à 15-20%), suivis des monohydrogénophosphates; ils sont presque nuls avec l'orthophosphate trisodique ou tripotassique.

Nous avons examiné le comportement des divers hydrogène orthophosphates utilisés lorsqu'on les chauffe dans les conditions de ces expériences, mais en absence de nucléoside. Nous avons montré qu'à 160°, il se forme très rapidement (quelques minutes) des polyphosphates (jusqu'à des hexaphosphates et même des polyphosphates de degré de condensation encore plus élevé) et que la facilité de formation de ces polyphosphates croît dans l'ordre suivant: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 < \text{NaH}_2\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O} < \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$. Dans le cas des dihydrogénophosphates de calcium et de sodium, on peut détecter la formation de pyrophosphate même à des températures aussi basses que 65°. On peut par conséquent en conclure que

la réaction de phosphorylation se fait très probablement par les liaisons P—O—P formées *in situ* au cours du chauffage, sauf peut-être dans certains cas particuliers¹⁶. Ceci est d'ailleurs corroboré par le fait que si l'on chauffe ces nucléosides directement avec des polyphosphates, les rendements en nucléotides sont nettement plus élevés¹⁶.

De nombreux nucléosides ont été phosphorylés à température ordinaire à l'aide d'acides polyphosphoriques¹⁷; mais nous pensons que l'acide polyphosphorique est un réactif prébiotique extrêmement peu probable à cause de sa forte acidité et de son hydrolysabilité rapide à ces pH fortement acides.

2.3. Réactions de condensation par les polyphosphates linéaires ou cycliques

2.3.1. Formation de polynucléotides

Par chauffage de l'acide cytidylique avec de l'acide polyphosphorique à 65°, on obtient des acides polycytidyliques de faible degré de condensation¹⁸ (~ 5). En chauffant un mélange de nucléotide, d'ester polyphosphorique (obtenu par réaction de P_2O_5 avec de l'éther en milieu chloroformique) et de pyridine à 50°, SCHRAMM et al.¹⁹ obtinrent des polynucléotides de poids moléculaire variant de 15 000 à 50 000. D'après ces auteurs, ces polymères contenaient des liaisons diester phosphorique 3'-5' (qui sont les liaisons des polymères naturels); mais ces résultats furent contestés par la suite.

Lors de la phosphorylation thermique (160°) des nucléosides par des orthophosphates inorganiques, PONNAMPERUMA et MACK¹⁵ semblent avoir identifié de très faibles quantités de di-, tri- et tétra-nucléotides et cela particulièrement dans le cas de l'uridine.

Comme l'ester et l'acide polyphosphoriques sont des réactifs prébiotiques extrêmement peu probables, la question de la formation de polynucléotides en général et particulièrement en solution aqueuse, reste donc grandement ouverte.

⁸ J. RABINOWITZ, FR. WOELLER, J. FLORES et R. KREBSBACH, *Nature* 224 (1969) 796; J. RABINOWITZ, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 53.

⁹ A. SCHWARTZ, *Chem. Comm.* 1969, 1393; A. SCHWARTZ et C. PONNAMPERUMA, *Nature* 218 (1968) 443.

¹⁰ J. RABINOWITZ, J. FLORES, R. KREBSBACH et G. ROGERS, *Nature* 224 (1969) 795; J. RABINOWITZ, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 2663.

¹¹ G. STEINMAN, *Protobiochemistry*, Thèse de Doctorat, Université de Californie à Berkeley, 1965.

¹² M. HALMANN, R. A. SANCHEZ et L. E. ORGEL, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 3702; M. HALMANN et H. L. SCHMIDT, *J. Chem. Soc.* 1970, 1191; CH. DEGANI et M. HALMANN, *J. Chem. Soc.* 1971, 1459.

¹³ J. P. FERRIS, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 6598.

¹⁴ S. L. MILLER et M. PARRIS, *Nature* 204 (1964) 1248.

¹⁵ C. PONNAMPERUMA et R. MACK, *Science* 148 (1965) 221; J. RABINOWITZ, S. CHANG et C. PONNAMPERUMA, *Nature* 218 (1968) 442.

¹⁶ S. CHANG, J. A. WILLIAMS, C. PONNAMPERUMA et J. RABINOWITZ, *Space Life Sci.* 2 (1970) 155.

¹⁷ T. V. WAENHOLD et S. FOX, *Biochim. Biophys. Acta* 134 (1967) 1.

¹⁸ A. SCHWARTZ et S. FOX, *Biochim. Biophys. Acta* 134 (1967) 9.

¹⁹ G. SCHRAMM et W. POLLMANN, *Angew. Chem. (internat. Ed.)* 2 (1962) 53.

2.3.2. Formation des polypeptides

2.3.2.1. Par les acides polyphosphoriques en milieu anhydre

Fox et al.²⁰ ont observé qu'on peut polycondenser par la chaleur un mélange d'acides aminés naturels s'il contient une forte proportion d'acide aspartique et/ou glutamique; cette réaction se faisant généralement à 180–200°. Ils obtiennent des polymères (P.M. de 3600 à 80000) qu'ils appellèrent proténoïdes. En présence d'acide polyphosphorique cette réaction peut se faire à des températures inférieures à 100°.

2.3.2.2. Par les polyphosphates linéaires ou cycliques en milieu aqueux

Les aminoacylphosphates et les aminoacyladénylates synthétiques, traités en solution aqueuse à des pH supérieurs à 7, fournissent des dipeptides et des polypeptides contenant jusqu'à 20 restes d'acide aminé²¹.

De même, lorsqu'on traite des solutions aqueuses 0,1 à 0,001 M d'acides aminés par des polyphosphates linéaires ou cycliques à des pH voisins de 8 ou plus alcalins, à température ordinaire, on obtient des dipeptides et un peu de tripeptides avec des rendements pouvant aller jusqu'à 40%¹⁰. Avec les polyphosphates linéaires, le rendement augmente avec la longueur de leur chaîne et dans le cas des phosphates cycliques, les meilleurs résultats sont obtenus avec le trimétaphosphate. Le pH optimum de la réaction est d'environ 9,5 ($\text{H}_2\ddot{\text{N}}\text{CHR}\text{COO}^-$) et la réaction se fait convenablement de pH ~ 7,5 à 12 ou au-delà. En milieu acide, on ne note pas la formation de la liaison peptidique. Quant aux acides aminés, les meilleurs rendements sont obtenus avec la glycine, suivi de l'alanine, etc. Avec les acides aminés hydroxylés, comme la sérine, il y a surtout formation de l'ester phosphorique, par exemple de O-sérinephosphate.

Dans le cas du trimétaphosphate (et vraisemblablement des polyphosphates linéaires de degré de condensation élevé, ≥ 3), le mécanisme de la réaction est probablement le suivant²²:

attaque nucléophile de $\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ sur le phosphore cyclique et formation du dérivé N-triphosphorylé de l'acide aminé, suivi de l'attaque nucléophile intramoléculaire de COO^- sur le P fixé sur l'azote, avec élimination de pyrophosphate. L'anhydride mixte cyclique, peut réagir soit avec une molécule d'acide aminé pour donner le dipeptide N-phosphorylé qui par hydrolyse se transforme en dipeptide, soit réagir avec H_2O pour donner ou bien un aminoacylphosphate qui pourra également donner un dipeptide par réaction avec l'acide aminé, ou bien le dérivé N-phosphorylé de l'acide aminé, qui est hydrolysé en orthophosphate et acide aminé de départ.

Le mécanisme de cette réaction impliquant un acylphosphate cyclique intermédiaire a été prouvé dans le cas de la réaction de la glycine avec le trimétaphosphate²³.

Cette méthode permet d'obtenir également des amides mixtes, c'est-à-dire entre acide aminé et amine $\text{R}'\text{NH}_2$:



Nous avons fait des dérivés avec $\text{R} = \text{H}$ et $\text{R}' = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OPO}_3^{2-}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3^{2-}$, etc.²²

Enfin, nous avons remarqué que le rendement en peptide est plus élevé si au lieu de trimétaphosphate (ou polyphosphate linéaire) seul, on utilise un mélange de trimétaphosphate et de cyanure²⁴.

En conclusion, nous pouvons dire que s'il y a peu de doute que des dérivés du phosphore aient joué un rôle important au cours de l'évolution chimique prébiologique, nos connaissances actuelles ne nous permettent pas de préciser la nature exacte de ces dérivés bien que les orthophosphates et les polyphosphates inorganiques et éventuellement la phosphine, se présentent comme les candidats les plus valables.

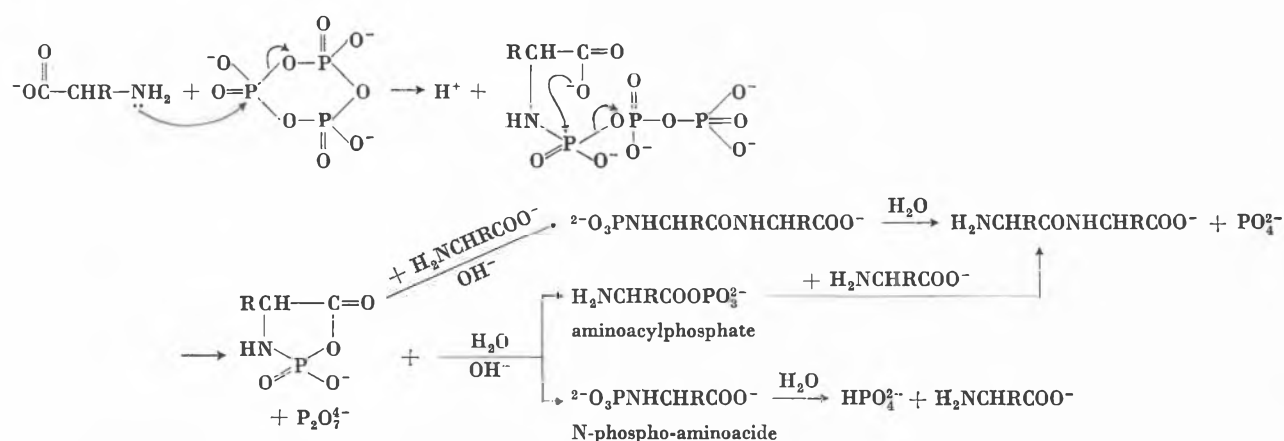
²⁰ S. FOX et K. HARADA, *Science* 128 (1958) 1214; *Experientia* 15 (1959) 81; *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 3745.

²¹ M. PAECHT-HOROVITZ et A. KATCHALSKY, *Biochim. Biophys. Acta* 90 (1963) 260; *ibid.* 140 (1967) 1, 14 et 24.

²² J. RABINOWITZ, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 1350.

²³ N. M. CHUNG, R. LOHRMANN, L. E. ORGEL et J. RABINOWITZ, *Tetrahedron* 27 (1971) 1205.

²⁴ J. RABINOWITZ, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 1483.



Drug Design—Possibilities and Limitations*

By E. J. ARIËNS

Department of Pharmacology, University of Nijmegen (The Netherlands)

Drug design is the effort to develop bioactive compounds (pharmaca including pesticides, food additives, cosmetics as well as therapeutics) on as rational as possible a basis, which implies a reduction of the trial-and-error factor to the possible minimum. Generally a chemical compound with a particular biological action constitutes the starting-point—the lead—for a purposeful modulation of the action by appropriate chemical modification (1, 2, 3, 4, 5, 12, 13, 22). This procedure preassumes a structure-action relationship and some understanding thereof.

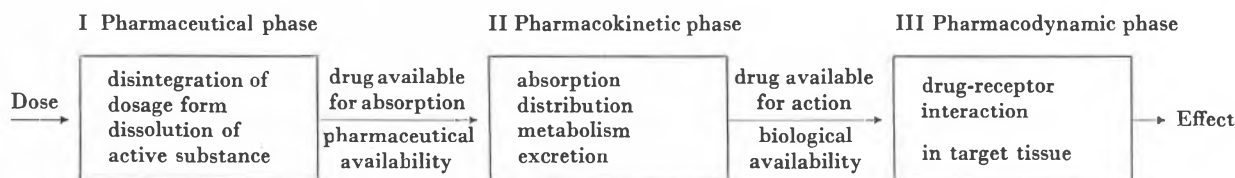
In drug action three main phases are to be distinguished. The pharmaceutical phase, determinant for the concentration of the drug available for absorption. In the case of pesticides, food additives, etc. the term application phase might be used. Then follows the pharmacokinetic phase comprising absorption, distribution, excretion and metabolic conversion of the drug, determinant for the concentration of the active compound in the target tissues and at the sites of action—the specific receptors. Finally the pharmacodynamic phase, in which the interaction between the drug and the sites of action and therewith the induction of a stimulus and thus the generation of the effect takes place. The processes in the various phases are of a chemical and physicochemical nature. Thus the action and activity of a drug observed with a particular type of biological object is determined by the complex of chemical properties—the structure—of the compound concerned. Structure-action relationship, therefore, is a fundamental characteristic for bioactive compounds. The apparent lack of such a relationship can only be due to a deficiency of the methods of investigation and the multiplicity and complexity of the processes involved. Structure-action relationship as a rule is more clear in the less complex *in vitro* studies. In the efforts to detect structure-action relationships and to adjust the chemical structure to particular requirements in drug design, emphasis is put on the significance of particular chemical groups (moieties) in the pharmacology for particular aspects of its action (1, 2, 3, 4, 5).

The three main phases that can be distinguished in drug action (Scheme 1) also are reflected in Drug Design. The main aspects thereof are: The search for new leads—compounds with a particular bioactivity—and the elimination of unwanted components in the action, which covers the pharmacodynamic phase. The adaptation of the properties of the compound selected to special requirements for distribution and time-concentration relationships, which covers the pharmacodynamic phase. The optimal formulation of the drug thus obtained for practical application, which covers the pharmaceutical phase.

New leads are obtained by: identification of biologically active natural products, screening of chemicals, in general, and especially of compounds with new unprecedented structures for biological action, analysis of the effects, including evaluation of the side-effects of drugs as potentially useful actions, testing of drug metabolites for a possible activity, and the study of biochemistry and pathochemistry or, in general, the fundamental processes of life. Bioactive compounds derived from biochemical leads are, for instance, the metabolic inhibitors: enzyme inhibitors and antimetabolites or antivitamin. Usually these are chemically clearly related to the corresponding metabolites or vitamins. Especially substitutions close to the moiety involved in the conversion or action of such molecules lead to inhibitors. α -Alkyl substitution in esters, amines, amino acids, etc. often results in compounds being resistant to and acting as inhibitors of the enzymes concerned. A special class are the "active-site-directed" irreversibly blocking agents. These are substrate molecules in which in a suitable position alkylating or acylating moieties are introduced, able to form covalent bonds with groups in the neighbourhood of the active site on the enzyme (exoalkylation). A large variety of reversible and irreversible metabolic inhibitors are reported in the literature (7, 8, 15, 16, 20, 21, 23, 24, 25). Only very few of them, how-

* Abstract of a lecture given at the Spring Meeting of the Swiss Chemical Society in Zurich, April 21/22, 1972.

Scheme 1



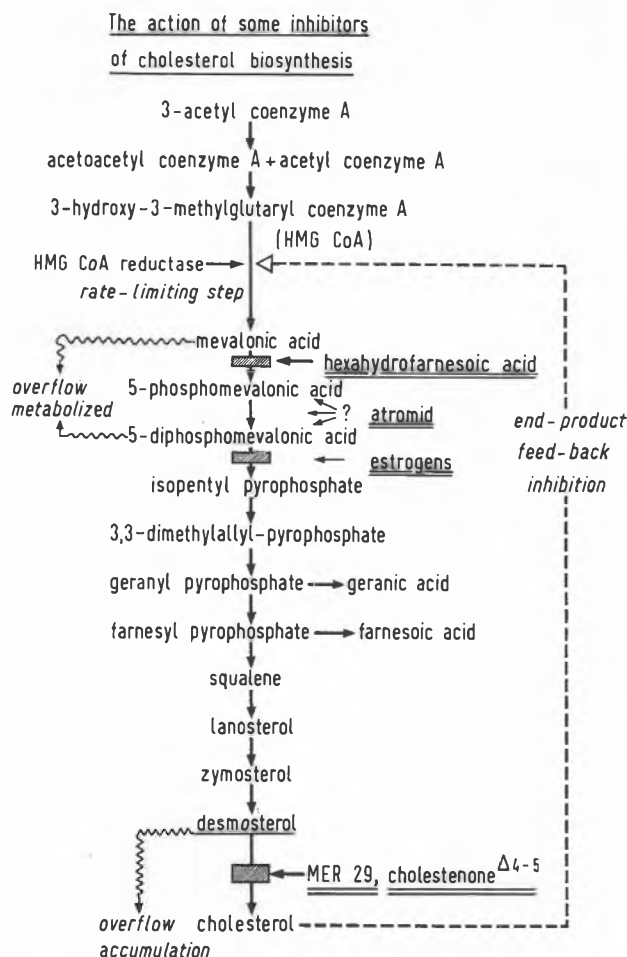


Figure 1

ever, are of practical use. Examples are the folic acid reductase inhibitors, the purine and pyrimidine analogues, used as cytostatics in cancer therapy and known for their high toxicity, and the organic phosphates used as insecticides, but also highly toxic to mammals. The lack of selectivity in action of the metabolic inhibitors is inherent in their mechanism of action and in the universality of the biochemical principles throughout nature. Selectivity in action requires species differences in biochemistry. For the antivitamin not only their lack of species selectivity but also the fact that vitamins often serve as a co-factor for a variety of enzymes is a serious drawback. The selectivity in action of certain useful antiinfectious agents such as the sulfanilamides (para-aminobenzoic acid antagonists) and the penicillins is based on such species differences. *p*-Aminobenzoic acid serves as a precursor for the folic acid synthesis in micro-organisms while higher animals use folic acid itself as a vitamin. Penicillin interferes with the synthesis of cell walls, which are required by micro-organisms, but are not existent in higher animals.

The enzymes of various species, although isodynamic (which means that they perform identical reactions) may slightly differ in the structures surrounding the active

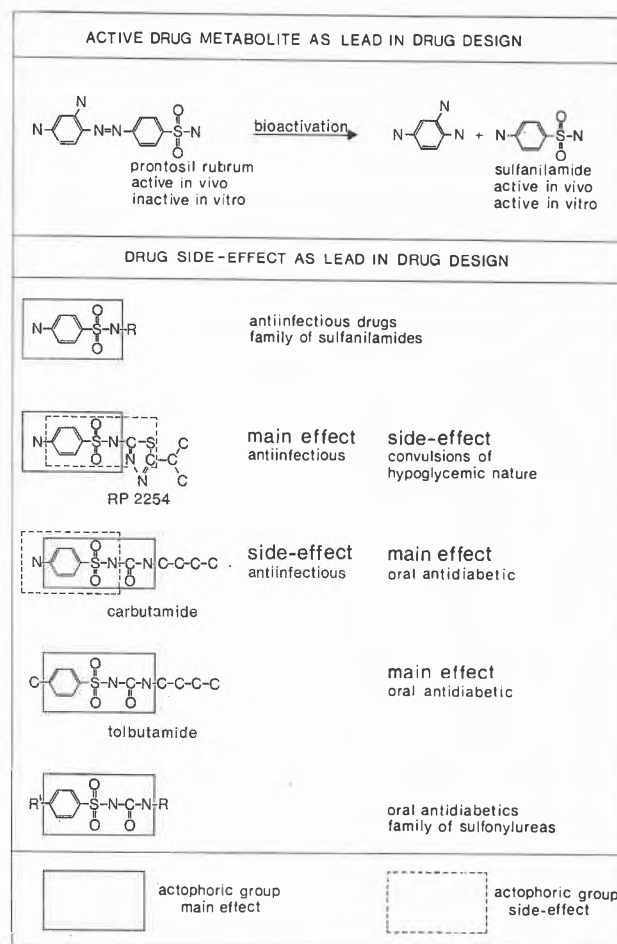


Figure 2

site (iso-enzymes). Hitchings, using folic acid reductase of bacterial and mammalian origin, succeeded in developing inhibitors with selectivity in action on basis of such differences (13, 14). In this regard also the irreversible "exo-alkylating" enzyme inhibitors offer certain promises. Comparative biochemistry will point the way to selectivity in action. Even if no species selectivity is required, metabolic inhibitors may nevertheless fail. This can be elucidated by, e.g., the antimetabolite Δ^4-5 cholestenone, designed to inhibit cholesterol synthesis. It blocks the conversion of desmosterol to cholesterol (fig. 1) and thus rules out the feed-back control which is normally performed by cholesterol. The consequence is an unrestricted formation of the intermediate desmosterol, which tends to overrule the blocking agent and to accumulate in the tissues. Compounds designed to regulate metabolic processes should act preferentially on the enzyme which constitutes the natural site for regulation. This as a rule is the first step after branching in a biochemical pathway, which often concerns the rate-limiting enzyme. Compounds acting as blockers of the site for substrate conversion as well as mimetics or antagonists for the feed-back regulators, acting on the allosteric sites might allow efficient interference with the

biochemical pathways concerned (6, 10, 11, 17). Insight in the regulatory processes on the level of enzyme synthesis, enzyme function, etc. may point the way to the design of new appropriate artificial metabolic regulators.

An active drug metabolite that served as a lead for the development of new drugs is the metabolite of prontosil rubrum: sulfanilamide; it can be considered as the mother compound for a wide variety of antiinfectious sulfanilamides (fig. 2). Various examples of the application of drug metabolites as drugs or as leads for drug design are reported in literature (1, 5).

Development of a side-effect to a main action is a common procedure in drug design. Certain antiinfectious sulfanilamides show a convulsive action as a side-effect,

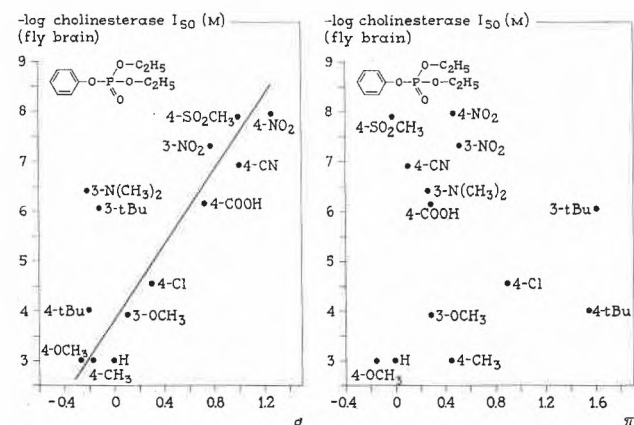


Fig. 3. The relationship between (a) σ (HAMMETT constant), and (b) π (according to HANSCH) for the action of a series of ring-substituted phenylphosphate esters on fly brain cholinesterase expressed as molar 50% inhibitory values. Note that only plotting against σ which is an indicator for the reactivity in the phenolic OH group and therewith for the stability of the ester link results in a clear-cut correlation. The lipid solubility represented by π and therewith indifferent hydrophobic binding apparently has no predominant influence. Since the action on the enzyme is involved, no lipid membranes have to be passed which implies that also in this respect no dependency on π is expected. (a) after FUKUTO and METCALF, *Agr. Food Chem.* 4 [1956] 930, (b) after HANSCH and FUJITA, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 [1964] 1620

which was classified by LOUBATIÈRES, as hypoglycemic in nature (15a). This action was recognized as potentially useful in diabetes. From this lead, *via* antidiabetics with the original antiinfectious action as a side-effect (carbutamide) pure oral antidiabetics (tolbutamide) and subsequently a range of related compounds (short- and long-acting, weakly and highly potent) were developed (fig. 2). Various now highly appreciated drugs originate from the cultivation of originally "unwanted" side-effects (1, 5).

Once a suitable pharmacodynamic principle has been established and chemically identified, optimization must follow. This implies elimination of unwanted side-effects followed by adaptation with regard to the pharmacokinetic and pharmaceutical requirements. Optimization thus clearly is a multifactorial problem. Important chemical parameters are the partition coefficients, which mainly govern distribution by diffusion, and the sterical location, size and charge distribution of the various moieties in the drug molecule which govern metabolic degradation, active transport, indifferent binding to tissue components, and especially drug-receptor interaction. Modulation of the chemical properties and therewith of the biological action always implies modification of particular moieties of the drug molecule, thus leading to derivatives of the mother compound. Insight in structure-activity relationship, therefore, is based on a moiety approach. Correlations between biological activity and the HAMMETT substituent constants (σ , related to charge distribution) and the HANSCH substituent constants (π , related to partition coefficients) are extensively studied. Such studies may supply useful information with regard to promising chemical groups or substituents, especially if particular aspects, such as enzyme inhibition (fig. 3), skin penetration, etc. are considered. The relations will be less clear in case of multifactorial *in vivo* studies.

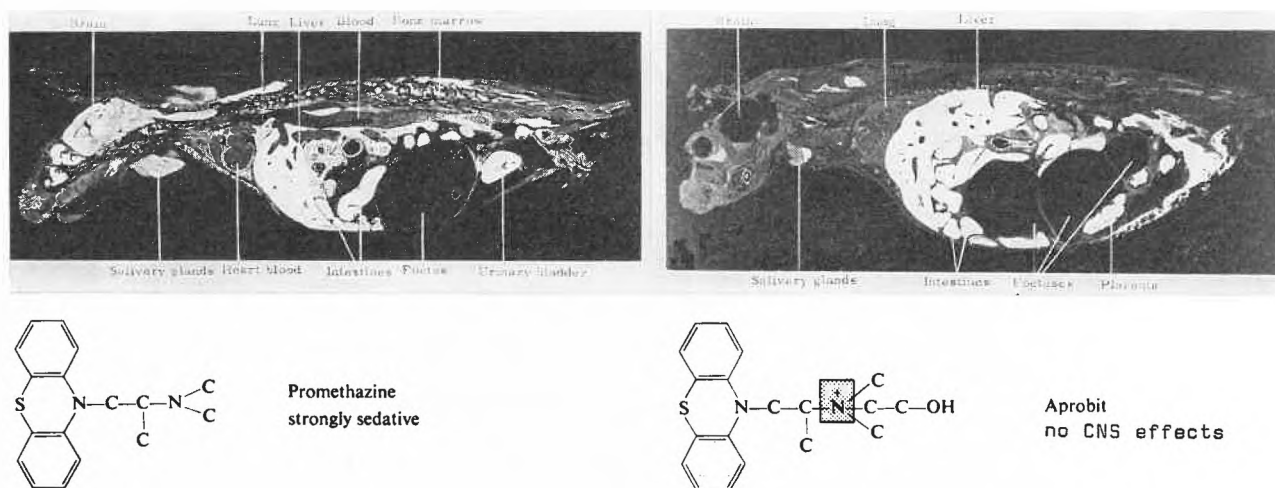


Fig. 4. A comparison of the distribution and excretion of two antihistamines, the tertiary promethazine and the quaternary (Aprobit) phenothiazine compound labeled with ^{35}S . Note the high concentrations of the tertiary amine in brain tissue and the restriction in the distribution of the quaternary compound mainly to the liver and the intestines (after HANSSON and SCHMITERLÖW, *Arch. Int. Pharmacodyn.* 131 [1961] 309)

From the biological point of view, too, certain moieties in the drug molecule may play a particular role. Strongly polar, e.g., highly ionized groups in a drug molecule will limit penetration of lipid barriers and thus restrict distribution mainly to the extracellular fluid compartments. They also exclude actions on the central nervous system, since the lipophilic blood-brain barrier cannot be passed by such compounds (fig. 4). The restriction in the distribution, together with a rapid urinary excretion of these hydrophilic compounds, will reduce toxicity. Quaternized antihistaminics and anticholinergics are devoid of central nervous system actions. Azo dyes bearing highly ionized sulfonic acid groups in the various moieties linked by the azo groups are acceptable as food colorants because of their low toxicity (fig. 5a). The restricting moieties mentioned may be an intrinsic part of the drug molecule in its active form like in the case of the quaternized antihistaminics. They also may be disposed of before action, like is the case with the ionized succinyl and phthalyl groups (disposable restricting moieties) in the enteric sulfanilamides which are restricted in their intestinal absorption and gradually release the active free sulfanilamide in the intestinal lumen (fig. 5b). Moieties which shift the solubility of a compound to the lipophilic side will, unless this is overdone, facilitate absorption and tissue penetration. Introduction of hydrocarbon groups as fixed or disposable facilitating moieties is widely applied (see fig. 5c and d). Compounds selectively accumulated by active transport processes in particular tissues are used as moieties which regulate the

distribution in a selective way. The radiopaque for cholecystography tetragnost, an iodinated derivative of phenolphthalein, is, like the latter compound itself, actively accumulated in the bile. Phenolphthalein serves as a fixed selecting moiety conducting the radiopaque iodine atoms in the molecule to the compartment required (fig. 5e) (1, 4, 5).

Moieties in a drug molecule which are sensitive to attack by enzymes, such as ester groups, can be indicated as vulnerable moieties. Introduction of such moieties into a compound may imply a rapid bioinactivation and thus a short action. Ultra-short acting compounds are obtained by introduction of vulnerable moieties, and long acting compounds by stabilization or elimination of such moieties (fig. 5f and g). Under circumstances enzymatic conversion may imply bioactivation of a precursor compound. If the enzymes involved in the biochemical conversion prevail outside or inside the target tissue or target species, introduction of suitable vulnerable moieties can lead to compounds which are selectively bioinactivated outside (fig. 5h) or selectively bioactivated inside the target (1, 4, 5).

Time-concentration relationship and therefore time-response relationship can be modulated by the formation of e.g. poorly water-soluble compounds. Esters of steroids and fatty acids used as depot preparations are examples. The fatty acids serve as disposable desolubilizing moieties (fig. 5i). In an analogous way water-soluble compounds can be obtained by hemi-esterification with dicarbonic acids, e.g. succinic acid, which then serve as

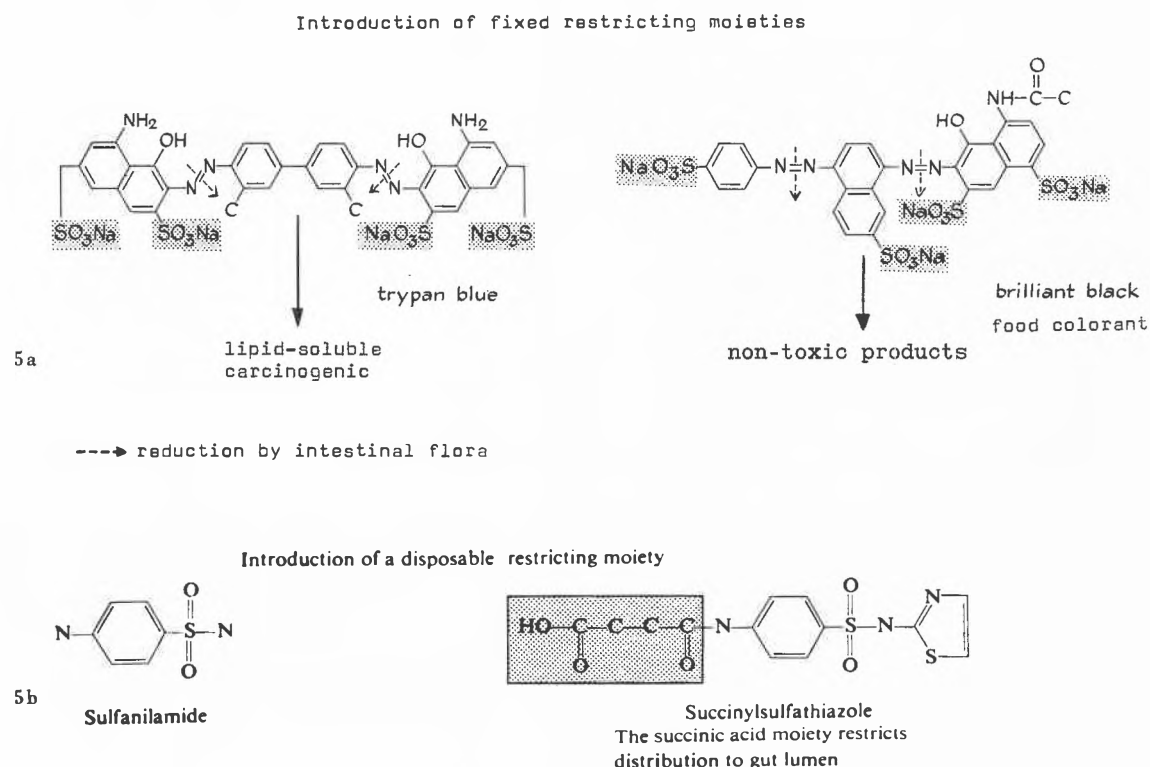
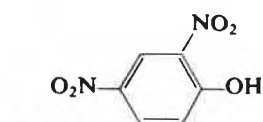
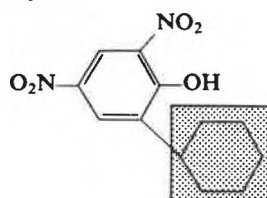


Figure 5

Introduction of a fixed facilitating moiety

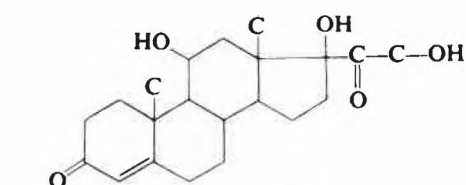


Dinitrophenol
Insecticide

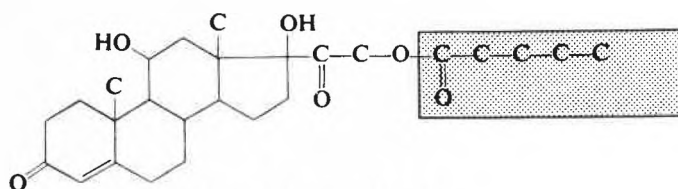


Dinex
Penetrates more easily in the targets
because of its high lipophilicity

Introduction of a disposable facilitating moiety

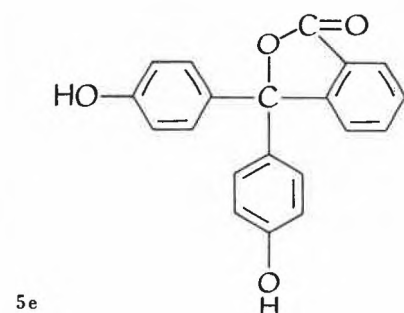


Hydrocortisone
Glucocorticoid

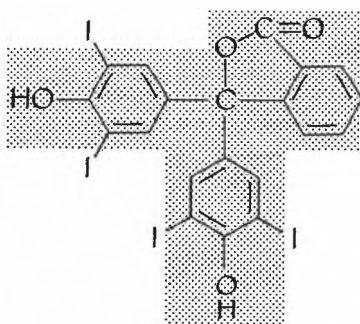


Hydrocortisone valerate
Penetrates more easily into the skin
because of its higher lipophilicity

Use of phenolphthalein as a fixed selecting moiety

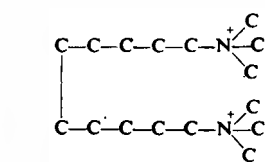


phenolphthalein
(excreted in bile)

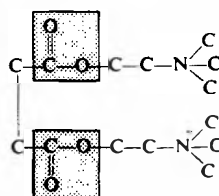


tetraiodophenolphthalein
(biliary radiopaque)

Introduction of a vulnerable moiety

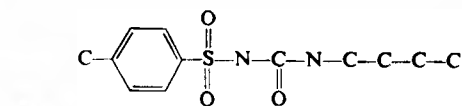


Decamethonium
Muscle relaxant

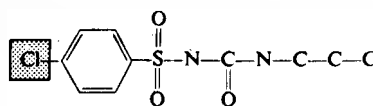


Succinylcholine
Sensitive to plasma esterase
Short-acting muscle relaxant

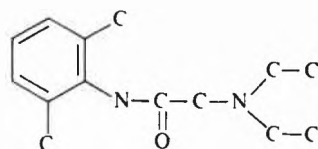
Elimination of a vulnerable moiety



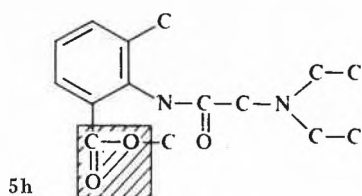
Tolbutamide
Rapidly oxidized to inactive carboxyl derivative
Short-acting ($t_{1/2}$ = 5-7 hr)



Chlorpropamide
Metabolically stable
Long-acting ($t_{1/2}$ = 33 hr)

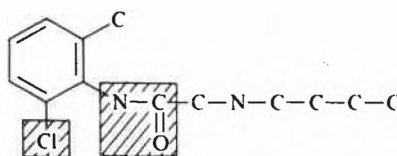


Lidocaine
stable local anesthetic



5h

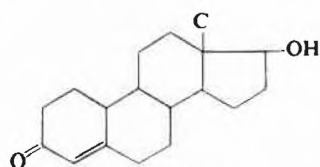
Tolycaine
introduction of the vulnerable moiety implies rapid bioinactivation once general circulation is reached



Butanilcaine

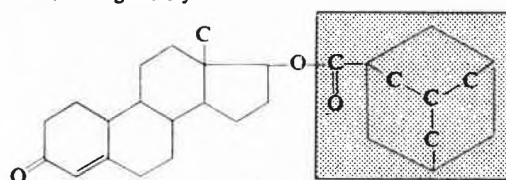
destabilization of the acylamide group implies rapid bioinactivation once general circulation is reached

Introduction of a disposable desolubilizing moiety



5i

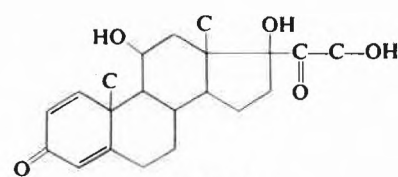
Nortestosterone
Anabolic steroid



Nortestosterone adamantane carboxylate

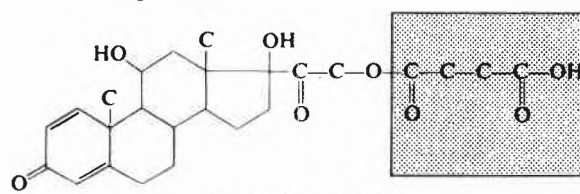
Extremely lipophilic derivative
Depot preparation

Introduction of a disposable solubilizing moiety



5j

Prednisolone
Glucocorticoid



Prednisolone succinate

The disposable moiety confers water solubility to the steroid

disposable solubilizing moieties. Such hemi-esters are suitable for intravenous injection and are used to obtain rapidly high concentrations of the active product in the plasma (fig. 5j). The rate of hydrolysis of the ester is a determinant factor, here too.

The idea of the modulation of distribution of bioactive compounds by introduction of particular moieties is also applied in the design of insecticides, fungicides and weed killers and is of special importance for pollution control (1, 4, 5).

Modulation of bioactivity by application of the principles outlined and optimization on basis of the more

sophisticated physicochemical approach are the basis for drug design. This, no doubt, is a multidisciplinary enterprise.

References

1. ARIËNS E.J., *Progress in Drug Research* 10 (1966) 431 (Editor: E. JUCKER), Birkhäuser, Basel.
2. - *Ann. Ist. Super. Sanità* 3 (1967) 412.
3. - *Il Farmaco* (Ed. Sc.) 23 (1968) 52.
4. - *Pure & Appl. Chem.* 19 (1969) 187.
5. *Drug Design*, vol. I and II, Academic Press, New York 1972.
6. ATKINSON D.E., *Science* 150 (1965) 851.

7. BAKER B.R., *Design of Active-Site-Directed Irreversible Enzyme Inhibitors*, Wiley, New York 1967.
8. BÜCHER TH. and H. SIES, *Inhibitors Tools in Cell Research*, Springer, Berlin 1969.
9. BURSTEIN C., M. COHN, A. KEPES and J. MONOD, *Biochim. Biophys. Acta* 95 (1965) 634.
10. CHANGEUX J. P., *Subunit Structure of Proteins, Brookhaven Symposia in Biology* 17 (1964) 233.
11. GREEN D.E. and R.F. GOLDBERGER, *Molecular Insights into the Living Process*, p. 30, 90, 306, Academic Press, New York 1967.
12. HARPER N. J., *Absorption and Distribution of Drugs*, p. 103 (Editor: T.B. BINNS), E. and S. Livingstone Ltd., Edinburgh 1964.
13. HITCHINGS G. H., *Chemotherapy of Cancer* (Editor: P. A. PLATTNER), p. 77, Elsevier, Amsterdam 1964.
14. – and J.J. BURCHALL, *Advances in Enzymology* 27 (1965) 417 (Editor: F.F. NORD), Wiley, New York.
15. HOCHSTER R.M. and J.H. QUASTEL, *Metabolic Inhibitors*, vol. I and II, Academic Press, New York 1963.
- 15a. LOUBATIÈRES A., in *Oral Hypoglycaemic Agents* (Editor: G.D. CAMPBELL), p. 1, Academic Press, New York 1969.
16. MARTIN G.J., *Biological Antagonism*, Blakiston, Philadelphia (Pa.) 1951.
17. MONOD J., *Endocrinol.* 78 (1966) 412.
18. – G. COHEN-BAZIRE and M. COHN, *Biochim. Biophys. Acta* 7 (1951) 585.
19. MÜLLER-HILL B., H. V. RICKENBERG and K. WALLENFELS, *J. Mol. Biol.* 10 (1964) 303.
20. PETERS R.A., *Biochemical Lesions and Lethal Synthesis*, Pergamon Press, London 1963.
21. RHOADS C.P., *Antimetabolites and Cancer*, Bailey Bros. & Swinfen Ltd., London 1955.
22. TISHLER M., *Molecular Modification in Modern Drug Research, Advances in Chem. Series* 45 (1964) 1 (Editor: R.F. GOULD).
23. WEBB J.L., *Enzyme and Metabolic Inhibitors*, vol. I., 1963, vol. II and III, 1966, Academic Press, New York.
24. WOLSTENHOLME G.E.W. and C.M. O'CONNOR, *Ciba Foundation Symposium on Amino Acids and Peptides with Antimetabolic Activity*, J. & A. Churchill Ltd., London 1958.
25. WOOLLEY D.W., *A Study of Antimetabolites*, Wiley, New York 1952.

Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen. Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen)

Kinetische Untersuchung zur Oxidation von Sulfhydrylverbindungen im heterogenen System durch Reaktionsspektren und Extinktionsdiagramme*

Summary

In the reaction of the aromatic mercaptan, 4-mercapto acetanilide in neutral and alkaline medium, it can be shown on the basis of the reaction spectrum and the spectrum of 4-hydroxy acetanilide that substitution reactions do not take place. From mass spectra it is evident that oxidation to disulfide occurs which is followed by the precipitation of the disulfide as fine needle-shaped crystals. The E- and EDQ-diagrams show that the reaction is not uniform, but consists of two reaction steps. The first step is the oxidation and the second the precipitation.

Although the reaction is heterogenous, the E-, EDQ- and LL-diagrams could be used for the kinetic analysis of the reaction.

For mercaptan, disulfide solution and disulfide precipitate concentration-time curves are obtained from which the spectrum of the disulfide in solution is reconstructed.

Ziel dieser Arbeit ist die nähere Untersuchung der Zersetzung von Mercaptoacetanilid (MA) mit Hilfe von Reaktionsspektren, Extinktions-Extinktions-Diagrammen und weiteren Auswertungsverfahren⁴⁻⁶. Diese Verbindung wurde gewählt, da die Entscheidung, welche der genannten Reaktionen stattfinden, hier durch den Ausschluß der β -Eliminierung vereinfacht ist und wegen des aromatischen Charakters für die photometrischen Methoden geeignete, gut strukturierte UV-Spektren vorliegen. Mit diesen Methoden sollten nähere Aussagen zum Reaktionsmechanismus gewonnen werden. In Annäherung an den physiologischen pH wurde ein Puffer pH 7,5 als Reaktionsmedium verwendet.

Einleitung

Bei kinetischen Untersuchungen des chemischen Verhaltens von SH-Verbindungen, insbesondere bei biochemischen Modellreaktionen, treten störende Nebenreaktionen auf¹⁻³. Es kann sich hierbei im wesentlichen handeln um

1. Oxidation zum Disulfid,
2. β -Eliminierung zum Olefin,
3. Substitution zum entsprechenden Alkohol.

* Eingegangen am 14. April 1972

¹ T. C. BRUCE und ST. J. BENKOVIC, *Bioorganic Mechanisms*, Vol. I, W. A. Benjamin, Inc., New York 1966.

² W. P. JENCKS, *Catalysis in Chemistry and Enzymology*, McGraw-Hill, Inc., New York 1969.

³ E. ZIEGLER, H. WENCK und FR. SCHNEIDER, *Z. Naturforsch.* 25b (1970) 1417.

⁴ H. MAUSER, *Z. Naturforsch.* 19a (1964) 767.

⁵ H. MAUSER, *Z. Naturforsch.* 23b (1968) 1021, 1025.

⁶ H. LACHMANN, H. MAUSER, FR. SCHNEIDER und H. WENCK, *Z. Naturforsch.* 26b (1971) 629.

Material und Methoden

Substanzen

- 4'-Mercapto-acetanilid (MA) Schuchardt wurde in thiophenfreiem Benzol, danach in 1:1 mit H₂O verdünntem Äthanol umkristallisiert⁷.
- 4'-Hydroxy-acetanilid puriss. Fluka.
- Methanol BASF, nach ⁸ gereinigt.
- Puffersubstanzen nach SÖRENSEN sowie alle anderen Substanzen p.a. Merck.

Geräte und Methoden

- Reaktionsspektren: Registrierendes Spektralphotometer DMR 21 mit temperierbarem Küvettenhalter.
- Mehrwellenlängen-Messungen für E- und EDQ-Diagramme sowie UV-Spektren der Einzelsubstanzen: Zeiß Spektralphotometer PMQ II mit Doppelmonochromator MM 12, Spaltautomatik und temperierbarem Küvettenhalter. Mehrwellenlängen-Messungen wurden ausgeführt bei 240, 250, 260 ... 300 nm.
- Meßküvetten: 1 cm Quarzküvetten mit Teflonstopfen Hellma 110 QS.
- Thermostatisierung: 25,0 °C ± 0,1 °C mit Colora-Ultra-Thermostaten.
- pH-Messung: pH-Meter 22 Radiometer mit Radiometer-Elektroden G 202C und K 401. Der pH des Reaktionssystems änderte sich im Laufe von 20 Stunden um –0,04.
- Massenspektren: Massenspektrometer MS 9, A EI Manchester*.
- pK-Wert des MA: Photometrische Titration nach BENESCH und BENESCH⁹.

Ansätze

- 0,2 m Carbonatpuffer pH 10,0.
- 2/15 m Phosphatpuffer nach SÖRENSEN pH 7,5.
- 3 ml Phosphatpuffer wurde in den Küvetten vorgelegt. In die Meßküvette wurden 30 µl 6·10^{–3} m Lösung von MA in Methanol mit einer Konstriktionspipette eingespritzt und umgerührt.

Auswertung

Alle Berechnungen wurden in Fortran IV programmiert und mit einer Datenverarbeitungsanlage Control Data 3300 ausgeführt**. Die Extinktions-Dreiecks-Darstellung wurde auf einem 1 m² großen Millimeterpapier, d.h. auf die 3. Stelle genau, konstruiert und hieraus die Konzentrations-Zeit-Kurven ermittelt.

* Herrn E. FODOR, Chemisches Institut der Universität Tübingen, danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

** Den Herren Dipl.-Chem. Dr. G. GAUGLITZ und Dipl.-Chem. H.-J. NIEMANN, Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen, danken wir für die freundliche Bereitstellung des Programms.

Den Mitarbeitern des Rechenzentrums der Universität Tübingen danken wir für wohlwollende Unterstützung.

Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktionsspektren (Abb. 1) der Spontanreaktion von 4'-Mercapto-acetanilid in sauerstoffhaltigem Phosphatpuffer pH = 7,5 schneiden sich mehrfach, zeigen jedoch keinen isosbestischen Punkt. Es liegt also keine «spektroskopisch einheitliche» Reaktion^{4–6} vor.

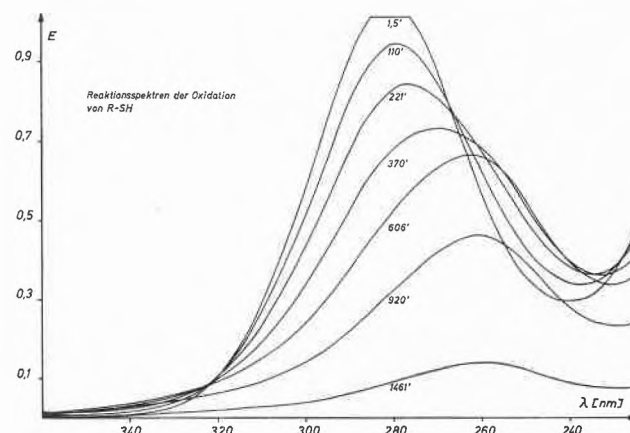


Abb. 1. Reaktionsspektren der Spontanreaktion von MA in Phosphatpuffer pH 7,5 bei 25 °C, 0 bis 24 Stunden

Nach 11 bis 12 Stunden konnte visuell die Bildung eines Niederschlages in Form feiner Nadeln beobachtet werden. Glücklicherweise wurde die Lösung durch die langsam entstehenden Nadeln nicht getrübt, so daß eine quantitative spektroskopische Auswertung möglich war.

Störende Streueffekte traten im nahen UV nicht auf, da in den Reaktionsspektren unter verschiedenen Bedingungen (pH 7,5, 10,5) die Null-Linie weder unscharf noch nach höheren Extinktionen verschoben war.

Der Niederschlag wurde massenspektroskopisch als Disulfid des MA identifiziert (MG = 332, Haupt-Peaks bei den Massenzahlen 332, 300, 258, 216 sowie 167 und 124 jeweils mit Trabanten).

Unterhalb 290 nm zeigen die Extinktions-Diagramme (E-Diagramme^{4–6}) zwei getrennte lineare Bereiche (Abb. 2). Daher kann die Existenz von *nur* zwei linear

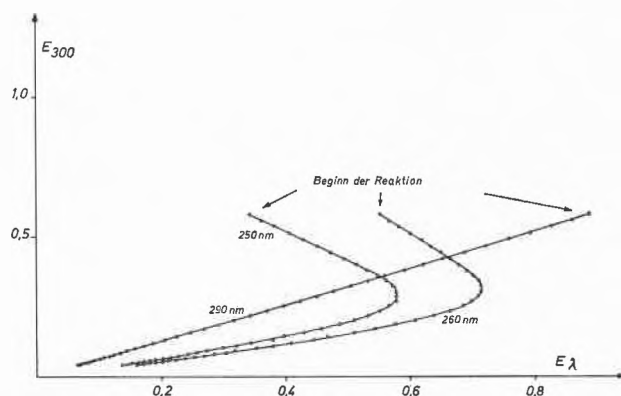


Abb. 2. EE-Diagramme 300/250 nm, 300/260 nm und 300/290 nm des Reaktionssystems von 0 bis 20 Stunden

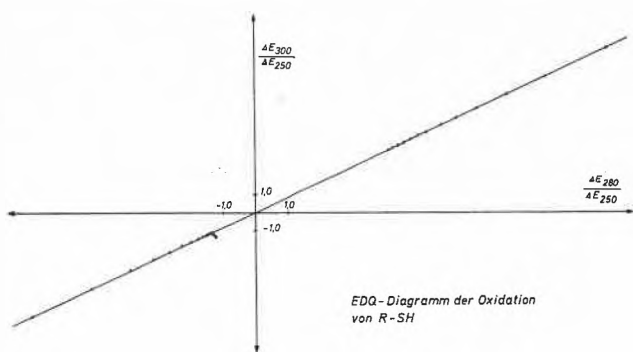


Abb. 3. EDQ-Diagramm der Oxidation von MA. 300/250 nm gegen 280/250 nm

unabhängigen Reaktionen vermutet werden. Extinktions-Differenzen-Quotienten-Diagramme (EDQ-Diagramme, s.u.) verschiedenster Wellenlängenkombinationen bestätigen dies (Abb. 3).

Die zeitliche Extinktionsänderung für den Fall zweier linear unabhängiger Reaktionen ist nach ⁵ bei drei verschiedenen, aber beliebigen Wellenlängen α , β , γ gegeben durch

$$\begin{aligned}\Delta E_{\alpha} &= Q_{\alpha_1} L_1 + Q_{\alpha_2} L_2, \\ \Delta E_{\beta} &= Q_{\beta_1} L_1 + Q_{\beta_2} L_2, \\ \Delta E_{\gamma} &= Q_{\gamma_1} L_1 + Q_{\gamma_2} L_2.\end{aligned}\quad (1)$$

ΔE_{λ} = zeitliche Extinktionsänderung bei der Wellenlänge λ ,
 $Q_{\lambda k}$ = zeitunabhängige, jedoch wellenlängenabhängige Funktion der Extinktionskoeffizienten,

L_k = linear unabhängige Reaktionslaufzahl bzw. charakteristische Konzentration.

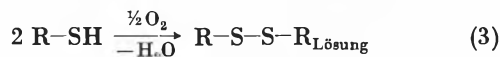
L_1 und L_2 können eliminiert werden. Nach Umformung¹⁰ unter Zusammenfassung aller Konstanten in a und b ergibt sich die Beziehung der Quotienten:

$$\frac{\Delta E_{\alpha}}{\Delta E_{\beta}} = a + b \frac{\Delta E_{\gamma}}{\Delta E_{\beta}}. \quad (2)$$

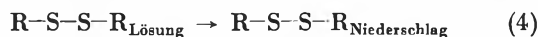
Trägt man die beiden Quotienten gegeneinander auf, so ergeben sich EDQ-Diagramme¹¹.

Sind zwar die E- bzw. ED-Diagramme⁴⁻⁶ nicht linear, jedoch die entsprechenden EDQ-Diagramme, so liegen im System nur zwei linear unabhängige Reaktionen vor¹¹.

Die erste der beiden linear unabhängigen Reaktionen muß also die Bildung des Disulfides aus MA in Lösung sein,



da, wie nachgewiesen wurde, diese Verbindung im untersuchten Spektralbereich absorbiert; die andere muß die Fällung des Disulfides sein:



da während der Reaktion (4) formal aus einem absorbierenden Stoff ein nichtabsorbierender entsteht. Die Fällung muß daher als linear unabhängige «chemische» Reaktion betrachtet werden.

Da insgesamt nur zwei Reaktionen vorliegen, kann die Substitution zum Alkohol ausgeschlossen werden, außerdem auf Grund folgender experimenteller Ergebnisse: Im Massenspektrum des Niederschlages findet sich

kein dem Molekulargewicht des 4'-Hydroxy-acetanilids entsprechender Massen-Peak bei 151. Die gesättigte Lösung von 4'-Hydroxy-acetanilid in Puffer $\text{pH} = 7,5$ zeigt ein Maximum bei 243 nm ($E = 0,59$). Die Reaktionsspektren (Abb. 1) ergeben gegen Ende der Reaktion jedoch nur das Maximum um 260 nm, während der Bereich um 243 nm in keiner Weise ausgezeichnet hervortritt; dies beweist die Abwesenheit des 4'-Hydroxy-acetanilids ebenfalls in Lösung.

E- und ED-Diagramme sind affin verzerrte Darstellungen des Zusammenhangs der charakteristischen Konzentrationen des Reaktionssystems. Im vorliegenden Fall sind diese

- die Konzentration des Mercaptans R-SH (A),
- die Konzentration des Disulfides in Lösung $\text{R-S-S-R}_{\text{Lösung}}$ (B),
- die formale «Konzentration» des Niederschlages $\text{R-S-S-R}_{\text{Niederschlag}}$ (C),

die nach Gl. (5) definiert ist:

$$c_C = \frac{c_{A_0}}{2} - \frac{c_A}{2} - c_B, \quad (5)$$

c_{A_0} = Anfangskonzentration des Mercaptans R-SH.

Der Anfangspunkt A der Reaktion entspricht der durch Einwaage bekannten Anfangskonzentration c_{A_0} des Mercaptans R-SH. Der theoretische Endpunkt C der Reaktion liegt im Ursprung, da bei vollständiger Fällung die flüssige Phase optisch leer wäre. Der Punkt B ist der theoretische Endpunkt der Teilreaktion $2A \rightarrow B$ unter der Voraussetzung, daß sie vollständig ablaufen würde, bevor die Niederschlagsbildung [s. Gl. (4)] einsetzt.

Sind außer der Anfangskonzentration c_{A_0} und der Stöchiometrie der Reaktion die Extinktionskoeffizienten des Stoffes B bekannt, so ist Punkt B ohne Schwierigkeit zu errechnen. Die Extinktionskoeffizienten des hier auftretenden Disulfides $\text{R-S-S-R}_{\text{Lösung}}$ sind aber nicht hinreichend genau bestimmt. B ist hier jedoch wie folgt zu konstruieren: Einerseits muß B auf der in A an die Kurve angelegten Tangente liegen – denn zunächst bildet sich nur B –, andererseits muß B auf der Verbindungslinie $\overline{CE}$ liegen, wenn E der «wahre» Endpunkt der Reaktion ist, d.h. wenn nur noch eine gesättigte Lösung an Disulfid vorliegt (vgl. Abb. 4). Der Schnittpunkt beider Geraden ist B .

Im vorliegenden System ist die genaue Kenntnis von E jedoch nicht erforderlich: Wie Abb. 4 zeigt, sind zwei prinzipiell verschiedene Reaktionsabläufe möglich. Die Kurve 1 gibt den Reaktionsverlauf unter der Voraussetzung wieder, daß B sofort nach Überschreiten der

⁷ TH. ZINCKE und P. JÖRG, *Berliner Chem. Ber.* 42 (1909) 3366.

⁸ H. MAUSER und G. GAUGLITZ, *Z. physik. Chem. N. F.* 69 (1970) 258.

⁹ R. E. BENESCH und R. BENESCH, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 5877.

¹⁰ V. BIHL, Dissertation Tübingen, 1968, S. 11/12.

¹¹ H. MAUSER, G. GAUGLITZ und F. STIER, *Liebigs Ann. Chem.* 739 (1970) 84.

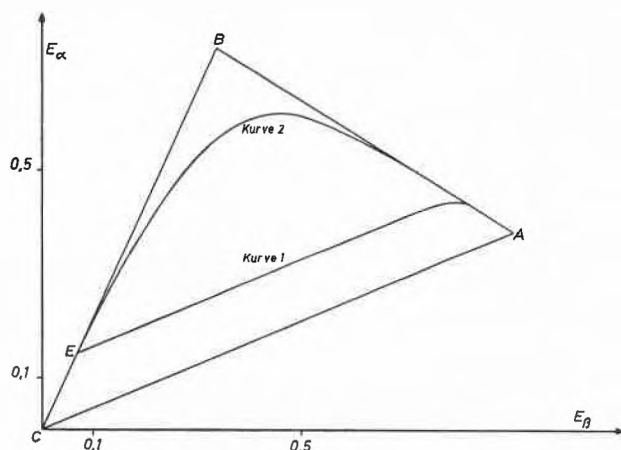


Abb. 4. Theoretische E-Diagramme zur Diskussion der Methode der Extinktions-Dreiecks-Darstellung

Kurve 1: Reaktion $2A \rightarrow B$ geschwindigkeitsbestimmend
Kurve 2: Reaktion $B \rightarrow C$ geschwindigkeitsbestimmend

Sättigungskonzentration ausfällt. Sie muß daher fast über den ganzen Bereich zu $\overline{AC}$ parallel verlaufen. – Die Kurve 2 ist zu erwarten, wenn die Reaktion $2A \rightarrow B$ schneller abläuft als die Bildung des Niederschlages $B \rightarrow C$, wenn also bis zum Schluß der Reaktion eine übersättigte Disulfidlösung vorliegt. Wenn die Verbindungslinie $\overline{CB}$ berührt wird, ist bereits alles A und B umgewandelt. Spektroskopisch wird dann nur noch die Fällungsreaktion beobachtet. In diesem Fall ist $\overline{CB}$ Tangente an die Kurve. Zur Konstruktion des Punktes B muß daher die genaue Lage des Endpunktes E nicht bekannt sein. Wie Abb. 5 zeigt, liegt in unserem Fall der Kurventyp 2 vor.

Aus der so gewonnenen Extinktions-Dreiecks-Darstellung kann das LL-Diagramm der Reaktion (Abb. 6) durch Auftragen von $\frac{1}{2}c_A$ gegen $2c_C$ konstruiert werden (s. u.), da hier

$$L_1 = \frac{c_{A_0} - c_A}{2}$$

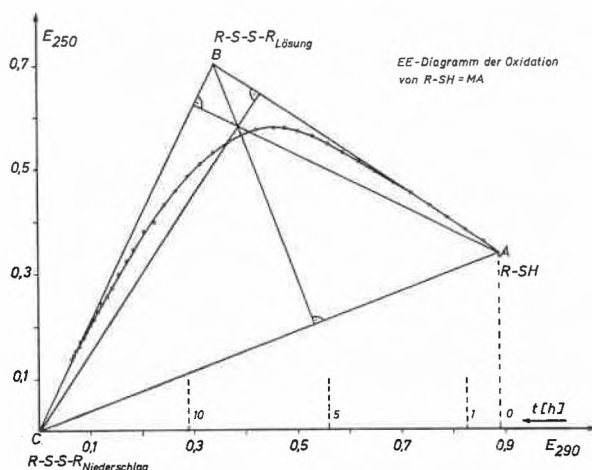


Abb. 5. Extinktions-Dreiecks-Darstellung des Reaktionssystems bei 250/290 nm (stark verkleinert), 0 bis 20 Stunden

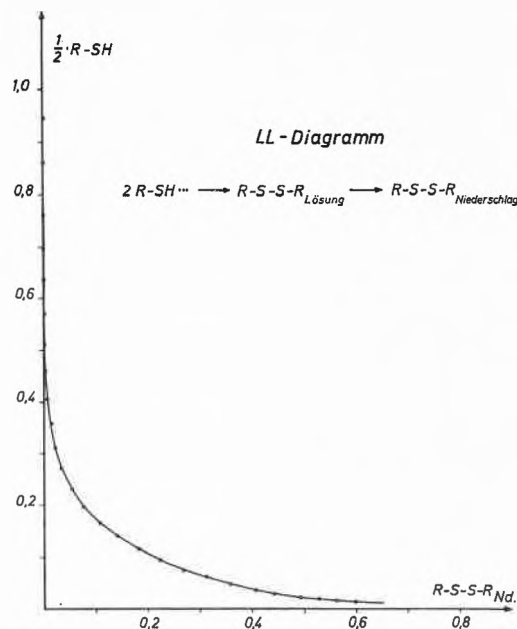


Abb. 6. LL-Diagramm des Reaktionssystems in den ersten 14 Stunden und

$$L_2 = c_C$$

ist. Ferner ist es möglich, aus der Extinktions-Dreiecks-Darstellung die Konzentrations-Zeit-Kurven von MA und $R-S-S-R_{\text{Lösung}}$ und $R-S-S-R_{\text{Niederschlag}}$ darzustellen (vgl. ¹²). Abb. 7 zeigt die Konzentrations-Zeit-Kurven des Systems in den ersten 16 Stunden.

Die Länge h_A der Dreieckshöhe in A von Abb. 5 entspricht der bekannten Anfangskonzentration c_{A_0} , in B der Konzentration $c_{A_0}/2$ und in C ebenfalls $c_{A_0}/2$.

Die Länge der von den einzelnen Meßpunkten des E-Diagrammes aus auf die A gegenüberliegende Dreiecksseite gefällt

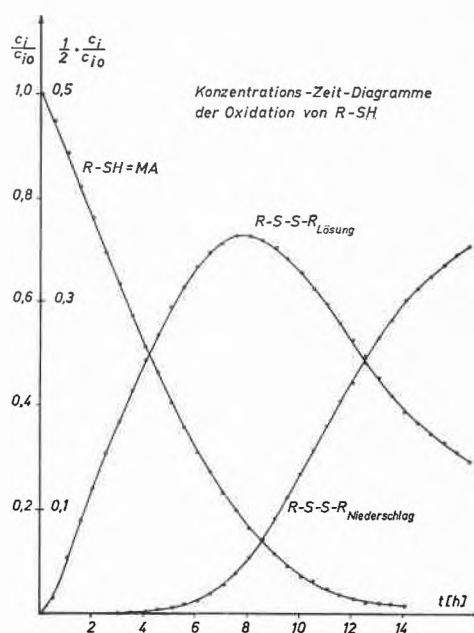
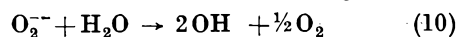
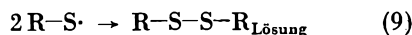
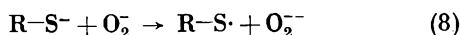
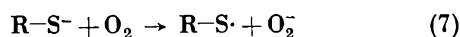
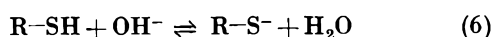


Abb. 7. Konzentrations-Zeit-Kurven von MA, Disulfidlösung und Disulfidniederschlag im Reaktionssystem. Die Kurven der beiden letzteren Stoffe sind um den Faktor 2 vergrößert (rechter Ordinatenmaßstab)

ten Lote h geben nach Division durch h_A und Multiplikation mit c_{A_0} die jeweils vorliegende Konzentration c_A an. Entsprechend ergeben sich aus den Längen der auf die B und C gegenüberliegenden Dreiecksseiten gefällten Lote nach Division durch h_B bzw. h_C und Multiplikation mit $c_{A_0}/2$ die Konzentrationen c_B und c_C . Die Konzentrationen c_A , c_B und c_C werden jeweils gegen die dem betreffenden Meßpunkt entsprechende Zeit aufgetragen (s. Abb. 6).

Für die Kinetik ist nur die Konzentrations-Zeit-Kurve des MA von Bedeutung. Die beiden anderen Kurven hängen von den Zufälligkeiten der Kristallisation aus übersättigter Lösung ab und können daher nicht als reproduzierbar gelten. Aus dem Habitus der Kurve von $R-S-S-R_{Lösung}$ wird aber deutlich sichtbar, wie die Konzentration des Zwischenproduktes $R-S-S-R_{Lösung}$ durch ein Maximum ($c_{R-S-S-R} = 2,19 \cdot 10^{-5} \text{ m}$) läuft.

In der Literatur¹³⁻¹⁶ ist nach WALLACE und SCHRIESHEIM für die Oxidation von Mercaptanen ein Mechanismus aufgestellt worden:



Der pK -Wert von MA wurde zu $6,3 \pm 0,1$ bestimmt. Daher liegen bei $pH = 7,5$ etwa 95% Thiolat im Gleichgewicht (6) vor.

Die Konzentration an OH^- und $O_{2 \text{ gelöst}}$ können im verwendeten Puffersystem als konstant betrachtet werden, letztere, da sie mit $> 10^{-3} \text{ m}^*$ gegenüber $c_{R-SH} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ groß ist. Das Radikal $R-S\cdot$ sowie die Ionen O_2^- und O_2^{--} sind kurzlebig und unterliegen daher der Bodenstein-Hypothese. Alle Einzelreaktionen derartiger Zwischenprodukte sind deshalb linear abhängige Reaktionen^{5,6}, so daß die gesamte Folge (7) bis (10) nur aus einer *einzig* linear unabhängigen Reaktion in Form von Gl. (3) besteht. Unter diesen Voraussetzungen folgt aus (7) bis (10) für die Änderung der Mercaptankonzentration Gl. (11):

$$\frac{dc_{R-S^-}}{dt} = -k' c_{R-S^-}, \quad (11)$$

$$k' = 2 k_1 \cdot c_{O_2} = \text{const},$$

k_1 = Geschwindigkeitskonstante von Gl. (7).

Die Konzentration des MA müßte also nach 1. Ordnung abnehmen. Die Konzentrations-Zeit-Kurve (Abb. 7) widerspricht jedoch Gl. (11), die Mercaptankonzentration nimmt weder nach 1. noch nach 2. Ordnung oder der Ordnung $\frac{1}{2}$ ab.

Gegen den Mechanismus (6) bis (10) spricht auch, daß die Reaktion in 0,2-m Carbonatpuffer $pH = 10,0$ erheblich langsamer abläuft als bei $pH = 7,5$ (etwa 3 Tage).

* Berechnet über den Absorptionskoeffizienten $d = 0,02831 \text{ cm}^3 \text{ Gas/cm}^3 \text{ Wasser}^{17}$. Für Puffer wurde daraufhin als Schätzwert $d = 0,0224 \text{ Liter Gas/Liter Puffer} \triangleq 10^{-3} \text{ Mol/Liter}$ angenommen.

Der Reaktionsverlauf ist – jedenfalls bei den hier gewählten Bedingungen – komplizierter als die Folge (6) bis (10). Hier ist nicht auszuschließen, daß die Reaktion durch Spuren von Verunreinigungen (z. B. Schwermetalle) katalytisch beeinflusst wird.

Aus der Konzentrations-Zeit-Kurve (Abb. 7) konnte mit Hilfe der aus den Mehrwellenlängen-Messungen gewonnenen Extinktionen das UV-Spektrum des gelösten Disulfides in 7 Punkten von 240 bis 300 nm rekonstruiert werden, da die Extinktionskoeffizienten nach

$$\varepsilon_{\lambda_{R-S-S-R_{Lösung}}} = \frac{E_{\lambda}(t) - \varepsilon_{\lambda_{R-SH}} \cdot c(t)_{R-SH}}{c(t)_{R-S-S-R_{Lösung}}} \quad (12)$$

errechnet werden konnten. Die $\varepsilon_{\lambda_{R-SH}}$ wurden aus dem UV-Spektrum des MA ermittelt (s. Tabelle 1).

Tabelle 1

Extinktionskoeffizienten von MA und $R-S-S-R_{Lösung}$

Bedingungen: $t = 4 \text{ h}$, 25°C

$$c_{R-S-S-R_{Lösung}} = 1,46 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

$$c_{R-SH} = 3,07 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

nm	MA	$\varepsilon_{\lambda_{R-S-S-R_{Lösung}}}$
240	5030	15600
250	6000	22700
260	9430	26700
270	14300	23550
280	16900	17800
290	14550	11950
300	9620	7500

Es fällt auf, daß die Extinktionskoeffizienten von $R-S-S-R_{Lösung}$ unterhalb 290 nm größer als diejenigen des MA sind, unterhalb 270 nm mehr als doppelt so groß. Da bei der Disulfidbildung pro Mol je 2 Mol Mercaptan verschwinden, müssen die Reaktionsspektren daher unterhalb 270 nm bis zum Einsetzen der Fällung eine Zunahme der Extinktion zeigen. Dies entspricht dem experimentell gefundenen Verlauf (Abb. 1).

Frau I. ABADIAN danken wir für die sorgfältige Darstellung sämtlicher Abbildungen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

HEINZ MAUSER, JÜRGEN POLSTER und HELMUT WENCK*

Institut für Physikalische Chemie und
Physiologisch-Chemisches Institut der Universität Tübingen

* Postanschrift: Prof. Dr. H. Wenck, Physiologisch-Chemisches Institut der Universität Tübingen, D-74 Tübingen, Hoppe-Seyler-Straße 1 (Auf dem Schnarrenberg).

¹² H. MAUSER in *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 3. Auflage, Band 2/1, S. 645, Urban & Schwarzenberg, München/Berlin 1961.

¹³ T. J. WALLACE und A. SCHRIESHEIM, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 1514.

¹⁴ C. F. CULLIS, J. D. HOPTON, C. J. SWAN und D. L. TRIMM, *J. Appl. Chem.* 18 (1968) 330, 335.

¹⁵ C. J. SWAN und D. L. TRIMM, *J. Appl. Chem.* 18 (1968) 340.

¹⁶ J. D. HOPTON, C. J. SWAN und D. L. TRIMM, *Adv. Chem. Ser.* 1968, No. 75, 216–24.

¹⁷ E. OPITZ und H. BARTELS in HOPPE-SEYLER/THIERFELDER, *Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse*, Band II, 10. Auflage, S. 308, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955.

Enzymatische Oxydation von Vanillin*

Summary

Vanillin was oxidised by peroxidase/ H_2O_2 . The yields of divanillin, methoxyhydroquinone and unreacted vanillin were determined. Quantitative yield of divanillin was achieved when the molar ratio of H_2O_2 /vanillin equaled 0.75. For the activity of peroxidase a very low pH-optimum of pH 4.25 was found. The HMO-spin densities of the vanillinphenoxyradical were calculated.

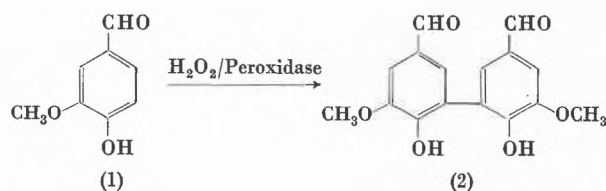
Die Oxydation von Monophenolen verläuft durch synchrone oder nacheinanderfolgende Abgabe eines Elektrons und eines Protons zu einem mit wenigen Ausnahmen instabilen Phenoxyradikal. Die Dehydrierung kann sowohl durch nichtenzymatische, meist anorganische Oxydationsmittel, deren Normalpotential mindestens vergleichbar mit dem kritischen Oxydationspotential des Phenols ist, sowie durch verschiedene Enzymsysteme erfolgen. Das gebildete mesomere Phenoxyradikal stabilisiert sich durch Dimerisierung zu instabilen Diarylperoxiden, durch Dimerisierung und Enolisierung zu stabilen Diaryläthern und Biphenylverbindungen. Die Stabilisierung durch Bildung von Dimeren mit Cyclohexadienonstruktur, welche durch Seitenkettenabspaltung oder Seitenkettenwanderung rearomatisieren, ist ebenfalls bekannt¹.

Trägt das Phenoxyradikal elektromere Substituenten, die eine genügend große Spindichte in der Seitenkette erlauben, so komplizieren sich die Stabilisierungsreaktionen des Radikals durch Kern-Seitenkette- und Seitenkette-Seitenkette-Dimerisierung sowie durch die Sekundärstabilisation der gebildeten Dimeren (z.B. Chinonmethiden). Durch weitere Dehydrierung der Dimeren entsteht das besonders durch die Ligninchemie eindrücklich demonstrierte komplexe Produktspektrum².

Es ist bemerkenswert, daß bei der Oxydation von Vanillin (1) bei optimalen Reaktionsbedingungen von den oben beschriebenen mannigfaltigen Oxydationsprodukten praktisch quantitativ die Biphenylverbindung, das Divanillin (2), gebildet wird. Die nichtenzymatische Bildung von Divanillin wurde erstmals 1885 durch TIEMANN³, die durch Peroxidase katalysierte Bildung erstmals 1904 durch BOURQUELOT und MARCHADIER⁴ beschrieben.

Zur Aufsuchung der optimalen Reaktionsbedingungen sowie der Untersuchung des Oxydationsverlaufes wurden die Menge des Oxydationsmittels, der pH und die Menge des Katalysators variiert.

Vanillin wurde in Gegenwart einer konstanten Peroxidase menge bei pH 4,25 mit steigenden Konzentrationen von Wasserstoffperoxid zu Divanillin oxydiert:



Die Ausbeutekurve des Divanillins zeigt ein scharfes Maximum von 97% bei einem Verhältnis von 0,75 Mol H_2O_2 /Mol Vanillin. Das sehr schwer lösliche Divanillin fällt bei der Reaktion aus und konnte gravimetrisch bestimmt werden, das unreactierte Vanillin wurde gaschromatographisch und das sich in geringen Mengen bildende Methoxyhydrochinon spektrophotometrisch gemessen (Fig. 1). Als Hinweis zur Erklärung dieser Produktverteilung wurden die Spindichten des durch Dehydrierung von Vanillin entstehenden Radikals nach der Hückel-MO-Theorie berechnet⁵, wobei für die Heteroatome folgende Parameter der Coulomb-Integrale verwendet wurden: Phenoxyisauerstoff $h = 0,5$, Methoxyisauerstoff $h = 2,0$, Carbonylsauerstoff $h = 1,0$ (Abb. 1).

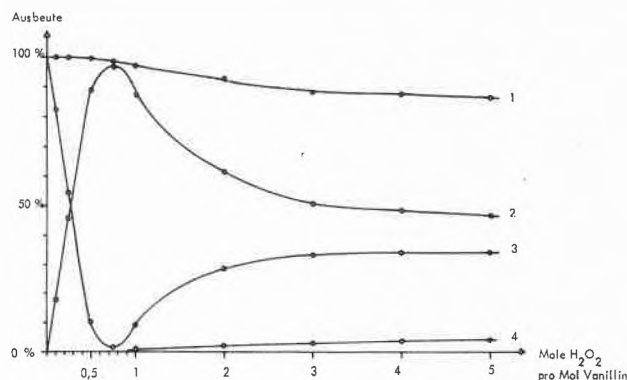


Fig. 1. Oxydation von Vanillin mit H_2O_2 bei konstanter Peroxidase-menge

- 1 Summe Divanillin + Vanillin + Methoxyhydrochinon
- 2 Divanillin
- 3 Vanillin
- 4 Methoxyhydrochinon

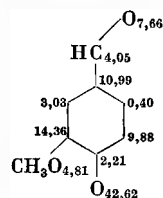


Abb. 1. HMO-Spindichten des Vanillinphenoxyradikals in %

Die Spindichte des Phenoxyisauerstoffes beträgt 0,426, diejenige der freien *ortho*-Stellung 0,099. Eine Dimerisierung zum Diaryläther würde man demnach ebenso gut erwarten wie eine Dimerisierung zur Biphenylver-

* Eingegangen am 1. Juni 1972.

bindung. Experimentell wird aber nur die Bildung der thermodynamisch stabileren Biphenylverbindung beobachtet. Die hohe Ausbeute an Divanillin kann durch dessen Unlöslichkeit bei pH 4,25, wo es ausfällt und einer weiteren Dehydrierung entzogen wird, sowie durch die Instabilität der Diaryläther erklärt werden. Bei einem molaren Verhältnis von Wasserstoffperoxid zu Vanillin über 0,75 fällt die Ausbeute an Divanillin mit steigender Wasserstoffperoxidkonzentration. Die Inaktivierung der Peroxidase durch einen Substratüberschuß, in dem der Komplex III gebildet wird, ist ein längst bekanntes Phänomen⁶. Neben der Enzyminaktivierung finden durch überschüssiges Wasserstoffperoxid auch nichtenzymatische Reaktionen statt. Die Dakin-Reaktion, d.h. der Abbau des Vanillins zu Methoxyhydrochinon, spielt auch bei diesem tiefen pH-Wert als Konkurrenzreaktion eine Rolle. Die Bildung von Methoxyhydrochinon bei pH 4,25 läßt darauf schließen, daß die Dakin-Reaktion nach dem von KRATZL⁷ vorgeschlagenen Mechanismus *via* Phenoxylradikal verläuft. Die Differenz der Gesamtausbeute (Summe Vanillin + Divanillin + Methoxyhydrochinon) auf 100% muß der Bildung von Polymeren, Abbauprodukten und anderen nichtidentifizierten Oxydationsprodukten zugeschrieben werden und wird mit steigender Wasserstoffperoxidkonzentration immer größer.

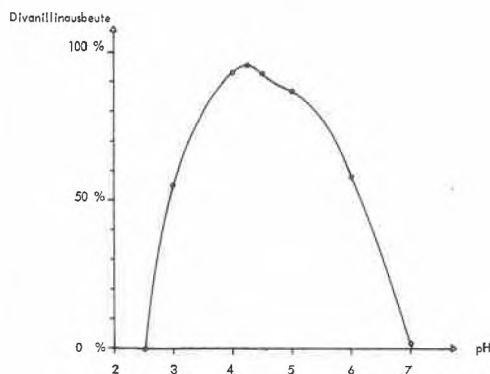


Fig. 2. pH-Abhängigkeit der Divanillinausbeute
0,75 Mole H_2O_2 pro Mol Vanillin

Der Einfluß des pH-Wertes auf die Divanillinausbeute bei konstantem molarem Verhältnis von Wasserstoffperoxid zu Vanillin ist auf Fig. 2 ersichtlich. Die größte Peroxidaseaktivität wurde bei dem tiefen pH-Wert 4,25 gemessen. Das pH-Optimum eines Peroxidasepräparates ist sowohl vom Substrat als auch von der Enzymquelle abhängig. Die Form der gemessenen Aktivitätskurve läßt vermuten, daß mindestens zwei Isoenzyme wirksam waren. Neben der Substratspezifität und Isoenzymzusammensetzung scheint im Falle des Divanillins noch ein enzymunabhängiger Faktor das pH-Optimum zu determinieren. Vanillin ist im Vergleich zu nichtaktivierten Phenolen recht sauer. Der pK beträgt 7,4⁸. Der pK -Wert von Divanillin sollte noch kleiner sein. *o,o'*-Dihydroxybiphenyl-derivate geben sehr leicht ein Phenolproton ab, denn das Monophenolat anion ist durch eine

intramolekulare $-O^{\ominus} \cdots HO$ -Wasserstoffbrücke stabilisiert. Das wasserlösliche Phenolat anion des Divanillins ist nicht mehr vor einer Weiteroxydation geschützt. Nichtoxydiertes Phenolat anion wird aus dem Dissoziationsgleichgewicht nachgeliefert. Zudem wird das Phenolat anion rascher oxidiert als das undissoziierte Phenol. Während im pH-Bereich 3 bis 5 die Reaktionsmischungen nur leicht braun gefärbt sind, ist bei pH 7 die Lösung schwarz gefärbt. Es bilden sich bei pH 7 mehr Polymere. Für die Bestimmung eines pH-Optimums bzw. der Enzymaktivität wird gefordert, daß bei der zu katalysierenden Reaktion definierte Produkte entstehen. Dies ist bei der Bildung von Divanillin der Fall. Es ist eine bekannte Tatsache, daß Peroxidase die Dehydrierung von Phenolen bei pH 7 und höheren pH-Werten zu katalysieren vermag. Vanillin wird bei pH 7 ebenso oxidiert wie bei tieferen pH-Werten, es entstehen dabei andere Produkte. Würden wie üblich die spektralen Eigenschaften der Reaktionslösungen zur pH-Optimum-Bestimmung herangezogen, so resultierte ein anderer Wert. Diese Verhältnisse zeigen die Problematik der pH-Optimum-Bestimmung von unspezifischen Enzymen.

Bei konstantem Verhältnis von Wasserstoffperoxid zu Vanillin ist die Ausbeute an Divanillin von der zugegebenen Menge Peroxidase abhängig. Fig. 3 zeigt, daß

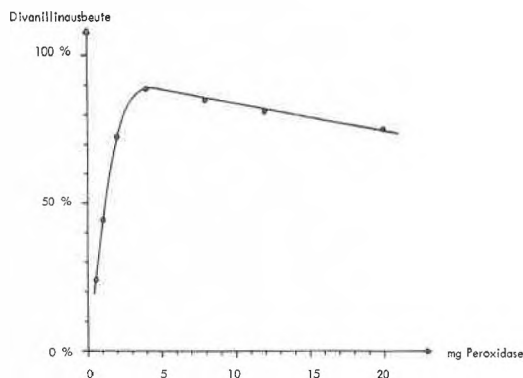


Fig. 3. Divanillinausbeute in Abhängigkeit der Peroxidase
0,5 Mole H_2O_2 /Mol Vanillin

- 1 J. C. PEW und W. J. CONNORS, *Nature* 215 (1967) 623; *J. Org. Chem.* 34 (1969) 580, 585; G. BRUNOW, *Acta Chem. Scand.* 23 (1969) 2537; E. S. CALDWELL und C. STEELINK, *Biochim. Biophys. Acta* 184 (1969) 420.
- 2 K. FREUDENBERG und A. C. NEISH, *Constitution and Biosynthesis of Lignin*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968; W. I. TAYLOR und A. R. BATTERSBY, *Oxidative coupling of phenols*, Marcel Dekker, New York 1967.
- 3 F. TIEMANN, *Ber. dtsch. Chem. Ges.* 18 (1885) 3493.
- 4 E. BOURGUELOT und L. MARCHADIER, *C. R. Acad. Sci.* 138 (1904) 1432.
- 5 HEILBRONNER und STRAUB, *Molecular orbital theory*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1966.
- 6 B. CHANCE, *J. Biol. Chem.* 151 (1943) 553; P. GEORGE, *J. Biol. Chem.* 201 (1953) 413; J. RICARD, *Bull. Soc. Franç. Physiol. Végét.* 15 (1969) 331.
- 7 K. KRATZL, W. SCHAEFER, P. CLAUS, J. GRATZL und P. SCHILLING, *Mh. Chem.* 98 (1967) 891.
- 8 J. KEUTTAMAA, S. RAEISAENEN, L. AUTERINEN und J. J. LINDBERG, *Suom. Kemistilehti B* 43 (1970) 333.

ein Peroxidaseoptimum existiert. Wird zuviel Peroxidase zugegeben, so sinkt die Ausbeute an Divanillin. Wahrscheinlich ist diese Inhibition einer Verunreinigung der Peroxidase zuzuschreiben.

Experimentelles

1 g (6,49 mMole) Vanillin wurden in 100 ml des entsprechenden 0,5-m-Puffers in der Wärme gelöst. Nach dem Abkühlen fügte man die berechnete Menge 3% Wasserstoffperoxid (Gehalt mit Permanganat bestimmt) zu. Anschließend wurde die gewünschte Menge Meerrettich-Peroxidase (Fluka AG, Buchs, etwa 90 Purpurogallin E/mg) gelöst in wenig Wasser zugegeben. Die Reaktionslösung ließ man 18 Stunden bei 35 bis 38° stehen. Das ausgefallene Divanillin wurde abfiltriert, gut mit Wasser gewaschen und gravimetrisch bestimmt. Ansäuern der Reaktionslösung vor dem Abfiltrieren änderte nichts an der Divanillinausbeute. Das Filtrat wurde dreimal mit Chloroform

ausgeschüttelt, eingengt und mit Chloroform auf 10 ml Totalvolumen eingestellt. Die Bestimmung des Vanillingehaltes erfolgte gaschromatographisch: 15% Carbowax 20M, Chromosorb W/100, DMCS, AW, 150 cm, 1/4", Kolonnentemperatur 180°. Methoxyhydrochinon wurde spektrometrisch bestimmt. 5 µl des Chloroformextraktes wurden auf eine Kieselgelplatte 0,25 mm aufgetragen, mit Benzol/Essigester 8:1 entwickelt, Methoxyhydrochinon mit 1 ml Alkohol eluiert und bei 290 nm mittels eines Beckman-DB-Spektrophotometers ausgemessen. Zur Aufnahme einer Eichkurve wurde Methoxyhydrochinon nach HARDEGGER *et al.*⁹ hergestellt.

Wir danken Herrn Dr. R. KEESE für die Hilfe bei den HMO-Berechnungen.

J. BAUMGARTNER und H. NEUKOM
Agrikulturchemisches Institut
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

⁹ E. HARDEGGER *et al.*, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 2004.

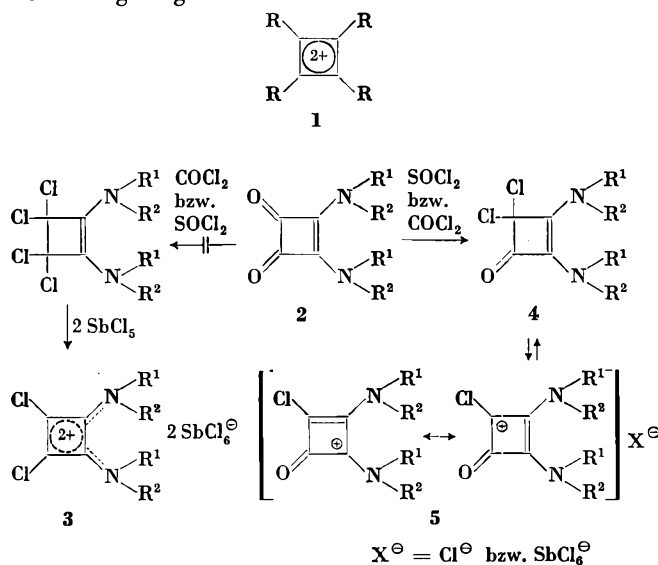
Synthese und Reaktivität von Quadratsäure-Iminiumchloriden*

4. Mitteilung über Polycarbonylverbindungen¹

Summary

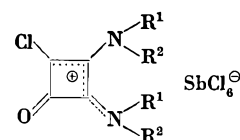
Reaction of substituted diamides of squaric acid with various halogenating agents such as thionyl chloride or carbonyl chloride yields the halogenated compounds $4 \rightleftharpoons 5$ ($X = Cl^-$), which can be converted to the iminium halides $5a-d$ by addition of antimony pentachloride. These compounds are strong electrophiles. Their reactions with water, amines and methylen-active compounds are described.

Im Zusammenhang mit Versuchen zur Synthese des Cyclobutadien-Dikations 1^{2+} ließen wir substituierte Quadratsäurebisamide 2^3 mit Säurechloriden wie Phosgen bzw. Thionylchlorid reagieren, um über die Bisiminiumchloride 3 zu mesomeriestabilisierten Derivaten von 1 zu gelangen.



Bei der Reaktion von 2 mit Phosgen oder Thionylchlorid erhielten wir jedoch nicht das gewünschte 3 , sondern die stark hygroskopischen Verbindungen $4 \rightleftharpoons 5$,

Tabelle 1



	R ¹	R ²	Schmp. °	Ausbeute (%)
5a	CH ₃	CH ₃	230 Zers.	75
b	(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂		130	95
c	-(CH ₂) ₄ -		210 Zers.	87
d	-(CH ₂) ₅ -		174	83

* Eingegangen am 12. Juni 1972.

¹ 1. Mitteilung, G. SEITZ und H. MORCK, *Synthesis* 1971, 146; 2. Mitteilung, G. SEITZ und H. MORCK, *Arch. Pharmaz.*, im Druck; 3. Mitteilung, G. SEITZ und W. KLEIN, *Arch. Pharmaz.*, im Druck.

² Teil der Dissertation H. MORCK, Universität Marburg, 1972; vgl. auch W. RIED und R. LANTZSCH, *Liebigs Ann. Chem.* 756 (1972) 173 und die dort zitierte Literatur, sowie S. HÜNIG und H. PÜTTER, *Angew. Chem.* 84 (1972) 481.

³ G. MAAHS und P. HEGENBERG, *Angew. Chem.* 78 (1966) 927; S. G. COHEN und S. COHEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 1533; H. E. SPRENGER und W. ZIEGENBEIN, *Angew. Chem.* 80 (1968) 541; I. GAUGER und G. MANECKE, *Tetrahedron Letters* 1967, 3509; *Chem. Ber.* 103 (1970) 2996 und 3553; H. I. ROTH und H. SPORLEDER, *Arch. Pharmaz.* 303 (1970) 895; S. HÜNIG und H. PÜTTER, *Angew. Chem.* 84 (1972) 480.

die sich mit Antimonpentachlorid sehr glatt in die stabilen Hexachloroantimonate 5a–d überführen lassen⁴.

Die polaren Grenzstrukturen von 5 weisen auf ambidenten chemisches Verhalten gegenüber nukleophilen Reagenzien hin. So führt die Hydrolyse von 5 nicht zu den Ausgangsprodukten 2, sondern es entstehen die Quadratsäurechloridamide 6 (Tabelle 2). Diese reagieren

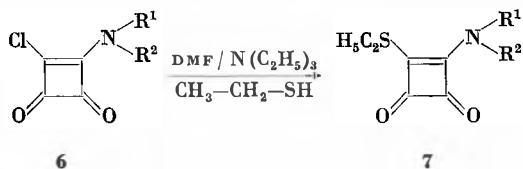
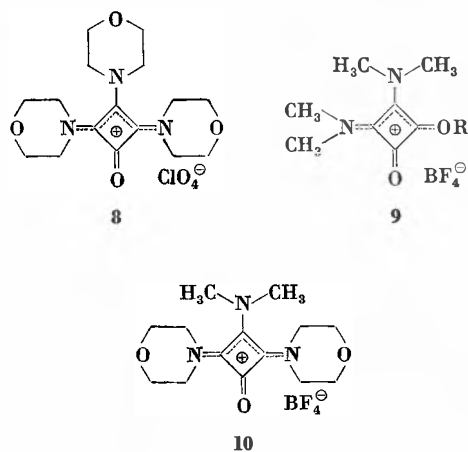


Tabelle 2

	R ¹	R ²	Schmp. °	Ausbeute (%)
6a	CH ₃	CH ₃	75	76
6b	—(CH ₂) ₅ —	—	103	63
6c	—(CH ₂) ₄ —	—	90	65
7a	CH ₃	CH ₃	59	52
7b	—(CH ₂) ₄ —	—	87	53

in Dimethylformamid mit Äthylmercaptan unter Zusatz einer Hilfsbase wie Triäthylamin zu den Thioesteramiden 7 (Tabelle 2). Aus 5b (SbCl₆[−] = Cl[−]), gelöst in Methylenechlorid, erhält man mit Morpholin nach Zusatz von wasserfreier Perchlorsäure in Eisessig das resonanzstabilisierte Cyclobutenyliumkation 8 (Schmp.: 222° Zers., Ausbeute: 21%). Verbindungen des Typs 8 sind



auch darstellbar, wenn man das nach SPRENGER und ZIEGENBEIN³ synthetisierte Tetrafluoroborat 9 mit überschüssigem Morpholin umsetzt. Unter partieller Aminolyse entsteht das Reaktionsprodukt 10 (Schmp. 190°, Ausb.: 18%).

Als stark elektrophile Reagenzien sind die Verbindungen 4 ⇌ 5 befähigt, mit methylenaktiven Komponenten zu reagieren. Je nach Reaktionsbedingungen sind Produkte des Typs 11 (Zusatz von 2 Äquivalenten Pyridin) oder 12 (ohne Hilfsbase) isolierbar (Tabelle 3).

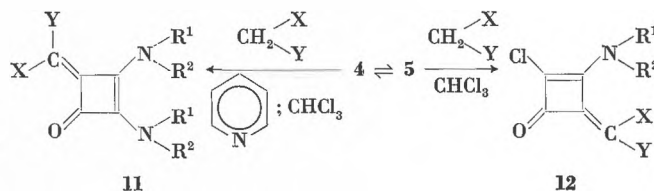


Tabelle 3

	R ¹	R ²	X	Y	Schmp. °	Ausbeute (%)
11a	(CH ₂) ₂ —O—(CH ₂) ₂	—	CN	CN	280	10
12a	(CH ₂) ₂ —O—(CH ₂) ₂	—	CN	CN	228 Zers.	51
12b	—(CH ₂) ₆ —	—	CN	CN	175	52
12c	—(CH ₂) ₄ —	—	CN	CO ₂ CH ₃	132	45

Die Strukturen der neuen Verbindungen wurden durch spektroskopische Daten, befriedigende Elementaranalysen und zum Teil durch Massenspektren belegt.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Professor H. HELLMANN und den Chemischen Werken Hüls AG für die Überlassung von Quadratsäure-diäthylester.

GUNTHER SEITZ und HARTMUT MORCK

Fachbereich Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität, D-355 Marburg/Lahn, Marbacher Weg 6

⁴ Orientierende Versuche zeigen, daß substituierte Quadratsäure-1,3-diamide mit Phosgen auf ähnliche Weise reagieren. Die Reaktionsprodukte und ihr Reaktionsverhalten gegenüber Nukleophilen werden zur Zeit untersucht.

Structural Features of Dibenzoyldioxy-Iodobenzenes*

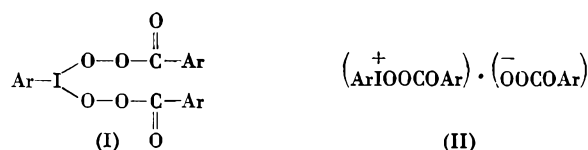
Summary

Covalent (I) rather than ionic (II) structure has been assigned to dibenzoyldioxy-iodobenzenes.

We have recently reported the synthesis of substituted dibenzoyldioxy-iodobenzenes, a new class of very potent organic oxidants¹. All attempts to obtain these compounds in the crystalline form, suitable for diffraction analysis, failed. Some interesting features which gave us information about the structure of these compounds were obtained from the study of their infrared spectra.

Structurally related dibenzoyloxy-iodobenzenes can be regarded as molecular species with both covalent and ionic character. This can be deduced from the position of carbonyl stretching bands in these compounds which are shifted to lower frequencies as compared to the position of carbonyl bands in corresponding benzoic acids but are always higher than the frequencies attributed to the carboxylate group in the salts of benzoic acids^{2,3}.

In substituted dibenzoyldioxy-iodobenzenes the carbonyl bands are split by about 20 cm⁻¹ and very much the same pattern is observed in the infrared spectra of solid parent peroxybenzoic acids^{4,5}. In sodium salts of peroxybenzoic acids the carbonyl absorptions (singlets) are shifted to lower frequencies by about 50 to 70 cm⁻¹ as compared to the normal carbonyl absorptions (doublets) of corresponding peroxy acids. Since the carbonyl frequencies of dibenzoyldioxy-iodobenzenes are even slightly higher than those of parent peroxybenzoic acids, we can assume that these compounds appear predominantly in covalent (I) rather than ionic (II) form.



The compounds under investigation (I) behave similarly to organic peroxy compounds in the oxidation reactions. The electrophilic oxygen next to iodine can be transferred to the nucleophilic substrate even at a lower net energy cost when compared with the corresponding peroxybenzoic acids⁶. This can be taken as an additional support to the above mentioned conclusion.

The author wishes to thank Professor GLEN A. RUSSELL of Iowa State University (USA) for his interest, encouragement and partial financial support.

BOŽO PLESNIČAR

Department of Chemistry, University of Ljubljana, Ljubljana (Yugoslavia)

* Received June 12, 1972. Part III of the series: Organic Polyvalent Iodine Compounds. Part I: N. A. MILAS and B. PLESNIČAR, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 4450. Part II: Ref. 1.

¹ B. PLESNIČAR and G. A. RUSSELL, *Angew. Chem.* 82 (1970) 834.

² R. BELL and F. G. MORGAN, *J. Chem. Soc.* 1960, 1209.

³ G. P. BAKER, F. G. MANN, N. SHEPPARD, and A. J. TETLOW, *J. Chem. Soc.* 1965, 3721.

⁴ R. KAVČIČ, B. PLESNIČAR, and D. HADŽI, *Spectrochim. Acta* 23 A (1967) 2483.

⁵ L. S. SILBERT in *Organic Peroxides*, Vol. 2 (Editor: D. SWERN), Wiley-Interscience, New York 1971.

⁶ Ref. 1; A. AŽMAN, B. BORŠTNIK, and B. PLESNIČAR, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 971; B. PLESNIČAR, unpublished results.

Table 1. Carbonyl stretching frequencies (cm⁻¹) of some representative model compounds*

X	Ar-I(OCOAr-X) ₂	X-ArCO ₂ H	Ar-I(OOCOAr-X) ₂	X-ArCO ₂ H
p-F	1630	1680 (1590)**	1745, 1720	1735, 1715 (1670)
p-Br	1670, 1640	1683 (1597)	1740, 1722	1732, 1713 (1675)
p-NO ₂	1651	1690 (1595)	1749, 1729	1738, 1715 (1678)

* The infrared spectra were recorded on a Mod. 521 Perkin-Elmer instrument. The solid samples were milled with Nujol.

** The values in brackets refer to the sodium salts of corresponding carboxylic acids or peroxy acids.

Vortragsreferate

Biochemische Vereinigung Bern

23. Mai 1972

HANS SELYE (Universität Montreal, Canada), *Streß, Steroide und Resistenz*

Seit 1936, als wir bemerkten, daß der tierische Organismus auf jede Art von Streß mit einer stereotypen homeostatischen Reaktion reagiert, waren meine Kollegen und ich interessiert

an der Möglichkeit, verschiedene Leiden durch den Einsatz von «Streßhormonen» zu vermeiden oder zu heilen. Dies sind Substanzen, die der Körper mit dem Ziel produziert, sich während gewisser Notzeiten selbst zu behandeln. Zwischen 1936 und etwa 1960 beschäftigten sich unsere Arbeiten hauptsächlich mit der Verwendung von Glucocorticoiden, deren Hauptwirkung darin liegt, möglicherweise schädliche und stärkere Reaktionen nach Verletzungen (z. B. starke Entzündungen) zu vermeiden. In letzter Zeit wurde nun deutlich, daß eine ganz an-

dere Hormongruppe, die «katatoxischen Steroide», häufig sogar hinsichtlich der Erhaltung der Homeostase noch wirksamer ist, aber sie bewirkt dies durch Zerstörung der Pathogene, gewöhnlich durch enzymatische Zersetzung.

Es ist bereits seit langem bekannt, daß Steroidhormone an der Regulierung des Wachstums, der Fortpflanzung und am allgemeinen Metabolismus beteiligt sind. Aber es wurde erst im Laufe der letzten drei Jahrzehnte bekannt, in welcher Form sie sich an den verschiedenen unspezifischen Anpassungsreaktionen und besonders an der Aufrechterhaltung der Widerstandskraft des Körpers gegenüber dem Streß beteiligen.

Es ist nicht allzu schwierig, sich vorzustellen, daß Hormone auf Grund ihrer besonderen chemischen Aktivitäten spezifische biologische Reaktionen hervorrufen können, z. B. einen Anstieg im BMR, Vasokonstriktion oder Laktation. Obgleich wir noch immer wenig über den genauen Mechanismus dieser Reaktionen wissen, gibt es keinen Grund, daran zu zweifeln, daß er ganz allgemein der selektiven Wirkung von Arzneimitteln sehr ähnlich ist.

Vermutlich weisen die verschiedenen Hormone auf Grund ihrer spezifischen molekularen Konfiguration – wie die Arzneistoffe – nur für bestimmte Rezeptoren oder «Zielorgane», die daher selektiv auf sie reagieren, ganz spezifische Affinitäten auf. In allen diesen Fällen wirkt ein besonderes Agens auf einen besonderen Rezeptor und induziert damit nur die Ausführung der Funktion, für deren Ablauf es gebaut ist.

Es ist jedoch schwierig, sich davon ein Bild zu machen, wie ein Hormon wohl die Information weitergibt, daß einfach gegenüber praktisch jeder Störung innerhalb des gesamten Körpers die «Widerstandskraft erhöht» wird. Und dennoch scheint dies im Grunde genommen das zu sein, was die anpassungsfähigen Hormone offenbar tun. Natürlich begrenzt der qualifizierende Begriff «praktisch alle» die Zahl der Agentien, gegen die Hormone Widerstand bieten können. Aber je mehr dieser Bereich erforscht wird, desto mehr stellen wir fest, wie ungeheuer groß diese Zahl ist.

In letzter Zeit war der instruktivste Fortschritt zum Verständnis der adaptiven Hormonwirkung die Feststellung, daß mehrere Steroide die unspezifische Widerstandskraft durch verschiedene Mechanismen steigern können. In diesem Zusammenhang hat es sich als sinnvoll erwiesen, die adaptiven Steroide in zwei Hauptgruppen aufzuteilen, die im Grunde genommen verschiedene defensive Prozesse kontrollieren:

1. Die *syntoxischen Steroide* (von *syn* = mit) sind praktisch Gewebetransquilizer, indem sie für ein Stadium der passiven Toleranz sorgen, das eine Art von Symbiose mit den Pathogenen ermöglicht.
2. Die *katatoxischen Steroide* (von *kata* = gegen) greifen die Pathogene aktiv an, gewöhnlich durch Beschleunigung ihres metabolischen Abbaus.

Manchmal ist dasselbe Molekül mit den Eigenschaften beider Typen ausgestattet, aber diese Effekte sind sicherlich nicht voneinander abhängig, da viele Steroide ausschließlich syntoxische oder katatoxische Kräfte besitzen.

Beide Stofftypen finden in der täglichen Praxis zur Behandlung verschiedener spezifischer Krankheitsbilder breite Anwendung. Dennoch denken wenige Ärzte über die Mechanismen nach, welche die Wirksamkeit der Steroide bei so vielen und unterschiedlichen Krankheiten, d. h. ihre unspezifische Wirkung, erklären. Es scheint mir daher passend zu sein, hier einen Rückblick über die grundlegenden Forschungsarbeiten zu geben, die zu dieser pharmakologischen Klassifizierung führten.

Syntoxische Steroide

Die Tatsache, daß syntoxische, antiphlogistische Hormone Entzündungen ohne Zerstörung des verursachenden Irritans unterbinden, konnte zuerst mit Hilfe der Granulomapouch-Technik gezeigt werden. Etwa 25 cm³ Luft werden unter die Haut einer

Ratte gespritzt, um einen subkutanen Sack zu bilden, in den dann Crotonöl als lokaler Reizstoff eingebracht wird. Dadurch wird bei normalen Tieren eine starke Entzündung mit Granulom- und Exsudatbildung verursacht, aber nicht bei mit Cortison behandelten. Wird aber das Crotonöl aus einem solchen ohne Reaktion gebliebenen Luftsack eines mit Hormon behandelten Tieres entfernt, dann behält das Öl seine gesamte Kraft hinsichtlich der Bildung von Entzündungen, wenn es einem nicht vorbehandelten Tier eingespritzt wird.

Die systematische Wirkung der syntoxischen Steroide gehört hauptsächlich zum «lebenserhaltenden Corticoid»-Typ. Diese Hormone sind besonders wirksam zur Wiederherstellung des unspezifischen Widerstandes gegen den Streß auf einen normalen Stand bei einem Organismus mit Adrenalinmangel. Aber es wird dann ein Plateau erreicht, über das hinaus die Toleranz nicht leicht gesteigert wird. Nur in einigen Fällen (z. B. bei Schädigungen durch Endotoxine, inflammatorische Reizstoffe, Immunreaktionen) steigern die syntoxischen Glucocorticoide die Toleranz weit über das Normale, weil hier die «Krankheit» primär durch aktive krankhafte Reaktionen der Gewebe verursacht wird, nicht durch eine direkte Gewebezzerstörung mit exogenen Angriffen. Daher glaubt man, daß der Endotoxinschock hauptsächlich durch die Freisetzung von Enzymen verursacht wird, die normalerweise auf die Organellen der Zellen beschränkt sind (die sogenannten Lysosome), während Entzündungen und verschiedene pathogene Immunreaktionen (Allergie, Anaphylaxie) übermäßige Reaktionen des Körpers auf verschiedene Irritationstypen darstellen.

Der Osteolathyrismus ist ein experimentelles Krankheitsmodell, das wenig Bedeutung für den praktischen Arzt hat, aber es sollte hier wegen seiner historischen Bedeutung zur Aufklärung der syntoxischen Steroidwirkungen erwähnt werden. Füttert man Ratten mit süßen Erbsen (*Lathyrus odoratus*), dann werden die Knochen gegenüber lokaler Beanspruchung ungewöhnlich empfindlich. Sie reagieren auf praktisch jede Art von Schädigung mit übermäßiger und deformierender Gewebeproliferation. Schließlich entwickeln die Tiere, die bei dieser Diät gehalten werden (oder mit gewissen Aminonitrilen, welche die wirksamen Komponenten darstellen), Osteomähnliche riesige Exostosen an den Ansatzstellen der Sehnen und um die Bruchstellen. Diese übertriebene Gewebereaktion wird ganz entschieden beeinflusst von Hormonen. Sie kann durch antiphlogistische Steroide, wie Cortison, Cortisol oder Triamcinolon, vollkommen unterdrückt werden, und sie wird deutlich verschlimmert durch das prothlogistische somatotrophe Hormon (СТН). Tatsächlich ist letzteres ganz unentbehrlich für die Entwicklung des Osteolathyrismus, da die Krankheit bei lathyrogener Diät nach Hypophysektomie (wodurch die Quelle des endogenen СТН entfernt wird) nicht auftritt, aber sie entwickelt sich auch beim Fehlen der Pituitaria, wenn physiologische Mengen des exogenen СТН verabreicht werden. Letztere Beobachtung zeigt sehr deutlich, daß die endokrine Regulation der Reaktion auf lokale Reize nicht auf die Steroide beschränkt ist, da СТН zum Protein-Polypeptid-Typ der Hormone gehört.

Schließlich muß daran erinnert werden, daß einige protektive Hormonwirkungen auf spezifischen pharmakologischen Antagonismen zwischen Steroiden und toxischen Substanzen beruhen (z. B. Mineralcorticoid-induzierte Kaliumtoleranz, Glucocorticoid-induzierte Insulintoleranz). Hier ist der Grundmechanismus spezifischer, aber ebenfalls syntoxisch, da auch hier Homeostase durch Anpassung der Körperreaktion auf das zerstörende Agens erzielt wird und nicht durch Zerstörung des letzteren.

Katatoxische Steroide

Die katatoxischen Steroide (z. B. Pregnenolon-16 α -carbonitril oder «PCN», Äthylöstrenol, Spironolacton) wirken primär durch Induktion aggressiver Reaktionen, die toxische Sub-

stanzen inaktivieren (z.B. durch Beschleunigung ihres metabolischen Abbaus). Sie bringen eine mangelhafte Widerstandskraft nicht nur auf das Normalmaß (wie es die Glucocorticoide nach Adrenalectomie tun), sondern sie sind auch in der Lage, diese weit über die Norm zu steigern. Aus der Vielzahl katarotoxischer Effekte, die in letzter Zeit beobachtet wurden, sei die praktisch vollständige Ausschaltung durch Äthylöstrenol, Spironolacton und verwandte Steroide erwähnt: 1. Barbiturat- oder Steroidanästhesie, 2. die gastrointestinalen Geschwüre durch Überdosierung von Indomethacin, 3. die allgemeine Calcinose-Charakteristik der Intoxikation mit großen Mengen von Vitamin-D-Derivaten (besonders Dihydroxycholesterol), 4. die Herzscheidigung, die durch zu große Mengen an Digitoxin verursacht wird, 5. die durch Mephensin oder Meprobamat induzierte Muskelparalyse, 6. die Störung der Blutgerinnung, die durch Phenindion ausgelöst wird, 7. die durch gewisse carcinogene Kohlenwasserstoffe induzierte adrene Nekrose, 8. die Mortalität, die normalerweise ernsthaften Vergiftungen mit verschiedenen Pestiziden, Cycloheximid, Colchicin und vielen anderen Arzneistoffe folgt. Dieses breite Spektrum protektiver Effekte gegenüber so vielen Stoffen, die weitgehend in ihrer chemischen Struktur und hinsichtlich des Schadens, den sie verursachen, differieren, zeigt deutlich, daß die Wirkungen der katarotoxischen Steroide nicht spezifisch sind.

Gelegentlich verfehlt die Beschleunigung des Arzneimittelmetabolismus auch ihr Ziel, weil die Produkte des metabolischen Abbaus toxischer sind als das Ausgangsgift, das inaktiviert werden sollte. Dennoch ist auch hier die Reaktion, obgleich sie tatsächlich schädlich ist, immer noch katarotoxisch, weil sie den toxischen Angreifer bekämpft. Aus ähnlichen Gründen sprechen wir auch bei der Allergie und Anaphylaxie von «Immunreaktionen», obgleich sie tatsächlich Schaden verursachen.

Überschneidungen

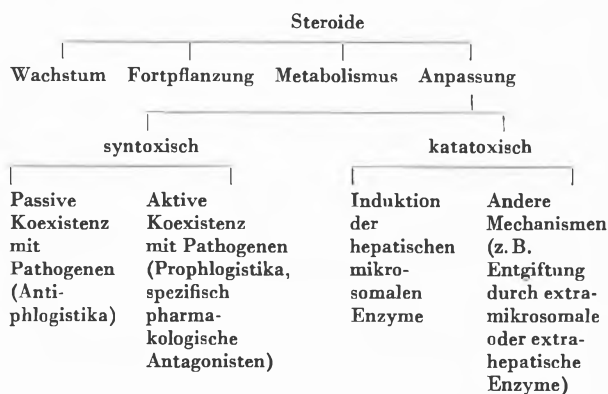
Es gibt eine Menge Überschneidungen zwischen syntoxischen und katarotoxischen Steroidwirkungen. So kann die Stimulation der Entzündung zu lokaler Zersetzung des Reizstoffes durch Enzymaktivierung am Ort der Entzündung führen. Ferner können unter gewissen Umständen die in erster Linie syntoxischen Glucocorticoide auch die hepatische Entgiftung von Barbituraten beschleunigen. Dennoch scheint die Unterscheidung zwischen diesen beiden Kategorien ebenso gerechtfertigt zu sein wie – sagen wir – die Unterscheidung zwischen Glucocorticoiden und Mineralocorticoiden, weil gewöhnlich trotz einiger Überlappungen die einzelnen Steroide bevorzugt unter Herausstellung der einen oder anderen Reaktionsform arbeiten.

Ferner lassen die verfügbaren Beweise vermuten, daß die zwei Abwehrtypen durch sehr unterschiedliche biochemische Mechanismen gesteuert werden. Zum Beispiel scheinen, wie bereits gesagt, homeostatische Reaktionen auf Endotoxine oder inflammatorische Reizstoffe von der Stabilisierung der Membranen abzuhängen, welche die toxischen Enzyme, die in der Zelle vorgeformt werden, isolieren. Dabei schützen sie gegen Schäden, die aus einer Art von Autointoxikation durch natürliche Substanzen stammen, die unter dem Einfluß eines Aggressors frei werden. Auf der anderen Seite konnte gezeigt werden, daß viele katarotoxische Hormone «vielseitig» (d. h. relativ unspezifisch) die mikrosomalen Enzyme in der Leber induzieren, die endogene oder exogene toxische Substanzen zerstören. Dennoch wäre es ohne eine weitere Aufklärung gewagt, alle katarotoxischen Wirkungen auf denselben Mechanismus zurückzuführen. Nicht alle katarotoxischen Steroide induzieren Enzyme gegen dieselbe Art von Substanzen. Zum Beispiel inaktivieren bestimmte Steroide Digitoxin, aber nicht Indomethacin, oder – umgekehrt – andere inaktivieren diese Arzneistoffe beide. Es ist auch klar, daß einige katarotoxische Steroide in extrahepatischem Gewebe Arzneistoff metaboli-

sierende Enzyme induzieren. Schließlich bietet Spironolacton ein außergewöhnliches Maß an Schutz gegen die systemische Intoxikation mit dem giftigen Sublimat (HgCl_2), vermutlich weil die schwefelhaltige Gruppe dieses Steroids ungiftige Substanzen mit Quecksilber bildet.

Allgemeine Klassifikation

Auf der Basis dieses Überblickes scheint es sinnvoll, die physiologischen und pharmakologischen Wirkungen der Steroide in folgender Weise zu klassifizieren:



Es sind nur die wichtigen Wirkungen auf das Wachstum, die Fortpflanzung und den Metabolismus erwähnt, weil ohne sie keine Steroidklassifizierung vollständig wäre. Hier haben wir uns jedoch ausschließlich mit den unspezifischen adaptiven Funktionen dieser äußerst vielseitigen Substanzen beschäftigt, die so viele und verschiedene Aufgaben beim Gesunden und Kranken wahrnehmen.

Eine der Kardinalfragen, die uns jetzt beschäftigen, ist, zu zeigen, ob die endogene Sekretion der katarotoxischen Steroide als eine defensive Maßnahme entsprechend dem Bedarf gesteigert werden kann und wie die Corticoidproduktion unter Streßbedingungen ansteigt. Wir haben dafür bisher keine Sicherheit, aber viele der katarotoxischen Steroide sind Naturprodukte, die auf diese Weise verfügbar gemacht werden könnten.

Schlußwort

Bisher beschäftigte man sich in der Erforschung der unspezifischen Abwehrreaktionen gegen Schädigungen hauptsächlich mit der Aktivierung des sympathischen Nervensystems (Cannons Notfallreaktion) und der adrenocorticalen Hypothalamus-Hypophysen-Reaktion auf den Streß (das allgemeine Adaptationssyndrom), die primär durch die syntoxischen Glucocorticoide auftritt. Keine dieser Gegenwirkungen greift die pathogene Substanz an, sondern sie passen lediglich den Körper an deren Wirkungen an. Es scheint, daß wir in Zukunft dem katarotoxischen Hormonsystem die gleiche Aufmerksamkeit schenken sollten, wobei auch die Enzyminduktoren, die keine Steroide sind, eingeschlossen werden können. Seine Aktivität ist zweifellos bedingt durch die nervösen und adrenocorticalen Reaktionen gegenüber dem Streß, und es steht auch mit ihnen in Zusammenhang. Dennoch unterscheidet es sich von ihnen sowohl hinsichtlich des Wirkungsmechanismus, der bestimmt ist, die pathogene Substanz zu zerstören, als auch hinsichtlich des angebotenen Schutzespektrums.

Autoreferat

Literatur

- H. SELYE, Streß, *Acta Inc. Med. Publ.*, Montreal 1950.
- *The Stress of Life*, McGraw-Hill, New York 1956, 2nd edition 1966.
- *Hormones and Resistance*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1971.

Praxis Technik Industrie

Das eigentliche Verpackungsmaterial dürfte heute kaum noch wesentliche Probleme stellen. Herkömmliches steht in Konkurrenz mit Neuerem. Vor- und Nachteile müssen für den gegebenen, bestimmten Zweck gegeneinander abgewogen werden, wobei eingeräumt werden muß, daß gerade der Einsatz von Kunststoffen Möglichkeiten eröffnet, die es früher nicht gab. – Probleme, die der Lösung harren, liegen wohl viel mehr auf dem Gebiet der Art der Verpackung – das störrische Wapptäuschchen im Lignettenfläschchen und der eigentlich mühsame Tubenverschluß warten immer noch auf Ablösung – und der Rationalisierung des Verpackungsvorganges. Die

Swisspack 72

leistete ohne Zweifel bedeutende Beiträge zur Lösung hängiger Probleme.

Vom 6. bis 12. September 1972 findet in Basel die 3. Internationale Fachmesse für Oberflächenbehandlung, «Surface 72», statt. «Praxis Technik Industrie» der Augustnummer (Chimia 8/72) wird in der Hauptsache diesem Ereignis gewidmet sein.

Die Swisspack 72

Die am 10. Juni in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel zu Ende gegangene 2. Internationale Verpackungsmesse «Swisspack» durfte sich eines eindeutigen, durchschlagenden Erfolges erfreuen. Die aus 12 Ländern stammenden 270 Aussteller, die mit Erzeugnissen von 130 Lieferwerken gesamthaft eine Nettostandfläche von 12 725 m² belegten, zeigten sich überaus befriedigt über den fachlich qualifizierten Kreis der rund 20 000 Besucher und über den geschäftlichen Verlauf der Messe.

Im Vergleich zur 1. «Swisspack» im Jahre 1970 vergrößerte sich nicht nur die belegte Ausstellungsfläche um rund 18 %, sondern es erfolgte auch eine ausgeprägtere Schwergewichtsbildung im Bereich der Verpackungsmaschinen und der Maschinen zur Herstellung von Verpackungen. Seitens der Besucher wurde das hohe Niveau der Gestaltung und Planung der ausgestellten Verpackungen und die Wirtschaftlichkeit der Maschinen als Anziehungspunkte besonderer Ordnung geschätzt; auf großes Interesse stieß namentlich auch eine aus zehn aufeinander abgestimmten Maschinen verschiedener Herkunft zusammengestellte Verpackungsstraße, an der unter der Leitung einer großen Basler chemischen Fabrik Vitamin-Brausetabletten hergestellt und unter Beobachtung strengster hygienischer Vorschriften in Tuben und Großpackungen abgefüllt wurden.

Wie weit das Verständnis für die Bestrebungen der Verpackungsindustrie für ein umweltfreundliches Verhalten, das mit einer Sonderschau und Hinweisen an zahlreichen Ständen in den Vordergrund gerückt wurde, beim Einkäufer und Besucher geweckt werden konnte, läßt sich nicht leicht ermitteln; es war jedenfalls erheblich.

Beeindruckend wie der Messe-Erfolg war auch der Zustrom zu den vom Schweizerischen Verpackungsinstitut im Rahmen der «Swisspack» durchgeführten Fachtagungen. Sie verzeichneten 282 Fachleute, die größtenteils an beiden Tagen teilnahmen. Elf Referenten aus vier Ländern behandelten Themen der Verpackung aus der Sicht des Marketings, des Designs und der Betriebswirtschaft sowie Trends der Verpackungsmaterialien unter Berücksichtigung

des Umweltschutzes. Anlässlich der Eröffnung der Fachmesse hielt der Präsident der «European Packaging Federation», Dr. Herbert Warnecke, Wien, die vielbeachtete Festansprache unter dem Thema: «Die Verpackung als Prügelnabe unserer Wohlstandsgesellschaft – wo wären wir ohne Verpackung?»

Fachmesse und Fachtagungen vereinten sich zu einer eindrucklichen Demonstration des Willens und der Möglichkeiten einer sinnvollen Nutzung der Verpackung, wobei namentlich auch den Bestrebungen des Umweltschutzes Rechnung zu tragen ist.

Die Fachtagung des Schweizerischen Verpackungsinstitutes

Entsprechend der Zielsetzung einer chemischen Fachzeitschrift geben wir hier die Kurzfassungen der Referate wieder, die sich mit den stofflichen Belangen der Verpackung befassen.

Unruhe bei den Konsumenten – Unsicherheit bei den Fachleuten

Prof. Dr. Viktor Wolf
Unilever Forschungsgesellschaft mbH
Hamburg

Wer den Verpackungsabfall als Umweltproblem sachgerecht diskutieren will, muß sich zuerst die Bedeutung dieses Teilproblems im Verhältnis zu den anderen Umweltproblemen klarmachen. In der Wichtigkeitsskala der Umweltprobleme erscheint erst an 8. Stelle der Feststoffabfall, an 13. Stelle der «Litter» oder Wegwerfmüll. Weniger als 3 % des Feststoffabfalls stammen aus Verpackungen. Der Verpackungsabfall kann somit bei Abwägung der Verhältnismäßigkeit allenfalls als Randproblem des Umweltschutzes bezeichnet werden.

Dennoch ist man in der Öffentlichkeit darüber beunruhigt. Abstrahiert man von Emotionen und unqualifizierten Meinungen, so bleibt als Grund der Unruhe vor allem der

Ärger, den das Nutzlose, Ausgediente, Häßliche im Haushalt, auf Wegen und in der Landschaft hervorruft.

Zu den unqualifizierten Meinungen gehört die Behauptung, Kunststoffe – und insbesondere PVC – könne nicht problemlos und gefahrlos verbrannt werden. Bei geeigneter Technik ist das durchaus möglich. 22 % des Chlorwasserstoffs, der von Müllverbrennungsanlagen emittiert wird, stammen aus PVC-Verpackungsmüll. Darüber soll man nur diskutieren, wenn man gleichzeitig die 78 % HCl einbezieht, die aus Speiseresten, Papier, Straßenkehricht mit Streusalz und aus PVC anderer Herkunft stammen.

Zur Moderierung der Meinungsbildung trug die Verpackungsindustrie bisher wenig bei. Statt dessen schürte sie die Emotionen durch vielfach fadenscheinige Werbeargumente. Die Kunststoffindustrie verhielt sich zunächst unsicher, mundtot. Und sie ist drauf und dran, den ökonomisch und ökologisch fragwürdigen Weg der Entwicklung schnell zerfallbarer oder biologisch abbaubarer Hochpolymeren zu bestreiten. Dies ist ökonomisch fragwürdig, weil etwa 99 % des Mülls Sammelmüll sind, der keine besonderen Zerfalleigenschaften benötigt. Es ist ökologisch fragwürdig, weil der schnell zerfallende Kunststoff möglicherweise eine größere Umweltbelastung – wegen der zwangsläufig vergrößerten funktionellen Unsicherheit vielleicht sogar eine Umweltgefahr – darstellt im Vergleich zu den nur etwa 1 % Wegwerfmüll, der derzeit keine besonderen Zerfalleigenschaften aufweist.

Eine echte technologische Herausforderung an die Verpackungs- und Kunststoffindustrie ist die Entwicklung von Verpackungen, die nach Gebrauch leicht kollabierbar sind.

Kunststoffe

Prof. J. F. Ingen Housz
Vizepräsident der European Packaging Federation
Enschede (Holland)

Der Jahresumsatz der gesamten Verpackungsindustrie in der westlichen Welt beträgt im Mittel ungefähr 2 % des Bruttosozialproduktes, eine Zahl, die wahrscheinlich nicht über 2 1/2 % des Bruttosozialproduktes steigen wird. Die Kunststoffverpackung ihrerseits ist ein Wachstumsgebiet *par excellence*. Im vergangenen Dezennium belief sich die jährliche Zunahme der Kunststoffverpackungen in unserem Raum auf weit mehr als 20 %. Der Kunststoff erfüllt die vielen Anforderungen, die an Verpackungsmaterial gestellt werden, recht gut; zudem ist er sehr preisgünstig.

Es ist anzunehmen, daß die Nachfrage für Kunststoffverpackungen in den kommenden Jahrzehnten noch wächst. Der Engpaß wird dabei das Vorhandensein von Erdöl werden.

Der Frage der Rohstoffbeschaffung steht das Problem der Abfallbeseitigung gegenüber. Gehen wir davon aus, daß die Menschheit einmal so weit zivilisiert sein wird, daß unkontrolliertes Wegwerfen nicht mehr stattfindet, dann bleiben täglich große Mengen Müll zu beseitigen, wovon ein beträchtlicher Teil aus Kunststoffen besteht. Grob geschätzt ist ein Drittel des Mülls in Westeuropa Verpackungsabfall. Der davon stammende Kunststoffbestandteil im Müll wird etwa 1 bis 2 % betragen.

Im allgemeinen stehen drei Methoden der Müllbehandlung zur Verfügung, nämlich: geordnete Deponie, Verbrennen oder Wiederverwertung in irgendeiner Form.

Der Referent ging eingehend auf die verschiedenen Möglichkeiten der Vernichtung, der Deponie und der Wiederverwertung des Mülls ein.

Schließlich behandelt er das Problem der Abbaubarkeit des Abfalls und folgert:

«Abbaubarkeit ist nur sinnvoll in dem Fall, den wir bis jetzt außer acht gelassen haben, nämlich das Hinterlassen

von Abfällen in der Natur. Dies ist mehr ein Ärgernis als eine Gefahr, ein Ärgernis aber, das wir nicht wünschen.

Es wird unter uns immer Bankräuber, Verkehrsverbrecher und auch Naturverbrecher geben. Die letzteren bezeichnen wir jetzt noch quasi humoristisch als ‚Dreckspatzen‘ oder ‚Müllfinken‘, es ist aber höchste Zeit, daß die Zahl solcher Leute durch gesetzliche Maßnahmen eingeschränkt wird. Wieviel Abfall in der Natur hinterlassen wird, jetzt oder in Zukunft, ist unbekannt. Ob das Abbaubarmachen aller Verpackungen effektiver (und billiger) sein wird als das Einstellen einer Einsammelequipe, ist aber fraglich. Viel wäre schon gewonnen, wenn wir alle nicht nur unsere eigenen gebrauchten Verpackungen mit nach Hause nehmen, sondern auch einen Teil des von anderen hinterlassenen Abfalls.»

Beschichtete Papiere

H. Küher, dipl. Chem.
Vizedirektor der Papierfabrik Perlen

Obschon, mit Ausnahme des Energiebedarfs, die schweizerische Papierindustrie bereits heute weitgehend den Voraussetzungen entspricht, die ein maßgebender Mitarbeiter der Unesco (Robin Clarke) den Industrien der Zukunft zuordnet, lebt die schweizerische Papierindustrie nicht sorgenfrei:

1. *Integration*. Die «heile» Welt der inländischen Papierindustrie wurde 1960 mit der europäischen Integration in den Grundfesten erschüttert. Die Bemühungen der Industrie um ein Sonderstatut blieben erfolglos, so daß heute die oft zitierten «Fettpolster» dahingeschmolzen sind, die behördlich verordnete Schlankheitskur absolviert ist und stellenweise einer Blutarmut Platz gemacht hat. – Es bleiben für die Papierindustrie eigentlich nur zwei Möglichkeiten: Entweder sind die markt- und kostenmäßigen Voraussetzungen, sowie die Finanzkraft für Großinvestitionen vorhanden, um weiterhin auf dem angestammten Gebiet der Papierproduktion zu bestehen, oder man erkennt in realistischer Selbstbeurteilung, daß eine oder mehrere der erwähnten Voraussetzungen nicht gegeben sind, und versucht, das Gewicht sukzessive auf andere Erzeugnisse bzw. Dienstleistungen zu verlagern.

2. *Umweltschutz*. In der Papierindustrie liegt der Schwerpunkt des Umweltschutzes weniger im Endprodukt als bei der Fabrikation, indem die anfallenden Abwässer die Vorfluter, insbesondere durch ihren hohen Feststoffgehalt, belasten. – Noch vor wenigen Jahren waren die schweizerischen Papier-, Karton- und Cellulosefabriken als die großen Abwassersünder gekennzeichnet. Heute sind sie zum großen Teil durch beträchtliche geistige und finanzielle Anstrengungen Musterbeispiele geworden. Das Beispiel der Papierfabrik Perlen beweist dies eindrucksvoll. Mit großem Aufwand hat dieses Unternehmen eine mechanisch-chemische Spezialkläranlage gebaut, während die abwasserintensive Sulfat-Zellstoff-Fabrik samt Bleicherei Ende Oktober 1970 stillgelegt wurde. Allein diese Stilllegung bedeutete – kapitalisiert und bezogen auf die Maximalproduktion von 1965 – eine Einbuße von über 30 Millionen Franken. Dazu kamen Aufwendungen von etwa 5 Millionen Franken für die Kläranlage und andere Gewässerschutzmaßnahmen bzw. 500 000 Franken zusätzliche, unproduktive Betriebskosten pro Jahr.

3. *Die Konkurrenz von Papier durch Kunststoffe*. Bei Einsatzgebieten wie Schwergutsäcken, Tragtaschen, Wickelpapieren, Abdeck- und Kondensatorenpapieren hat reiner Kunststoff dem Papier bereits große Marktanteile entrisen. Immerhin sind dabei die Größenordnungen zu berücksichtigen. Die Bundesrepublik Deutschland verbrauchte bei-

spielsweise 1970 8 Millionen Tonnen Papier und 3000 Tonnen Polymermaterial (Prognosen Polymerpapier: 1975 = 40 000 Tonnen, 1980 = 100 000 Tonnen). – Die Kunststoffe bedeuten jedoch für die Papierindustrie nicht nur Konkurrenz; sie haben ihr auch große Impulse gegeben. Seit 1955 finden Kombinationen von Papier mit Kunststoffen, insbesondere in der Verpackungsindustrie, immer größeren Einsatz. Dieser dürfte sich künftig noch vergrößern und sich vor allem auf Kombinationen von Trägermaterialien mit mehreren Kunststoffen konzentrieren. – Hinsichtlich Umweltschutz stellen diese Verbundmaterialien einen Kompromiß dar. An Kunststoffen wird nur das unbedingte Minimum zur Erreichung von Dichtigkeiten und Verschweißbarkeit eingesetzt. Die restlichen Eigenschaften zur Erreichung optimaler Verpackungen bringt das problemlos zu vernichtende Papier.

4. *Folgerungen.* Die Papierindustrie der Schweiz gehört, trotz der geschilderten Schwierigkeiten, auf Grund des Pro-Kopf-Papierverbrauches gegenüber den USA, durch die Steigerungsmöglichkeit der Nutzung einheimischer Wälder sowie der möglichen Exportausweitung im Bedarfsfall, unbestritten zu den Wachstumsindustrien. – Für den künftigen Papierabsatz wird jedoch entscheidend sein, daß die Wettbewerbsfähigkeit der schweizerischen Produzenten weiterhin vergrößert wird, indem vor allem:

- ein gezielter Ausbau der Produktionseinrichtungen unter größtmöglicher Berücksichtigung von Rationalisierungsmaßnahmen erfolgt,
- neben einem vernünftigen Anteil an Massenpapieren vor allem Spezialitäten und Kombinationsmaterialien gefördert werden,
- die große Anpassungsfähigkeit und Beweglichkeit an die Bedürfnisse des Marktes weiterhin eine Steigerung erfährt,
- der Preis des schweizerischen Papierholzes auf ein Niveau gesenkt wird, das den durch den Weltmarkt diktierten Zellstoff- und Papierpreisen gerecht wird.

Glas

Dr. Fritz W. Meyer
Direktor der Vetropack AG, Bülach

Es gibt kaum ein Gebiet, bei dem das Denken in Zusammenhängen eine so große Rolle spielt wie beim Umweltschutz. Bevor man also beginnt, die Vor- und Nachteile irgendeines Materials aufzuzählen, muß der größere Rahmen gesehen werden. Man darf heute kein einzelnes Material isolieren, ohne dabei gleichzeitig auch alle andern im Auge zu behalten. Gerade diese komplizierten Aspekte hat der im In- und Ausland vielbeachtete und anerkannte Bericht der technischen Kommission der «Aktion saubere Schweiz» gewürdigt.

Ich meine, daß alles, was hier und heute seitens der Branchenvertreter vorgetragen wird, in irgendeiner Form im 200seitigen Bericht *Die Abfallproblematik in der Schweiz* behandelt worden ist. Zahlreiche unabhängige Fachleute haben bei diesem Bericht mitgewirkt und verschiedene Dinge ins richtige Licht gestellt.

Zum Packmaterial Glas: Jeder Packstoff, auch Glas, kann in dreifacher Beziehung zu einem Umweltschutzproblem werden: 1. beim Herstellprozeß; 2. wenn eine Packung achtlos weggeworfen wird (*littering*); 3. im Zusammenhang mit der Bewältigung des ansteigenden Volumens der festen Abfallstoffe.

Die Fabrikation von Glasbehältern ist ein relativ umwelt-schutzkonformer Prozeß. Es entstehen keine Abwasserprobleme und keine Probleme der Luftverschmutzung oder der geruchlichen Verpestung der Luft. Unser Material hat den Vorteil, daß es weitgehend aus natürlichen, überall in

größten Mengen vorhandenen Rohstoffen hergestellt wird und daher die Welt-Rohstofflager nicht «ausplündert».

Auch Glas kann weggeworfen werden, sowohl Pfandgläser wie Einweggläser. Das gilt für alle Packmaterialien, aber auch für Zeitungen usw. Es ist ein Problem, das nicht allein durch unsere Industrie gelöst werden kann. Gerade hier müssen alle Verpackungsbranchen, Verteiler und die Industrie allgemein u. a. m. eng zusammenarbeiten, um ein sinnvolles Erziehungsprogramm der breiten Öffentlichkeit zu realisieren. Das Wegwerfen von Verpackungen hat überhaupt nichts mit dem Problem eines Verpackungsstückes zu tun, sondern mit der Kinderstube des einzelnen Menschen!

Jeder Packstoff landet einmal im Müll. In der Schweiz ist heute die allgemein als am besten beurteilte Methode für die Abfallbewältigung die Verbrennung. Solange ein Gemisch von verschiedenen Materialien besteht, kann die Flut der festen Abfallstoffe, technisch gesehen, bewältigt werden. Für Glas bedeutet dies: Falls der Anteil Glas 6 bis 8 % und nicht 30 bis 40 % beträgt, wird eine moderne Verbrennungsanlage mit Glas ohne Schwierigkeiten fertig. Der Anteil Glas wird in den nächsten Jahren nicht stark ansteigen.

Im übrigen gehen die Bemühungen weiter, Glasbehälter leichter zu machen. Alle forschenden Glaspackungsunternehmen sind sich in diesem Punkt einig.

Die Zukunftslösung zur Bewältigung der festen Abfallstoffe ist das Recycling, d. h. die systematische und industrielle Wiedergewinnung von Rohstoffen aus dem Abfall. In Europa sind wir auf diesem Gebiet noch nicht sehr weit, aber in den USA bestehen hoffnungsvolle Ansätze. Ich habe selbst vor einigen Wochen eine Anlage in Franklin (Ohio) gesehen, die den Müll einer Stadt (20 000 Einwohner) nach Glas, Aluminium usw. sortiert. Das so wiedergewonnene Material wird zu Marktpreisen verkauft. In den nächsten zwei Jahren werden in den USA vier bis fünf weitere Recycling-Anlagen erstellt werden. Der wesentliche Beitrag, den die Verpackungsindustrie im System des Recycling leisten kann, ist die Bereitschaft, dauernd Rohstoffe aus Abfall zurückzukaufen und anstelle von neuen Rohmaterialien in ihrem Betrieb einzusetzen. Die schweizerische Glasindustrie schmilzt gegenwärtig 35 bis 40 % Grünglasscherben in einem der größten europäischen Ofen, in St-Prex. 10 % sind Eigenschcerben, 30 % sind Scherben, die wir von 40 Gemeinden im Wallis und von 16 Gemeinden im Kanton Waadt sowie von zahlreichen Weinhändlern zukaufen.

Ich bin überzeugt, daß wir in den nächsten Jahren in der Schweiz große Fortschritte im Gebiet des Rückführens von Rohmaterial machen werden, zumal wir ein rohstoffarmes Land sind. Allerdings müssen alle Packmaterialbranchen beim «Recycling» mitwirken.

Karton und Wellpappe

Dr. O. Model
Direktor der Model AG, Weinfelden

1. Bedeutung von Karton und Wellkarton im Verpackungsmarkt

- Einige möglichst anschauliche relative Werte für die Schweiz (vollständige statistische Dokumentation am Stand der Schweizerischen Papier- und Kartonindustrie)
- etwa 23 kg Wellkartonverbrauch pro Kopf und Jahr
- etwa 16 kg Kartongagenverbrauch pro Kopf und Jahr

39 kg = Karton eines der wichtigsten Verpackungsmaterialien heute

- Gewicht nicht anschaulich genug. Fläche oder Innenraum der Verpackung besser: 23 kg Wellpappe = 40 m² = 30 × 30 × 30 = 60 Schachteln = Turm von 18 m.

- Andere europäische Länder: 15 bis 26 kg im Durchschnitt Wellpappeverbrauch in den USA über 60 kg pro Jahr (fast $3 \times$ Schweiz).
- Andere Verhältnisse: kürzere Distanzen = leichtere Verpackung. Fehlen vieler wichtiger Abnehmerkategorien: dauerhafte Konsumgüter: Kühlschränke, Fernsehapparate, Radios usw. Fazit: USA-Verbrauch wird in heutigen Anwendungsgebieten nicht erreicht. Eventuell neue (Bausektor).

Gründe für die starke Stellung am Verpackungsmarkt: Keine andern Materialien können zum gleichen Preis gleiche Eigenschaften bieten. Einschränkungen: Schrumpffolien *durchsichtig*. Vorteile für Cash and Carry für selbsttragenden und stapelfähigen Inhalt. Feuchtigkeitsbeständigkeit nur mit Mehrkosten.

Basis für Behauptung

- billige Rohmaterialien: Altpapier und Zellstoff;
- fortgeschrittene Technologie: Kartonmaschinen mit über 200 Tonnen Produktion pro 24 Std. (auch in der Schweiz!). Wellkartonmaschinen mit etwa 15 000 m² Produktion pro Std. (= Jahresverbrauch von 375 Personen). Verarbeitungsstraßen mit erstaunlichen Leistungen (inkl. bessere Druckqualität). Leistungen könnten noch wesentlich höher sein bei größeren Auflagen.
- Kreative Verpackungsentwicklung. Arbeitssparend: Schnappverschlüsse, Montagemaschinen, Aufreißverschlüsse. Spezielle Ausrüstungen: rutschfest, fett dicht, feuchtigkeitsunempfindlich.

Äußere Einflüsse: höherer Lebensstandard einer zunehmenden Bevölkerungszahl, neue Bedürfnisse, neue Wohn- und Lebensgewohnheiten, mit gesteigerten Hygieneanforderungen, neue Verteil- und Vertriebsarten im Detailhandel = Selbstbedienung ohne entsprechende Verpackung unmöglich.

2. Blick in die Zukunft

- Tendenz: im allgemeinen gut: Umfassende Studien vorhanden. FAO (Dr. Lanz). Abhängigkeiten: Bevölkerung, Entwicklung Bruttosozialprodukt.
- Rohmaterial Altpapier immer reichlicher vorhanden. Je höher Lebensstandard, um so mehr Papierverbrauch, um so mehr Altpapier. Preistendenz langfristig sinkend = Ausnahme.
- Zellstoff als Zusatz- und Grundrohstoff, andere Entwicklung, da Holzwachstum limitiert, große Reserven, Düngung, Waldwirtschaft: Einkommen der Berglandwirtschaft.
- Weitere Fortschritte der Technologie möglich; nur für größere Auflagen; arbeitsintensive Sonderausführungen und Kleinauflagen werden unerschwinglich.
- Neuentwicklungen hinsichtlich spezifischer Eigenschaften auch für Massenversandpackungen in Sicht: Feuchtigkeitsbeständigkeit, Feuerhemmung, Insektenschutz usw.
- Keine gleichwertigen Substitutionsgüter in Sicht. Japanische Plastic-Wellpappe als Schreckgespenst. Umweltschutzbemühungen fördern Verbrauch von Karton und Wellkarton; im Zeichen des Recycling = Wiederaufarbeitbarkeit der gebrauchten Verpackung – neues Zeichen (3 Pfeile im Kreis), Schachtel nach Gebrauch, Altpapier nach Aufarbeitung wieder Karton.
- Karton und Wellkarton sind also in erweitertem Sinne ebenfalls Zirkulationsverpackung.

3. Karton- und Wellkartonverpackungen und Umweltschutz

- Kartonverpackung ist Umweltschutz! Rückkehr zur Verpackungssteinzeit undenkbar (teure, unzweckmäßige und schadenanfällige Großgebäude vom Hersteller zum

Grossisten, zum Teil Umpacken beim Grossisten, Detailist füllt Ware in ladengerechte Behälter um, nach Verkauf Einpacken in behelfsmäßige Verpackung, allenfalls Abfüllen in mitgebrachte Behältnisse). Hygieneanforderungen absolut nicht erfüllt. Riesiger zusätzlicher Personalbedarf.

- Gebrauchte Karton- und Wellkartonverpackungen sind kein Abfall, sondern zukünftige Rohmaterialien. Verschmutzte Packungen im Kehrrichteimer können mit den heutigen Rückgewinnungsverfahren noch nicht wieder erfaßt werden, sondern dienen dazu, daß Kehrrecht überhaupt verbrannt werden kann. Verfahren in Vorbereitung.
- Rückgewinnung von Altpapier in der Schweiz pro Jahr etwa 300 000 Tonnen Altpapier inkl. Export. Welche Effekte hat dies? a) Entlastung der Kehrrechtverwertung, b) Einsparung Aufwand Kehrrechtverwertung 100 Fr./t = 30 Millionen Franken pro Jahr.
- Vergrößerung Altpapierkreislauf möglich: Neue Verwendungszwecke finden, Aufbereitungsverfahren verbessern, die Beschichtungen und Druckfarbe problemlos entfernen, Erfassung von Altpapier verbessern, Zusammenarbeit mit Kehrrechtverwertung, Aufstellung von Ballenpressen, Aufstellung von Sammelbehältern, Kehrrechtlawine wird bewältigt, Menschheit hat schon größere Probleme gemeistert. Kaffeesatz als Nährboden für Speisepilze, Kunststoffschrott ersetzt Sand in Betonmischung (USA).
- Aktion saubere Schweiz: Bekämpfung der im Freien weggeworfenen Verpackung, Auto-Ochsnerli, Paßstraßenreinigung, Erziehung zum individuellen Umweltschutz unter Mithilfe des Verpackungsmittelherstellers, keine direkte Verantwortung, Verschärfung Bußenpraxis für Umweltverschmutzer.
- Bekämpfung von Luft- und Wasserverschmutzung entscheidender: Reinigung von Zirkulationsflaschen verschmutzt Wasser gegenüber Vernichtungsproblem Einwegflasche. Was kostet mehr?
- Umweltschutz und Wirtschaftswachstum: Umweltschutzbemühungen dämpfen Wachstum einzelner Wirtschaftszweige und fördern andere, darunter die Karton- und Wellkartonindustrie.

Einblicke in die Packstoffe durch Materialprüfung und Forschung

W. R. Thalmann, Dipl. Ing. Chem. ETH
Leiter der Prüf- und Forschungsstelle SVI
an der EMPA St. Gallen

Packstoffe haben je nach ihrer Anwendung eine unterschiedliche Art und Zahl von Stoffleistungen zu erfüllen. Die Packstoffe und die Verpackungen müssen den Inhalt – bei gefährlichen Gütern manchmal auch die Umgebung, die Umwelt – schützen, die erforderlichen Schutzfunktionen leisten.

An wichtigen Stoffleistungen seien besonders genannt:

- Beständigkeitsleistungen
- Durchlässigkeitsleistungen
- Leitfähigkeitsleistungen
- Verarbeitbarkeitsleistungen
- Verwendungsleistungen

Die Verpackung hat das Füllgut beispielsweise gegen

- Schlag, Stoß, Erschütterungen
 - Druckbelastung, wie z. B. beim Stapeln
 - atmosphärische Einflüsse (z. B. Regen, Feuchtigkeit, Temperatur)
 - Fremdstoffe
 - biologische Angriffe
- zu schützen.

Daß man für den Schutz des Inhaltes und in zahlreichen Fällen auch jenen des Menschen vom Packstoff und der Verpackung ganz bestimmte Leistungen verlangen muß und nicht irgendein beliebiges Material zum Verpacken verwenden kann, ist dem Laien oft nicht klar genug. Ihm diese «Transparenz» zu vermitteln, dürfte sinnvoll sein. Verschiedene Kritiken vom Umweltaspekt aus würden dadurch versachlicht werden können. Die Kenntnis der möglichen Leistungen der Packstoffe ist besonders wichtig für den Verpackungsgestalter; er soll eine optimale, dem Zweck angepaßte Wahl aus dem verfügbaren Sortiment treffen.

Kenntnisse, Einblicke dieser Art in die Materialien vermittelt die Materialprüfung und Forschung. Vergleichbare Resultate setzen genaue, genormte Prüfungen voraus. Oft ist es erforderlich, gezielte verfeinerte bzw. neue Prüfverfahren zu entwickeln, um abklären zu können, was ein Packstoff an Leistung bietet bzw. was mit ihm unter bestimmten Bedingungen geschieht. Die materialprüfungstechnische Erfassung, materialwissenschaftliche Untersuchungen geben solche Antworten.

Bekannte, vor allem aber neue Packstoffe geben immer wieder Probleme auf. Umweltprobleme und -forderungen dürften dazu führen, daß man in Zukunft in verstärktem Maße neue Packstoffe entwickeln bzw. in die Betrachtungen einbeziehen bzw. einsetzen muß. Dabei dürfte der hauptsächlichste «Neuland-Bewegungsraum» im Kunststoffsektor liegen bzw. in der Kombination der üblichen, geeigneten Packstoffe mit solchen neuen Materialien. Zur Beantwortung der sich stellenden Fragen wird eine rasche prüftechnische Erfassung aller Packstoffeigenschaften von steigender Bedeutung sein. Ein Packstoff kann – vor allem bei Verpackungen von Lebens- und Arzneimitteln – erst dann durch ein neues Material ersetzt werden, wenn dessen Leistungsdaten, seine Eigenschaften bekannt sind und erwiesen ist, daß es sich eignet. Man darf nicht in unzulässigem Maße auf Kosten der Haltbarkeit des Inhaltes Packstoffumstellungen vornehmen, da dies in manchen Fällen die Gesundheit des Menschen in viel direkterem Maße gefährden könnte als die heutige, zu verbessernde Umweltbelastung, bei der die Verpackungen übrigens nur einen Teilaspekt darstellen. Es wird somit nötig sein, bei neuen Materialien eine sinnvolle Anwendbarkeit und ihre Anwendungsgrenzen zu umschreiben. Die sich daraus ergebende sichere, rationelle, auch umweltgerechte Anwendung und eine Verarbeitung der Packstoffe zu einwandfreien Verpackungen müssen das Leitbild sein. Aus diesem Grund wurden bei Untersuchungen von SVI-EMPA auch entsprechende Optimierungsabklärungen vorgenommen. Solche können im Interesse der Industrie und des Konsumenten liegen.

Die Verpackungen aus Metall

W. Siegenthaler, Prokurist
Gebrüder Hoffmann AG, Thun

In diesem Referat werden die Gebiete von Weißblech sowie Aluminium behandelt. Mit über 12 Millionen Jahrestonnen Weltproduktion ist Weißblech heute der größte Werkstoffgigant auf dem Verpackungssektor. Rund 60 % der Weißblechproduktion werden für die Konservierung von Lebensmitteln verwendet.

Weißblechverbrauch pro Kopf der Bevölkerung für 1969 in kg (zum Teil geschätzt): USA 27,3 kg, Niederlande 20,2 kg, Dänemark 18,5 kg, Großbritannien 17,1 kg, Schweden 9,7 kg, Frankreich 9,1 kg, Italien 7,1 kg, Schweiz 6,3 kg, Österreich 3,1 kg.

Für die Schweiz wird der Anteil der metallischen Packungen am gesamten Produktionswert der Verpackungsmittel heute um die 18 % des Gesamtwertes liegen. Weltweit ge-

sehen, werden etwa 90 % der Weißblecherzeugung von der Verpackungsindustrie aufgenommen. Weißblech hält heute den Hauptanteil auf dem Verpackungsmarkt, wenn man einmal von den «weichen» Verpackungsmaterialien wie Papier, Alu- und Kunststoff-Folien usw. absieht. Die Hauptwettbewerber für Weißblech sind Glas und andere Metalle, z. B. Aluminium und TFS. Normalerweise bringt die Weißblechpackung gegenüber Aluminium einen Preisvorteil von etwa 10 % auf dem Markt.

In einigen begrenzten Marktgebieten werden Aluminiumdosen verwendet. Der größte Beitrag des Aluminiums in der Verpackungsindustrie ist der leicht zu öffnende Aufreißdeckel, der den Verkauf von Bier und alkoholfreien Getränken in Weißblechdosen stark begünstigt hat. Der Zukunft des «Fulopening»-Deckels wird große Bedeutung als Beitrag zur «Convenience» der Weißblech- wie der Alu-Dosen vorausgesagt.

Die Frage des TFS ist eigentlich mehr von unmittelbarem Interesse für den Stahlhersteller, da es sich hier wie beim Weißblech um ein Stahlprodukt handelt. In den USA kommt der Antrieb zur Verwendung dieses Werkstoffes hauptsächlich von den Dosenherstellern.

Technologie im Weißblechsektor. Die Massenerzeugung von Weißblechdosen hat in den letzten Jahren eine derart stürmische Entwicklung genommen, daß sie an dieser Stelle besonders erwähnt werden muß. Moderne Hochleistungs-Dosenrumpfautomaten sind heute in der Lage, stündlich 30 000 Dosenrumpfe zu falzen und zu löten.

Obwohl derartige Bodymaker in ihrer normalen Ausführung bereits Leistungsrekorde erzielen, befassen sich die Techniker schon mit einer Weiterentwicklung, die nach dem sogenannten «hoch²»- oder «hoch³»-Prinzip arbeitet. Damit ist eine gewaltige Leistungserhöhung verbunden, die pro Linie eine Produktion von etwa 72 000 Dosen stündlich ergibt.

Doppelt reduziertes Weißblech ist heute ein gut eingeführtes Handelsprodukt, das sogar so gängig ist, daß man es in Amerika in einer eigenen Norm genormt hat. Zumindest drei verschiedene Sorten sind heute als DR 8, DR 9 und DR 10 im Handel. Durch deren Erscheinen auf dem Markt sind jetzt die zur Verfügung stehenden Tempergrade von 49 auf 80 HR 30 T und die Festigkeiten von 33 auf 70 kp/mm² gestiegen.

Viele Warm- und Kaltwalz-Tandemgerüste sind heute mit weiter verbesserten Kontrollsystemen ausgerüstet, durch die nicht nur die Qualität des Walzprodukts gleichmäßiger geworden ist, sondern auch die Leistung der Walzstraßen erhöht wurde. Eine andere Entwicklung ist die Erweiterung des zur Verfügung stehenden Dickenbereichs der Zinnschichten. Bei den neu erstellten Verzinnungslinien ist es einerseits möglich, eine Zinnaufgabe bis zu 30 g/m² bei wirtschaftlichen Bandgeschwindigkeiten zu erreichen, während andererseits auch sehr dünne Überzüge von z. B. 2,2 g/m² erzeugt werden können.

Die Weißblechfolie ist im Kommen. Die heute üblichen Dicken liegen bei 50 und 25 µ; der Anwendungszweck liegt vorderhand noch außerhalb des Verpackungsgebietes.

Zu erwähnen sind ferner noch die langerwartete abgestreckte Getränkedose sowie der Weißblech-Aufreißdeckel zur Lösung aller Bi-Metall-Probleme.

Metallverpackungen und Umweltschutz. Die schweizerischen Hersteller von metallischen Packungen haben sich bis jetzt nicht wesentlich mit der noch festzulegenden Gewichtung dieses Problems befaßt. In Amerika ist die Alcoa-Gruppe dazu übergegangen, leere Alu-Dosen über viele Sammelstellen wieder einem Prozeß des «Recycling» zuzuführen. Die Weißblechhersteller prägen das Stahlblechverwendungs-Schlagwort «Keep your country clean», weil Stahlblechdosen magnetisch aussortiert werden können

und in der Kehrlichtvernichtung somit keine besonderen Probleme bieten.

Einen erfolgversprechenden Weg, die rostsicher verzinn-ten und daher technisch recht brauchbaren Weißblech-dosen nutzbringend zu verwenden, haben Wissenschaftler des amerikanischen National Accelerator Laboratoriums (Batavia, Illinois, USA) gefunden: Weißblechdosen, zwi-schen zwei Kunststoffafeln gelegt, ergeben ein wabenarti-ges, leichtes und festes Bauelement.

Wir haben somit gesehen, daß die metallischen Packun-gen insgesamt eine hochtechnisierte Verpackungsgruppe sind. Auf dem Foliensektor spielt Aluminium eine bedeu-

tende Rolle und ist insbesondere in der Kombination mit Kunststoffen noch keineswegs am Ende der Entwicklung angelangt. Im Sektor der Hartbehälter ist die Vormacht-stellung der Weißblechdose unbestritten. Sie hat material-wie fertigungstechnisch ein Niveau erreicht, das von keiner anderen Verpackungsgruppe auch nur annähernd erreicht werden kann. Als Vollkonserve spielt die metallische Ver-packung eine Rolle, die als echter Beitrag zur Lösung der zukünftigen Welternährungsprobleme, insbesondere der Entwicklungsländer, leisten kann. In diesem Sinne kann der glänzenden Metalldose eine glänzende Zukunft vorausge-sagt werden.

Sicherheitsaspekte beim Einkauf von Packmitteln

Von H. Schoenmann *

Mit der technischen Entwicklung, die in den Sektoren Herstellung und Vertrieb von pharma-zeutischen Produkten stattgefunden hat, sind auch die Sicherheitsaspekte in den Vorder-grund gerückt und haben entsprechend an Bedeutung gewonnen. Sicherheit ist in allen Stadien der pharmazeutischen Produktion eine unabdingbare Notwendigkeit, und ihre Be-deutung kann kaum überschätzt werden.

Einleitung

Man muß sich vergegenwärtigen, daß der Sicherheit und der Unverwechselbarkeit in allen Stadien größte Beach-tung zu schenken ist, d. h. die Sicherheitsvorkehrungen beginnen in der Forschung und Entwicklung und müssen in der Produktion und Verpackung, während der Lagerung und in den Verteilkanälen, soweit darauf Einfluß genom-men werden kann, fortgeführt werden. In allen Stadien dieser Tätigkeitsgebiete sind jeweils die entsprechenden Dienst- oder Dienstleistungsabteilungen involviert. Jede die-ser Stellen muß für ihren Teil dazu beitragen, daß die im vorhergehenden Bereich erbrachten Sicherheitsfaktoren durch die eigene Tätigkeit nicht gestört werden und daß ihr eigener Dienstleistungsbeitrag mit der entsprechenden Sicherheit ausgestattet ist.

Der Einkauf von Packmitteln ist eines von zahlreichen Gliedern in der Produktionskette für pharmazeutische Spe-zialitäten. Die Einkaufsabteilung ist verantwortlich für die prompte Bereitstellung aller notwendigen Packungsele-mente. Dies bedeutet: das richtige Material zur passenden Zeit, in der benötigten Menge, am richtigen Ort, in geeig-neter Qualität, zu annehmbarem Preis zur Hand zu haben. Diese allgemeine Aufgabenbeschreibung weist bereits auf viele der Faktoren hin, welche die Sicherheit beeinflussen können und auf die ich im einzelnen eingehen werde.

Wenn von Sicherheit im Zusammenhang mit Packmitteln die Rede ist, ergeben sich Ideenassoziationen mit Begrif-fen wie Qualität, Sicherstellung der mengenmäßigen Ver-sorgung, prompte Bereitstellung von Waren, Erzielung vernünftiger Einstandskosten, zuverlässige Beschaffungsquel-len. Alle diese Faktoren müssen beim Einkauf von Pack-mitteln gebührend berücksichtigt werden. Damit die Pak-kungen und deren Einzelteile ihre Funktionen optimal er-füllen können, müssen die Packmittel auf die Anforderun-gen der Produkte und der Produktgruppen ausgerichtet sein.

In einer Firma von der Größenordnung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, umfaßt der Einkauf die Betreu-ung von etwa 10 000 verschiedenen Packungselementen,

die sich durch Material, Größe, Aufmachung und Textauf-druck unterscheiden und einem Verkaufsprogramm von etwa 80 Spezialitäten entsprechen. Mit einem solchen Sorti-ment kann ohne weiteres mit einem Warenhaus in Kon-kurrenz getreten werden.

Die einzelnen Packungselemente bilden, wenn sie richtig aus den 10 000 Artikeln ausgewählt und zusammengesetzt sind, die Packung als ganze Einheit. Die Funktion der Ver-packung besteht im Zusammenhalten des Füllgutes, Schutz desselben gegen schädliche Einflüsse von außen, Erhal-tung der Wirksamkeit sowie in eindeutiger Identifizierung und leicht erkennbarer Bezeichnung des Inhaltes. Wo ein Optimum an Sicherheit für die Packung als Ganzes ver-langt wird, müssen schon die einzelnen Teile mindestens den gleichen Sicherheitsnormen entsprechen.

Für die weiteren Betrachtungen im Rahmen des Themas habe ich folgende Unterteilung vorgenommen:

1. Firmenorganisation
2. Interne Einkaufsorganisation und Personal
3. Packmittel
4. Lieferanten
5. Lagerhaltung

1. Firmenorganisation

Für das einwandfreie Funktionieren des Packmitteleinkaufes ist es von gewisser Bedeutung, wie und wo eine solche Ab-teilung oder Gruppe in die gesamte Betriebsorganisation eingegliedert wird. Dies dürfte weitgehend von der Größe des Unternehmens abhängen. In kleineren bis mittleren Firmen wird diese Aufgabe meist einer Person oder einer kleinen Personengruppe anvertraut, die auch andere Ein-kaufsarbeiten besorgt, wie z. B. Beschaffung von Rohstof-fen, Fertigwaren, Hilfsmaterialien usw. Von mittelgroßen Firmen an aufwärts wird der Packmitteleinkauf meist als selbständige Abteilung oder Gruppe bestehen, die einem größeren Abteilungsverband untergeordnet ist. Die häufigste Form der Eingliederung in größeren Betrieben ist Zuord-nung der Packmittelbeschaffung als Sektor einer zentralen Einkaufsabteilung. Für diese Organisationsform dürften die kaufmännischen Belange in den meisten Fällen im Vorder-grund stehen. Gerade für die Beschaffung von Packmitteln im Pharmabereich ist dies jedoch nicht immer von Vorteil, weil heute bei der stark fortgeschrittenen Mechanisierung

* H. Schoenmann, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, 4002 Basel
Vortrag, gehalten im April 1971 im Rahmen des EFTA-Seminars in
Genf über «Sicherheitsaspekte bei der Verpackung und Kenn-zeichnung von pharmazeutischen Produkten»

Mobiles Temperaturmeß- und -schreibsystem zur Kontrolle tiefgekühlter Nahrungsmittel

Das Bild zeigt ein ortsveränderliches Temperaturmeß- und -schreibsystem, das sicherstellt, daß die Temperatur tiefgekühlter Nahrungsmittel für Frische und Qualität optimal ist. Es dient für präzise Überwachung der Qualität von in offenen Kühltruhen gelagerten Nahrungsmitteln. Man kann damit jederzeit Stichproben ausführen oder laufende Aufzeichnungen während des Tages, während der Nacht oder während des Wochenendes machen. Das System ist auf einem Wagen angeordnet, so daß es sich leicht befördern läßt.

Die Grundlage des Systems bildet das potentiometrische Anzeige- und Schreibwerk *Dynamaster 570* von GEC-Elliott, das ein kontinuierliches Kurvenbild auf Papierstreifen liefert. Die Temperaturen werden durch spiralförmige Widerstandsthermometersonden an langen Kabeln gemessen, die unter die Nahrungsmittel gelegt oder in Geflügel, Töpfe oder andere Behälter eingeführt werden können.

GEC-Elliott Process Instruments Ltd., Century Works, London SE13 7LN



von Verpackungsoperationen die technische Ausstattung, die Qualität und die Sicherheit der Packmittel gegenüber den rein kaufmännischen Überlegungen mindestens Gleichwertigkeit besitzen, wenn nicht sogar den Vorrang einnehmen müssen.

Eine andere Variante besteht darin, den Packmitteleinkauf einer technischen Abteilung zuzuordnen. Diese Form der Organisation ist gerade in Großfirmen weniger häufig anzutreffen; sie hat aber ihre Berechtigung und bedeutende Vorteile aufzuweisen, wie ich aus meiner 25jährigen Einkaufstätigkeit bestätigen kann. In unserer Firma ist der Packmitteleinkauf dem technischen Departement zugeordnet und damit eng mit dem eigentlichen Verpackungsbetrieb verbunden. Durch die enge Verbindung des Einkaufs mit dem Verpackungsbetrieb ergibt sich eine Einheit, in welcher jeder Partner mindestens versucht, die Belange des andern mit zu berücksichtigen. Die Entwicklung und die Abänderung von Packungen und Packungsteilen werden gemeinsam erarbeitet, und im Einkauf werden die besonderen Interessen des Verpackungsbetriebes mit einbezogen. Die langjährigen Erfahrungen zeigen, daß mit dieser Art der organisatorischen Eingliederung die technischen und qualitativen Aspekte im Einkauf bewußt gefördert werden, wobei gleichzeitig auch die angestrebte Sicherheit Berücksichtigung findet.

Ein paar Beispiele mögen zeigen, wie diese auf enge Zusammenarbeit gerichtete Organisationsform prompt wirken kann:

- Eine außergewöhnlich hohe Bruchrate wurde bei einer gewissen Glasgröße während einer gewissen Zeitspanne an den Verpackungslinien beobachtet. Der Lieferant konnte durch die Einkaufsgruppe mobilisiert werden. Durch gemeinsame Untersuchungen und Beratungen konnte gefunden werden, daß Spannungen im Glas die Ursache für die hohe Ausschußquote waren. Die betreffende Partie konnte lokalisiert und eliminiert werden, wobei anschließend Ersatz, teils von unserem, teils vom Lager des Lieferanten, bereitgestellt werden konnte.
- Die Wellpappeinlagen zu Faltschachteln verursachten wiederholt Unterbrüche und Störungen an den Verpackungslinien. Der Hersteller konnte durch den Einkauf prompt gerufen werden. Bis Ersatz in einer leicht geän-

derten Qualität geliefert werden konnte, war es möglich, durch geringfügige Änderungen an der maschinellen Zuführung die Störung zu beheben.

- Da nach unserer Organisationsform der Einkauf ohne weiteres Zutritt zu den Verpackungsbetrieben hat, besteht jederzeit die Möglichkeit, das Verhalten von Packungsteilen und Packungen an den Linien gemeinsam zu beobachten. Änderungen, die der Verbesserung von Maschinengängigkeit und Sicherheit dienen, können so gemeinsam mit den Lieferanten, wenn nötig an den Linien, studiert, entworfen und erprobt werden.

Selbstverständlich sind auch andere Formen der organisatorischen Eingliederung denkbar und kommen tatsächlich vor. Wie immer das Schema aussehen mag, muß als wichtigste Voraussetzung eine gut funktionierende Verbindung zwischen Packmitteleinkauf und den damit zusammenarbeitenden anderen Abteilungen im Interesse der Sicherheit vorhanden sein. Anders ausgedrückt: der Einkauf muß auch die horizontalen Verbindungswege benützen können, um die notwendigen engen Kontakte mit anderen Abteilungen herzustellen, wie Entwicklung, Produktion, Technik, Marketing, Verkauf, um nur die wichtigsten zu nennen. Solche Kontakte, die in beiden Richtungen spielen und offiziell sanktioniert sind, können den reibungslosen Arbeitsablauf für alle betroffenen Stellen bedeutend erleichtern.

2. Interne Einkaufsorganisation und Personal

Es ist aber noch nicht ausreichend, eine firmeninterne organisatorische Eingliederung des Packmitteleinkaufes zu haben, sondern der Einkauf selbst muß zweckmäßig organisiert sein.

Für die nachfolgenden Überlegungen sind Bedingungen zugrunde gelegt, wie sie in einem größeren Betrieb vorkommen. Eine solche Annahme ergibt ein komplexeres Bild, wie die Situation in einer kleineren Firma, wo der Packmitteleinkauf möglicherweise von einer Person nebst anderen Tätigkeiten ausgeübt wird. Von einer gewissen Betriebsgröße an drängt sich die Schaffung einer geeigneten internen Organisation auf, in welcher die Aufgaben und deren Zuteilung möglichst genau umschrieben sind.

Es liegt nicht in meiner Absicht, ein ganz bestimmtes Konzept als richtige Lösung zu empfehlen, sondern einige der denkbaren Varianten aufzuzeigen:

- a) Jedem Einkäufer obliegt die Beschaffung der Packmittel für eine bestimmte Produktreihe, wie z. B. Feinchemikalien, ethische Pharmaspezialitäten, Diätetika, Publikums- oder Markenpräparate usw., je nach gegebenem Fabrikationsprogramm.
- b) Die Aufgaben werden zugeteilt je nach Art der Packmaterialien, d. h.
 - Etiketten, Faltschachteln und andere bedruckte Packungselemente;
 - neutrale Packmittel ohne Aufdruck; wie z. B. Behälter aus Glas und Kunststoff, Verschlüsse, Stopfmaterialeinlagen, übrige Beilagen, usw.;
 - Großbehälter für Chemikalien und Bulk-Lieferungen, Versandpackungen, usw.
- c) Zuteilung der Einkaufsgebiete je nach Stoffklassen, d. h. Packmittel aus Glas; Kunststoffteile; Papier und Karton; Packmittel aus Wellkarton, usw. Eine solche Einteilung nach Grundmaterialien kann allerdings leicht zu Überschneidungen führen, insbesondere wenn das vorhandene Fabrikationsprogramm verschiedenartige Produktreihen umfaßt.

Es ist nicht möglich, eine bestimmte Organisationsform für den Packmitteleinkauf zu empfehlen, ohne die Umgebungsfaktoren zu kennen, wie Größe des Betriebes, Art der Produkte und Einkaufsvolumen. In unserem Unternehmen ist der Packmitteleinkauf aus einer Kombination der oben skizzierten Organisationsformen gebildet:

Die eigentliche Einkaufstätigkeit wird von vier Mitarbeitern ausgeübt, jeder entweder durch Assistenten und/oder Sekretärinnen unterstützt. Die Aufgabengebiete sind wie folgt zugeteilt:

- | | |
|----------|---|
| Person 1 | kauft alle nichtbedruckten Packmittel, wie Behälter, Verschlüsse, Einlagen, Stopfmaterialeinlagen, Ampullen, Packungszubehör usw. |
| Person 2 | ist mit der Beschaffung aller bedruckten Packungselemente für die Pharmaspezialitäten betraut, d. h. Etiketten, Faltschachteln, Dosen, Hülsen, Tuben usw. |
| Person 3 | ist für den Einkauf der Packmittel für Chemikalien und Bulk-Vitamine eingesetzt. Das Sortiment umfaßt: Blechbehälter, Aluminiumflaschen, Trommeln, Fässer, Säcke, Versandboxen usw. |
| Person 4 | ist voll beschäftigt mit der Beschaffung und Betreuung der Packmittel für die Kosmetikpräparate. Das Gebiet umfaßt alle Packungskomponenten, ob bedruckt oder unbedruckt. |

Diese Art der Aufgabenverteilung mag dazu führen, daß der einzelne ein Spezialist in seinem Fachgebiet wird. Einerseits kann dies als Nachteil angesehen werden, aber andererseits tragen diese Spezialkenntnisse dazu bei, daß mit dem Lieferanten kompetente Fachgespräche geführt werden können und seine Aussagen leichter zu überprüfen sind. Um zu verhindern, daß Spezialistentum zur Routine ausartet, kann in der Aufgabenzuteilung eine Rotation vorgesehen werden.

Probleme von allgemeinem Interesse für alle Einkäufer werden in regelmäßig stattfindenden Sitzungen erörtert und diskutiert, so daß jeder einzelne Mitarbeiter mindestens über die wichtigsten Vorfälle und die Grundtendenzen auf dem Verpackungsgebiet orientiert ist.

All das bisher Gesagte tönt nach gut aufgebauter und reibungslos arbeitender Organisation. Der Effekt kann aber nur so gut sein wie das Personal, das hinter dieser Betriebsorganisation steht. Wie heute, so wird es auch in der

Zukunft schwierig sein, geeignete und fähige Fachleute zu finden. Um so mehr freut es mich, feststellen zu können, daß ich mich in meinem Tätigkeitsgebiet auf ein Gros von zuverlässigen Mitarbeitern mit zehn und mehr Dienstjahren stützen kann.

Im Hinblick auf den Aufbau und die Erhaltung von Sicherheitsmaßnahmen ist das Personal sorgfältig auszuwählen, um eine Gruppe von zuverlässigen, vertrauenswürdigen und sorgfältigen Einkäufern zu bilden. Neue Theorien und Techniken sowie die Entwicklung von neuen und verbesserten Packstoffen und Packmitteln bedingen im Einkauf Anpassungsfähigkeit und machen die Weiterbildung zur Notwendigkeit. Es wird diesen Mitarbeitern deshalb auch ermöglicht, in gewissen Zeitabständen Kurse, Vorträge und Seminare zu besuchen. Außerdem wird eine größere Zahl von Fachzeitschriften in Zirkulation gesetzt. Die Prüfung dieser Informationsflut und die Auslese der wenigen sachlich interessanten Artikel bilden ebenfalls einen Beitrag an die Erhöhung der Sicherheit. Die Ausbildung wird vervollständigt durch Besuche bei den Lieferanten, wo deren Fabrikationsmethoden, Qualitätskontrollen und Sicherheitsmaßnahmen an Ort und Stelle kennengelernt und eventuell besprochen werden können.

3. Packmittel

Wie schon erwähnt, müssen, wenn Sicherheit bei der Verpackung und Kennzeichnung von pharmazeutischen Produkten gefordert wird, auch die einzelnen Packungskomponenten mindestens den gleichen Sicherheitsanforderungen entsprechen wie für das Medikament in seiner Verpackung als Ganzes verlangt.

Die pharmazeutische Industrie wird in den seltensten Fällen ihre Packmittel oder Teile davon selber herstellen. Sie ist deshalb auf Zulieferanten angewiesen. Der Einkauf bildet hier somit das Bindeglied zu den Lieferanten und zu den aus diesen Quellen kommenden Produkten. Eine der Hauptaufgaben des Einkaufs besteht deshalb darin, solche Packungselemente zu beschaffen, die hinsichtlich Qualität und Sicherheit dem in unserer Industrie verlangten Standard entsprechen. Das dazu notwendige Qualitäts- und Sicherheitsdenken mußte in vielen Fällen den Lieferanten zuerst angewöhnt werden.

Wenn man sich mit Packmitteln beschäftigt, muß man sich darüber klarwerden, daß es sich hier um Massenprodukte handelt. Damit sie zu einem vernünftigen Preis beschafft werden können, muß der verlangte Qualitäts- und Sicherheitsstandard innerhalb vernünftiger Grenzen bleiben, um eine wirtschaftliche Herstellung zu ermöglichen. Die Kunst des Einkaufens besteht darin, den wirtschaftlichen Vorteil mit einem Optimum an Qualität und Sicherheit zu kombinieren.

Um zu günstigen und sicheren Resultaten zu gelangen, empfiehlt es sich, eindeutige und genau definierte Spezifikationen für jedes Packungsteil zu erstellen. Solche Qualitätsbeschreibungen und / oder Zeichnungen werden zusammen mit der Gruppe «Packmittelentwicklung» und «Eingangskontrolle» erarbeitet. Von einem gewissen Stadium der Entwicklung an sollte vorzugsweise der Lieferant beigezogen werden, um zu vermeiden, daß Spezifikationen entstehen, deren fabrikatorische Realisierung nicht mehr wirtschaftlich wäre.

Jede Gruppe von Packmitteln erhält die ihr angemessene Art der Spezifikationsliste, in der alle benötigten Daten über Maße, Toleranzen, Materialqualitäten, Sicherheitsvorschriften usw. enthalten sind. In den meisten Fällen kann ein Packungselement genau festgelegt werden mit einer Zeichnung, die alle meßbaren Angaben enthält, und mit einem Spezifikationsblatt, das die Materialien und alle übrigen Angaben, wie Verpackung usw., beschreibt.

Wenn ein Packungsteil derart definiert ist, empfiehlt es sich, die Unterlagen dem Lieferanten zuzustellen und sein schriftliches Einverständnis mit der gemeinsam erarbeiteten Spezifikation und Zeichnung einzuholen. Für alle Bestellungen bilden diese Spezifikationsblätter bzw. Zeichnungen, einen integrierenden Bestandteil des Kaufvertrages. Abänderungen der Standardausführung werden nicht toleriert. Sollten ausnahmsweise Abweichungen während der Fabrikation vorkommen, so muß der Lieferant den Käufer konsultieren, um feststellen zu lassen, ob die von der Norm abweichende Partie geliefert werden darf, ohne Störungen hervorzurufen und ohne die Sicherheit zu gefährden.

Ein paar Beispiele seien hier zum besseren Verständnis angeführt:

- Für Glasbehälter sind die Spezifikationen auf einer Zeichnung festgehalten, die auch vom Lieferanten anerkannt ist. Zusätzlich ist es aber von großer Wichtigkeit, daß nicht nur das Glasgewicht innerhalb der vorgeschriebenen Grenzen bleibt, sondern aus Sicherheitsgründen und zur Vermeidung von Bruch muß die Wandstärke über die ganze Oberfläche möglichst gleichmäßig sein. Das gleiche gilt auch für Kunststoffbehälter, wo unregelmäßige Wanddicken zu erhöhter Wasserdampfpermeation führen können.
- Für Folien, die zum Einsiegeln von Tabletten und Dragées in Streifen von bestimmter Länge benützt werden, bestehen gemeinsam akzeptierte Spezifikationen bezüglich Materialqualitäten und Verbunde. Die Erstellung von Zeichnungen wäre hier nutzlos, da die Sicherheit in der Produktion hauptsächlich von der Materialqualität, von der gleichbleibenden Zusammensetzung und vom aufgedruckten Text abhängig ist.
- Unsere Produktionsstätte in Basel bedient eine größere Anzahl von Ländern mit pharmazeutischen Präparaten. Durch die Verschiedenartigkeit der Empfangsländer sind wir gezwungen, Drucksachen in verschiedenen Aufmachungen am Lager zu halten, wobei sich diese bedruckten Packmittel durch Texte, Sprachen und allgemeine Darstellung unterscheiden können. Obwohl wir größtes Interesse daran haben, die Anzahl von verschiedenen Auflagen für das gleiche Produkt möglichst gering zu halten, geht der Trend zu unserem Bedauern nicht immer in diese Richtung. Die Bemühungen zur internationalen Standardisierung von Packungstexten sind leider kaum von Erfolg begleitet. Somit bleiben die nationalen Vorschriften unverändert in Kraft oder werden noch ausgedehnt und kompliziert. Diese Entwicklung trägt nicht dazu bei, den Einkauf, hauptsächlich von bedruckten Packmitteln, zu erleichtern. Die Zahl von verschiedenartigen Auflagen, die sich durch Text, Formel, Registrierungsnummer, Preise oder andere behördliche Vorschriften leider unterscheiden müssen, ist immer noch zu groß.
- Gerade für diese bedruckten Packungselemente, wie Etiketten, Faltschachteln und Prospekte, ist die saubere getrennte Aufbewahrung von vitaler Bedeutung. Der Einkauf muß auch hier dazu beitragen, daß der Sicherheit ausreichend Genüge getan wird. Die folgenden Maßnahmen sind Sicherheitsvorkehrungen zur Unterscheidung und Separierung:
 - a) Jede Drucksache besitzt eine eigene, nur ihr zugeordnete Auflagennummer.
 - b) Für eine beschränkte Anzahl von Unterscheidungsmerkmalen werden von Auge abzulesende Randmarken aufgedruckt.
 - c) Für die elektronisch abzulesende Markierung werden Code-Balken eines bestimmten Systems mitgedruckt.

Letztere Sicherheitsmaßnahme ist während der vergangenen Jahre für alle Faltschachteln eingeführt worden und soll in Zukunft auch auf Etiketten und Prospekte ausgedehnt werden. Diese Code-Markierung für elektronische Ablesung muß innerhalb genau festgelegter Limiten auf den Drucksachen angebracht sein. Um die Toleranzen auf ein Minimum zu beschränken, mußten hierfür Zeichnungen angefertigt und Kontroll-Lehren zur Verfügung gestellt werden.

- Unsere Lieferanten besitzen verpflichtende Vorschriften, wonach auf dem gleichen Bogen keine Packungselemente kombiniert gedruckt werden dürfen für Produkte mit verschiedenen Dosierungen. Im Interesse der Sicherheit werden sogar für Spezialitäten, die in abweichenden Dosierungen im Handel sind, die Druckaufträge an verschiedene Lieferanten gegeben.
- Die den Packungen beizulegenden Prospekte werden individuell gedruckt, d. h. auf einer Bogeneinteilung befinden sich nur Prospekte für eine Spezialität. Außerdem wird eine strenge Kontrolle verlangt, um sicherzustellen, daß die Bogen auf beiden Seiten bedruckt sind.

4. Lieferanten

Auch wenn die auf dem Sektor der pharmazeutischen Fabrikation eingeführten Sicherheitsmaßnahmen, die auch die Beschaffung von Packmitteln abdecken, ein relativ engmaschiges Netz bilden, so liegt uns doch sehr viel daran, den Faktor Sicherheit auch auf unsere Lieferanten auszuweiten. Demzufolge können die Hersteller von Packmitteln nicht nur nach rein kommerziellen Gesichtspunkten ausgesucht werden; für die Auswahlkriterien sind Qualitäts- und Sicherheitsstandard ebenso maßgebend. Von den für die pharmazeutische Industrie arbeitenden Packmittellieferanten müssen Zuverlässigkeit, Qualitätsbewußtsein und die Bereitschaft für Sicherheitsmaßnahmen erwartet werden. Viele unserer Lieferanten entsprachen diesen Idealanforderungen noch nicht im Zeitpunkt der Aufnahme von Geschäftsbeziehungen; wobei der Vollständigkeit halber angeführt werden muß, daß solche Sicherheitsvorkehrungen erst in den letzten Jahren entwickelt bzw. verschärft worden sind. Es war und ist deshalb nötig, die Lieferanten Schritt für Schritt mit den Maßnahmen zur Erzielung höherer Sicherheit vertraut zu machen.

Ich habe bereits erwähnt, daß die Spezifikationen und Zeichnungen für Packmittel bis zu einem gewissen Grad gemeinsam mit den diesbezüglichen Lieferanten ausgearbeitet und nach Genehmigung als Fabrikations- und Kontrollunterlagen ausgetauscht werden. Dies setzt voraus, daß der Lieferant unter Bedingungen produzieren kann, die ihm erlauben, unsere Forderungen bezüglich Qualität und Sicherheit zu erfüllen. Es ist deshalb nötig, sich davon zu überzeugen, ob ein möglicher Lieferant in der Lage ist, Packungsteile nach unseren Vorschriften, innerhalb der geforderten Toleranzen, zu produzieren, und ob die dazu erforderlichen Fabrikations- und Kontrolleinrichtungen vorhanden sind und auch tatsächlich benützt werden. Sehr empfehlenswert sind gelegentliche, kurzfristig avisierte oder Überraschungsbesuche bei den etablierten Lieferanten, um so Einsicht zu nehmen in die Fabrikationsweise, die laufende Produktionskontrolle und die Endprüfung.

Alle diese Sicherheitsmaßnahmen werden in Zusammenarbeit mit den Gruppen Packungsentwicklung und Eingangskontrolle angeordnet. Eine derart enge Kooperation zwischen Einkauf, Entwicklung und Kontrolle liegt im Interesse aller beteiligten Stellen.

Wenn für die Herstellung eines bestimmten Packungsteiles ein neuer Lieferant beigezogen wird, ist es nicht nur von Wichtigkeit, daß er die für den betreffenden Artikel ge-

forderten Qualitätsvorschriften und Sicherheiten einhalten kann, sondern daß auch die vereinbarten Fristen nicht überschritten werden. Prompte und zuverlässige Lieferanten sind in dieser Hinsicht ebenso sehr von tragender Bedeutung für die Sicherheit der Produktion im Pharma-Betrieb.

Die von den Lieferanten angewandten Kontrollmethoden zur Vermeidung von Schäden, Ausschuß, Fehlern und Untermischungen sollen vorzugsweise schriftlich niedergelegt und bei der Gruppe Eingangskontrolle abgelegt werden. Wo solche Kontrollmethoden des Lieferanten als unzureichend angesehen werden, müssen die Verbesserungen mit der Qualitätskontrolle und dem Lieferanten besprochen werden. Es ist bei uns üblich, die Lieferanten ebenfalls schriftlich darüber zu informieren, nach welchen Kriterien und Methoden die Eingangskontrolle von Packmitteln ausgeübt wird. Damit werden die Hersteller in die Lage versetzt, ihre Endkontrollen in gleicher Weise aufzubauen.

5. Lagerhaltung

Die räumlichen und einrichtungsmäßigen Lagermöglichkeiten für Packmittel sind ebenfalls in die Überlegungen bezüglich Sicherheit innerhalb der pharmazeutischen Industrie mit einzubeziehen. In vielen Fällen und hauptsächlich dort, wo bedeutende Anteile in den Export gehen, sind die abgelieferten Packmittel nicht für den sofortigen Gebrauch bestimmt, sondern werden eingelagert. Erst wenn die nach Prüfplan vorgesehenen Eingangskontrollen durchgeführt sind und das Ergebnis positiv ausgefallen ist, können die betreffenden Partien freigegeben werden. Alle Eingänge von Packmitteln werden mit Zetteln markiert, wobei

deren Farbe anzeigt, ob die Ware noch in Prüfung, freigegeben oder zurückgewiesen ist.

Das Packmittellager und dessen Einrichtung sollen so konzipiert sein, daß Fehler bei der Einlagerung und bei der Entnahme und damit Untermischungen vermieden werden. Dieser Umstand ist von besonderer Wichtigkeit für alle bedruckten Packmittel, wie Etiketten, Faltschachteln, Prospekte usw., die je nach Aufdruck bezüglich Produkt, Dosierung und Sprache streng getrennt zu halten sind.

Schlußbemerkungen und Zusammenfassung

Mit obigen Ausführungen habe ich in gedrängter Form versucht, die wichtigsten Aspekte der Sicherheit beim Einkauf von Packmitteln aufzuzeigen. Für die pharmazeutische Industrie ist der Faktor Sicherheit in allen Bereichen eine zwingende und lebenswichtige Notwendigkeit, der sich viele andere Erwägungen unterordnen müssen. Der Einkauf von Packmitteln ist derjenige Teil im gesamten Arbeitsablauf, mit welchem unseren Produktionslinien Material zugeführt wird, das außerhalb unserer direkten Einflußnahme und Kontrolle hergestellt ist. Dies bedeutet mit anderen Worten, daß der Einkauf nicht ausschließlich eine kaufmännische Tätigkeit ausübt, sondern sich mit Fragen der technischen Qualität und Sicherheit auseinandersetzen muß. Natürlich kann auch in diesem Tätigkeitsgebiet, wie in den anderen Sektoren der Produktion, keine hundertprozentige Sicherheit erreicht werden, um so mehr, als es sich bei den Packmitteln um Massenprodukte handelt. Aber es ist eine unserer vornehmen Hauptaufgaben, auch im Einkauf die vollkommene Sicherheit anzustreben, im Interesse der Produkte und der Kundschaft.

Verpackung und Umweltschutz *

Von F. Kutter **

Um 1965 herum erschien es vorteilhaft, eine Ware in einer «Wegwerfpackung» anbieten zu können. Am 9. Juni 1966 wies ich in der *Neuen Zürcher Zeitung* auf das Anwachsen des Mülls hin, wenn die Getränkebranche auf Einwegflaschen umstellen würde. Zur gleichen Zeit gelang es, Flaschen aus reinem PVC, also ohne die unerwünschten Weichmacher, zu blasen. Dieser Kunststoff hat gegenüber dem Polyäthylen den Vorteil, daß der Gasaustausch Kohlensäure/Sauerstoff und die Aromadurchlässigkeit wesentlich geringer sind als beim Kunststoff Polyäthylen. Der Nachteil von PVC liegt jedoch darin, daß beim Verbrennen der Flasche zu 55 Prozent des Gewichtes Salzsäure entsteht, die in die Atmosphäre entweicht. Die Umstellung der bisher üblichen Zirkulationsflaschen auf Einwegflaschen, bei einem jährlichen Bedarf von heute über 2 Milliarden Flaschen, wäre sicherlich ein Problem geworden.

Giftstoffe, die der Menschheit gefährlich werden könnten

Schon in den sechziger Jahren erkannte man die Notwendigkeit des Gewässerschutzes und baute Abwasserreinigungsanlagen. Um 1968 begann man von Umweltschutz zu reden und erklärte das Jahr 1970 zum Naturschutzjahr. Die Abgabe der Automobilmotoren enthalten für den Menschen Giftstoffe, die zu beachten sind. Seitdem man noch fest-

gestellt hat, daß Schädlingsbekämpfungsmittel im Fleisch von Tieren, die wir zu unserer Nahrung benötigen, gespeichert werden, erkannte man mit aller Deutlichkeit, daß Giftstoffe nicht in beliebiger Menge in der Natur deponiert werden können. Noch vor wenigen Jahren glaubte kein Mensch, daß das immens große Meer oder die die Erde umgebende Atmosphäre überhaupt mit einer Menge von Giftstoffen belastet werden könnten, die der Menschheit gefährlich werden. Daß die Dosis eine Substanz zum Gift für den Menschen macht, wußten schon die griechischen Ärzte, welche Jahrhunderte vor Christus lebten. Qualität und Quantität sind nicht nur bei der Aufnahme von Nahrungs- und Genußmitteln zu beachten, sondern auch bei den durch Wissenschaft und Technik entdeckten Umwandlungsprodukten und schließlich sogar beim Müll.

Das ökologische Gleichgewicht zwischen Mensch und Natur

Wenn später eine Geschichte über die Entwicklung der Verpackungsindustrie geschrieben werden sollte, dann ist das abgelaufene Dezennium recht bedeutungsvoll. Haben die entwickelten Verpackungsmaschinen die Selbstbedienungsläden ermöglicht, oder waren es die Selbstbedienungsläden, welche die Vorverpackung forderten? In beiden Aussagen liegt ein bestimmtes Maß von Wahrheit. Genauso ist es, wenn man die Verpackung mit dem Umweltschutz in Beziehung bringt.

Die Propaganda mit der «Wegwerfpackung» hat wesentlich dazu beigetragen, daß man auf die zahlreichen wilden Müllablagerungsplätze aufmerksam wurde und das Müll-

* Mit der freundlichen Genehmigung von Autor und Verlag des *Schweizer Verpackungskatalogs*, Max Binkert & Co, 4335 Laufenburg.

** Dr. Fritz Kutter, Ingenieurbüro, Mythenquai 22, 8002 Zürich.

problem in die allgemeinen Umweltschutzprobleme einordnete. Die sichtbaren Abfälle verschandeln nicht nur die Natur, sondern sie können auch durch ihre Umwandlungsprodukte zu einer Geruchsbelästigung und sogar zu einer Grundwassergefährdung führen.

Was den Umweltschutz heute jedoch in erster Linie beschäftigt, ist die «Bevölkerungsexplosion», welche das ökologische Gleichgewicht zwischen Mensch und Natur erheblich zu stören scheint. Dann geht es vor allem darum, die Produktion von Giftstoffen zu vermindern und vorhandene Gifte unschädlich zu machen.

Die Bekämpfung des Lärms gehört zu den weiteren Maßnahmen des Umweltschutzes. Schließlich geht es um die Erhaltung des Gleichgewichts in der Natur, und unter diesem Aspekt erhält auch die Abfallbeseitigung eine nicht zu vernachlässigende Bedeutung. Die Reklame für das Wegwerfen rief nach der Gegenforderung. Unbestritten ist die jährliche Zunahme an Müll, und täglich offensichtlich wird die Müllzunahme in den durch leere Packungen rasch voll werdenden Mülleimern. Überspitzte Formulierungen muß man im Zeitalter einer überbordenden Reklame hinnehmen. Die Wahrheit dürfte im Spannungsfeld zwischen den extremen Aussagen liegen.

Verpackung von Lebensmitteln und Getränken

Getränke und schüttbare Güter bedürfen einer Verpackung genauso wie zerbrechliche Gegenstände für den Transport. Es muß jedoch die Glasflasche als Verpackung für den Versand nochmals verpackt werden. Im weiteren hat man festgestellt, daß gewisse Lebens- und Genußmittel ihr volles Aroma nur in einer hermetisch verschlossenen Verpackung behalten. Mit der Vakuumverpackung gelang zudem eine Haltbarkeitssteigerung.

Tabelle 1. Klassierung der Verpackungen auf Grund des Materialaspektes

1. Cellulose (Holz, Holzwolle, Karton, Papier)
2. Natürliches Textilmaterial (Jute, Hanf, Baumwolle)
3. Glas, Porzellan, Keramik
4. Metalle (Büchsen, Tuben, Folien)
5. Chlor- und schwefelfreie Kunststoffe
6. Chlor- und schwefelhaltige Kunststoffe
7. Materialkombinationen

Alle möglichen Materialien werden in der Verpackungsindustrie eingesetzt. Tabelle 1 gibt einen Überblick vom Standort desjenigen, der sich mit der Abfallbeseitigung befassen muß. In der Schweiz dürfte wegen des Landmangels in besiedelten Gebieten eine geordnete Deponie kaum in Frage kommen. Die Zahl der Kompostierwerke, in denen eine beschleunigte Verrottung des Mülls vorgenommen wird, dürfte kaum erhöht werden, da man mit dem Absatz des produzierten Komposts in der Landwirtschaft und im Gartenbau bereits auf Schwierigkeiten stößt.

So bleibt praktisch nur die Verbrennung der Abfallstoffe übrig. Dabei müssen Kehrlichtverbrennungsanstalten so groß gebaut werden, daß es sich lohnt, die bei der Verbrennung entstehende Wärme in Kraft umzuformen. Für Kehrlichtverbrennungsanstalten, die nicht nur Haushaltsmüll, sondern auch Altöle, Metzgereiabfälle, Abwasserschlämme, unbrauchbar gewordene Haushaltgegenstände zu übernehmen haben, ist alles Unverbrennbare Ballaststoff, welcher in Form von Schlacke abgeführt und deponiert werden muß.

In Tabelle 2 ist der durchschnittliche jährliche Verbrauch an Lebensmitteln und Getränken pro Kopf der Bevölkerung aufgeführt und angegeben, wieviel Abfallstoffe daraus entstehen und welchen Anteil die Verpackungsmaterialien

Tabelle 2. Verpackungen im Müll der Schweiz pro Kopf der Bevölkerung und pro Jahr in kg

	1960	1965	1970
Papier	39	45	50
Kunststoffe	2	4,5	7
Metalle	3	3,5	7
Glas	10	12	16
Total	54	65	80
Relative Werte	(100)	(120)	(148)
Bevölkerung in Millionen	5,36	5,95	6,30

ausmachen. Zu beachten ist die Feststellung, daß 9 kg Verpackungsmaterial für 100 kg Lebensmittel gebraucht werden, während bei den Getränken das Verpackungsmaterial nur die Hälfte von dem der Lebensmittel ausmacht.

In der Getränkebranche weiß man dagegen, daß das Flaschengewicht pro hl Getränk etwa 80 kg bei Verwendung großer Flaschen und eher über 100 kg bei Verwendung kleiner Flaschen ausmacht. Wenn aber von seiten der Getränke nur 5 kg Flaschen in den Müll wandern, dann ist das einfach die Bestätigung dafür, daß die Zirkulationsflasche vorherrschend ist. Wer sich mit dem Problem der Verpackung im Müll befaßt, versteht, weshalb eine Differenzierung zwischen der Verpackung der Lebensmittel einerseits und der der Getränke andererseits gemacht wird.

Der Verpackungsanfall bei Lebensmitteln und Getränken

Der Konsum an Lebensmitteln und Getränken in der Familie wird kaum wesentlich steigen. Der Verpackungsanfall bei den Lebensmitteln mit heute 35 kg kann sich vielleicht noch auf 40 kg erhöhen. Dies vor allem dann, wenn die Einerportionenverpackungen weiter zunehmen. Zum Einpacken von 100 oder 400 g Aufschnitt benötigt man dieselbe Menge Papier.

Bei den Getränken liegen die Verhältnisse wesentlich anders. Heute wandern in erster Linie Spirituosen- und Weinflaschen in den Müll. Daneben gibt es Einwegflaschen aus Glas und PVC für Bier und Mineralwasser, ferner auch noch Metall Dosen. Würden nun plötzlich alle Getränke in Einwegpackungen, z. B. in Einwegglasflaschen angeboten, dann wäre es sehr wohl denkbar, daß der Verpackungsanteil, der heute für die Getränke gesamthaft mit 9 kg ausgewiesen ist, auf das Vier- bis Fünffache ansteigen könnte. Bei der Milch dürfte sich das Verhältnis von Papier zu Kunststoff immer mehr zugunsten des letzteren verschieben. Bei den übrigen Haushaltsbedarfsartikeln wird man mit einem gewissen Anstieg der Verpackungsmaterialien rechnen müssen. In Tabelle 3 sind die geschilderten Verhältnisse zahlenmäßig zum Ausdruck gebracht.

Kostenrelation zwischen Verpackung und Produkt

Der steigende Anfall an Verpackungsmaterialien im Müll wird deshalb von der Bevölkerung diskutiert, weil eine Umstellung der Zirkulationsflaschen in Einwegflaschen nicht notwendig ist. Als Material für Getränke-Einwegbehälter kommen in erster Linie Glas, Metall und PVC in Frage, und alle diese Materialien sind bei der Abfallbeseitigung unerwünscht. Es gibt aber auch noch den Aspekt der Kosten. Zur Weihnachtszeit wurden Geschenkpäckchen von zwei Litern Bier zusätzlich mit zwei Trinkgläsern mit dem Firmasignet (also zwei Reklameträger) zum Preise von Fr. 17.– angeboten. Die gleiche Menge Bier könnte exkl. Sondersteuer zu 10 Prozent des genannten Verkaufspreises abgegeben werden. 90 Prozent sind Verpackungsmaterial und Dienstleistung. Hier handelt es sich um eine Entglei-

Tabelle 3. Jährlicher Verbrauch an Lebensmitteln, Getränken und Haushaltartikeln pro Kopf der Bevölkerung in der Schweiz (1970), mit Angabe der dazugehörigen Verpackungen: Papier, Kunststoffe, Metalle und Glas (einschließlich Keramik); alle Werte in kg

	Verbrauch	Produkt- abfall	Verpackungsmaterial				Total
			Papier	Kunst- stoffe	Metalle	Glas	
1. Butter, Fett, Käse	25	—	2	0,25	1	—	3,25
2. Fleisch, Wurstwaren, Fisch	75	4	3	0,75	0,5	—	4,25
3. Brot, Kleingebäck	130	—	6	0,25	—	—	6,25
4. Spezereiwaren	60	—	4	1,25	0,25	0,25	8,5
5. Kartoffeln, Gemüse	115	21	9	0,50	2	3	11,75
6. Obst	95	15	8	1	2,25	0,25	11,5
Lebensmittel	500	40	32	4	6	3,5	45,5
7. Milch, Joghurt	140	—	3	0,75	—	0,75	4,5
8. Getränke	210	—	—	0,25	0,25	8,75	9,25
Getränke	350	—	3	1	0,25	9,5	13,75
9. Reinigungsmittel, Kosmetik	25	—	3	1	0,75	2	6,75
10. Diverses	25	10	12	1	—	1	14
Haushalt	50	10	15	2	0,75	3	20,75
Total	900	50	50	7	7	16	80

sung. Nicht so kraß wären die Verhältnisse, wenn selbst Bier in Einwegbehältnissen abgegeben würde. Aber auch dann würden die Kosten für die Verpackung 2- bis 3mal so hoch sein wie die Kosten für die Rohmaterialien zur Bierherstellung.

Beim Mineralwasser wären die Verhältnisse noch ungünstiger. Beim Wein und bei den Spirituosen sind die Produktkosten und bei den letzteren die Besteuerung derart hoch, daß die Relation der Verpackungskosten zum Marktpreis immer noch in einem tragbaren Verhältnis steht. Die weggeworfenen Flaschen belasten aber trotzdem Müllabfuhr und Müllvernichtung.

Daß gerade Getränkebehältnisse gerne an Rastplätzen zurückgelassen werden, sei nur nebenbei erwähnt. Ebenso notwendig sei darauf hingewiesen, daß die Reinigungs-

kosten von Zirkulationsflaschen in modernen Abfüllanlagen unter 5 Prozent der gesamten Abfüllkosten liegen. Nicht die Reinigung ist teuer, sondern das gesamte «Handling».

Schlußfolgerung

Es wäre nun falsch, lediglich die Getränkebranche mit den Glashütten zum Sündenbock des Abfallbeseitigungsproblems stempeln zu wollen. Auch bei den übrigen Lebensmitteln, Toiletten- und Bedarfsgegenständen begegnet man Verpackungen, die nicht weniger kraß sind als die als nicht nachahmenswertes Beispiel angeprangerte Geschenkpakung. Entgleisungen bedürfen einer entsprechenden Brandmarkung. Die Realität liegt dazwischen. Die sich ergebenden Probleme können technisch einwandfrei gelöst werden.

Weiterhin günstige Prognose für Aerosoldosenumsätze

Seit acht Jahren sammelt die Risdon Manufacturing Co., Aerosol Division, Naugatuck (Connecticut), die Angaben über die Produktion und den Verbrauch von Sprühdosen bei ihren Lizenznehmern in Europa, Südamerika, Australien und Japan und veröffentlicht darüber einen Bericht.

Aus dem soeben erschienenen letzten seien nachfolgende Angaben mitgeteilt:

Die Gesamtproduktion an Aerosoldosen in der westlichen Welt hat sich 1970 auf nahezu 4,5 Milliarden Einheiten belaufen. Davon entfielen fast zwei Drittel oder 60 % auf das Gebiet der Vereinigten Staaten. Europa war daran mit 30 %, Japan mit 4,4 %, Kanada mit 2,2 %, Südamerika 1,8 % und Australien mit dem gleichen Satz beteiligt.

Noch immer an erster Stelle stehen Haarpflegemittel in Sprühdosen, ausgenommen in Südamerika, wo die größten Umsätze auf Insektenbekämpfungsmittel entfallen. Nach den Vereinigten Staaten ist die Bundesrepublik Deutschland mit über 400 Millionen Aerosoleinheiten im Jahr der größte Erzeuger der Welt. Allerdings stehen die USA hinsichtlich der Umsatzzunahme hinter fast allen anderen Ländern der freien Welt zurück.

Vergleicht man die Produktion von 1969 und 1970, dann ist bei den Lizenznehmern der Gesellschaft eine Umsatz-

zunahme um insgesamt 16 % eingetreten, so daß für 1970 1 405 302 000 Einheiten ausgewiesen werden konnten. Darin ist die italienische Produktion jedoch nicht inbegriffen, weil die Hersteller für 1969 keine Angaben geliefert hatten. Man schätzt indessen die Produktion in Italien für 1970 auf 162 Millionen Einheiten.

In den Vereinigten Staaten erreichte sie im gleichen Jahr 2622 Millionen Einheiten, um 6,5 % mehr als 1969. Für Kanada wurden 1970 rund 96,5 Millionen Einheiten oder um 18,5 % mehr als 1969 ausgewiesen.

Die Produktion Europas für 1970 – Frankreich, Bundesrepublik Deutschland, Italien und Großbritannien – hat sich auf 1267 Millionen Einheiten belaufen. In Japan erreichte sie 194 330 000 Einheiten, in Südamerika (Brasilien und Argentinien) war sie 79 Millionen Einheiten, in Australien knapp 72 Millionen Einheiten. Von den sechs an der Erhebung beteiligten Lizenznehmern hatten die Länder Südamerikas mit großem Abstand die stärkste Zunahme zu verzeichnen: In Argentinien erhöhte sich die Produktion an Aerosoldosen von 30 Millionen Einheiten im Jahre 1969 auf 43 Millionen im Jahre 1970 oder um 43 %. In Brasilien stieg sie von 28 Millionen Einheiten im Jahre 1969 auf 36 Millionen Einheiten im Jahre 1970 oder um 27 %.

An dritter Stelle folgt Großbritannien. Dort hat sich die Produktion des Jahres 1969 auf 253 Millionen Einheiten belaufen, die von 1970 auf 304 Millionen, was einer Zunahme von 21 % entspricht.

Für die Bundesrepublik Deutschland wurden im Jahre 1969 rund 338 Millionen Einheiten ermittelt, 1970 waren es 401 Millionen oder um 18,6 % mehr.

In Australien wurde für 1969 eine Produktion von 66 Millionen Einheiten ermittelt, für 1970 von knapp 72 Millionen, also um 9 % mehr. Der japanische Lizenznehmer meldete die geringste Zunahmerate von nur 5 %. Für 1970 hat er 194 330 000 Einheiten angegeben, um nur 9,33 Millionen mehr als 1969.

Wie bereits erwähnt, nehmen Haarpflegemittel in Sprühdosen die erste Stelle in aller Welt ein, ausgenommen in Südamerika. Auf sie entfallen in der Bundesrepublik 40 %, in Australien 32 %, ebenso in Großbritannien und Italien und 26,7 % in Japan.

Auch in Ländern, in denen Haarsprays nicht an erster Stelle der Umsätze stehen, sind sie von Bedeutung. So ent-

fallen 15,8 % der Produktion auf sie in Argentinien und 7,8 % in Brasilien.

Beinahe die Hälfte aller Umsätze beanspruchen Insektenbekämpfungsmittel in Brasilien, 27,7 % in Italien und 24 % in Japan. Für Argentinien wurden 23 %, für Australien 20 %, für Großbritannien fast 8 % und für die Bundesrepublik Deutschland etwas mehr als 3 % ermittelt.

Die Produktion an Reinigungsmitteln in Sprühdosen bewegte sich von einem niedrigsten Anteil von 0,7 % in Brasilien bis zu einem höchsten Anteil von 8,2 % in Großbritannien. Luftverbesserungsmittel standen in Japan mit 1,1 % an unterster Stelle und mit 10,1 % in Brasilien an höchster.

In allen Ländern, ausgenommen Italien, gehören Mittel gegen Körpergeruch und Heilmittel in Sprühdosen zu den beliebtesten.

Nach dem Bericht ist die Bundesrepublik Deutschland das einzige Land, wo Kölnischwasser, Parfums und Rasiercrèmes nicht erwähnt worden sind. Bi

Probleme der Verpackung

Wir orientieren im folgenden über Institutionen, die sich mit Problemen der Verpackung befassen.

Vereinigung Schweizerisches Verpackungsinstitut

Zweck der Vereinigung

Die Vereinigung stellt den Zusammenschluß der Schweizerischen Verpackungsindustrie-Hersteller von Packmitteln, Packungen und Verpackungsmaschinen, abpackende Betriebe, Großverteiler, Transportanstalten – zum Zwecke dar, die Materialprüfung und das Versuchswesen, die Forschungsarbeit und den Erfahrungsaustausch in allen Verpackungsfragen zu fördern und damit dem technischen Fortschritt im Verpackungswesen zu dienen. – Zur Erreichung dieses Zweckes fördert die Vereinigung

- die Führung einer ständigen technischen Prüf- und Versuchsstelle.
- die Bildung von Studiengruppen zur Bearbeitung technischer Probleme und zur Normierung und Koordinierung auf dem Verpackungsgebiet.
- die Führung einer Dokumentationsstelle durch Bearbeitung der Fachliteratur und Herausgabe einer Literaturkartei.
- Erfahrungsaustausch mit verwandten Organisationen. Mitglied der European Packaging Federation.
- Durchführung von Tagungen über aktuelle Probleme.
- Auszeichnung guter Packungen.

Organisation der Vereinigung

- **Vorstand:** Der von der Mitgliederversammlung gewählte Vorstand leitet und überwacht die Tätigkeit des Verpackungsinstituts. Zur Bearbeitung bestimmter technischer Probleme ruft der Vorstand Technische Kommissionen ins Leben.
- **Technische Kommissionen** bearbeiten technische Probleme einzelner Fachgebiete und stehen der Forschungsstelle beratend zur Verfügung. Vertreter der einzelnen Interessengruppen bemühen sich, durch Meinungsaustausch eine gemeinsame Lösung zu finden. Zur Zeit bestehen Technische Kommissionen für folgende Themenkreise:

Fachdokumentation	Verpackungsfolien
und Terminologie	Aluminiumbehälter
Karton	Transportpackungen
Wellpappe	Prämierung von Packungen
Packungen für Lebensmittel	

- **Forschungs- und Prüfstelle:** Durch ein Abkommen ist die Führung einer ständigen Prüf- und Versuchsstelle der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt für Industrie, Bauwesen und Gewerbe, Hauptabteilung C (EMPA-C), St. Gallen, übertragen worden. Die für die Materialprüfung und das technische Versuchswesen spezialisierten Fachleute und Laboratorien dieses Instituts stehen somit der Vereinigung zur Durchführung von Forschungs- und Prüfarbeiten zur Verfügung. Diese Zusammenarbeit zwischen der Vereinigung und der EMPA führt ferner dazu, daß der Verpackungsindustrie auch eine neutrale Prüfstelle für ihre speziellen Probleme zur Verfügung steht.

Bedeutung für die Industrie

Das Verpacken stellt durch die steten Fortschritte auf den Sektoren der Packstoffe, Packmittel und des maschinellen Abpackens immer mehr technische Probleme, die nicht mehr nur empirisch gelöst werden können. Es werden somit wissenschaftliche Grundlagen notwendig. Die zu verarbeitenden Materialien müssen in ihren Eigenschaften genauer bekannt sein und durch Überwachung der Arbeitsprozesse und Prüfung der Erzeugnisse eine bestimmte Qualität garantiert werden.

Ferner ist eine Vereinheitlichung der Prüfverfahren und Qualitätsbezeichnung dringend notwendig. Dadurch werden verschiedene Produkte miteinander vergleichbar und der Geschäftsverkehr erleichtert. Auch bei der Ausarbeitung von Gütezeichen für Verpackungen (z. B. SBB-Gütezeichen) wird beratend mitgearbeitet.

Durch Forschung und Materialprüfung wird das Wissen auf dem Verpackungsgebiet vertieft und die Basis für die Fachausbildung des technischen Kaders geschaffen.

Die Vereinigung Schweizerisches Verpackungsinstitut pflegt als Mitglied der European Packaging Federation auch die Beziehungen zu den ausländischen Instituten.

Für weitere Auskünfte wende man sich an die **Geschäftsstelle:** Vereinigung Schweizerisches Verpackungsinstitut, c/o Verlag Max Binkert & Co., 4335 Laufenburg. – **Prüfungs- und Versuchsstelle:** Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, Hauptabteilung C, Unterstraße 11, 9001 St. Gallen.

Fachnormenausschuß Verpackung (FNVp) im deutschen Normenausschuß (DNA)

Der Fachnormenausschuß Verpackung ist eine selbständige Gruppe im Deutschen Normenausschuß. Er arbeitet in verschiedenen Gruppen, die wohl jede Sparte der Verpackung erfassen. Er berichtet in seinem monatlichen Organ *neue verpackung* und ist Herausgeber des Normenverzeichnisses der Verpackungswirtschaft (Beuth-Vertrieb GmbH, D-1 Berlin 30, Burggrafenstraße 4-7), das periodisch auf den neuesten Stand gebracht wird. Der Beuth-Vertrieb besorgt auch den Verkauf der Normenblätter, die jeweils einen bestimmten Gegenstand behandeln.

Auskünfte: Deutscher Normenausschuß, D-1 Berlin 30, Postfach

Es sei ferner auf den

Marketing Guide to the Packaging Industries

hingewiesen, der auf die einschlägigen Verhältnisse in den Vereinigten Staaten hinweist (Charles H. Kline & Co., Inc., 369 Passaic Avenue, Fairfield, N. J. 07006, USA).

Wir entnehmen dem Führer die folgenden Ausführungen, die auch für europäische Verhältnisse interessant sein dürften.

Packaging is one of the largest and most dynamic of all U.S. markets with sales of \$ 20 billion in 1971. However, although it is a single market in the sense that all packaging products are made to protect, transport, and promote other products, it is also a highly fragmented market with 23 different industries supplying hundreds of products made

of such diverse materials as paper, paperboard, steel, aluminum, glass, plastics, wood, and textiles. This *Guide* is thus designed to provide a single-volume reference to the plentiful but widely scattered economic and marketing data available on all the packaging industries.

The first edition of the *Guide* was published in March 1968 and soon became a basic marketing reference work on the packaging market. This revised and greatly expanded second edition carries forward the coverage of the original study. Its 23 product sections give data on production, shipments, major producers, end uses, price trends, and raw materials. Its enlarged directory discusses the packaging activities of 300 companies and estimates their packaging sales by product line.

Although packaging is forecast to grow at 5,2 % a year in the next decade to \$ 32 billion in 1980, this substantial expansion will not necessarily be profitable for all the participating industries and companies. Packaging is one of the most competitive and dynamic of all U.S. markets. Packaging customers are highly receptive to change and there is a constant succession of new, improved, and more economical packages replacing older products frequently made of different materials. This second edition thus pays particular attention to the effects this unusually high degree of product and company competition have on prices, productivity, and profits. For example, it examines the profits of 78 publicly owned companies and relates their profitability or lack of profitability to the make-up of their product lines.

Charles H. Kline, President

Kernenergie-Streiflichter

Forschung

Der Bundesrat wählte zum neuen Direktor des Eidgenössischen Instituts für Reaktorforschung (EIR), Würenlingen, Prof. Dr. Hans Heini Gränicher, 1924, von Bern und Zofingen AG, Ordinarius für Experimentalphysik an der ETH Zürich. Professor Gränicher wird an der ETH eine beschränkte Unterrichtstätigkeit sowie die Führung einer Forschungsgruppe beibehalten.

Urananreicherung

Nachdem Frankreich mit einer Reihe europäischer Länder Abkommen über das Studium einer Anreicherungsanlage aufgrund der französischen Gasdiffusionstechnik abgeschlossen hat (siehe *Chimia* 26 [1972] Nr. 4, S. 210), wurden nun entsprechende Übereinkünfte auch mit Australien und Japan getroffen. Andererseits kommt die Initiative der USA zum Bau einer oder mehrerer Diffusionsanlagen aufgrund amerikanischer Technologie im Ausland nicht mehr recht voran. Gemäß den neusten Entwicklungen scheint man in den USA sogar entschlossen, die Monopolstellung solange wie möglich beizubehalten und einen maximalen Profit daraus zu ziehen. Dies dürfte jedoch nur all diejenigen Kräfte stärken, welche die Entwicklung eigener Isotopentrennkapazitäten vorantreiben: in Europa einerseits Frankreich (Diffusion) und andererseits die britisch-deutsch-holländische Zentrifugen-Troika.

Die drei bisherigen Diffusionsanlagen zur Urananreicherung in den USA stehen im Besitze des Staates, d. h. der US Atomic Energy Commission. Bezüglich künftiger Kapazitäten steht die Einschaltung der Privatindustrie zur Diskussion. Hier hat sich eine erste konkrete Initiative angebahnt: Die Reynolds Metals Company hat der AEC einen

Vorschlag unterbreitet, nach welchem sie ein Konsortium privater Gesellschaften bilden wolle, um eine große Diffusionsanlage zu bauen und zu betreiben. Es ist ein Standort bei Buffalo (Wyoming) vorgesehen. In dieser Gegend verfügt Reynolds über bedeutende Kohlevorkommen und Wasserrechte. Das Unternehmen glaubt, damit genügend Mengen Elektrizität zu einem Preis von etwa 2 Rp./kWh erzeugen zu können. Die Anlage würde zusammen mit den dazu benötigten Kraftwerken Investitionen von rund 2,2 Milliarden \$ erfordern. Der Vorstoß der Reynolds Metals, die sich hauptsächlich mit der Aluminiumproduktion befaßt und bisher im Nukleargebiet überhaupt nicht in Erscheinung trat, kam für jedermann überraschend.

Kernkraftwerke

Durch den Präzedenzfall von Kaiseraugst droht der weitere Bau von Kernkraftwerken in der Schweiz bedeutend verzögert zu werden; was unser Land in eine Stromknappheit führen könnte, deren Folgen einschneidende Auswirkungen nicht nur für die Wirtschaft, sondern für jeden einzelnen Bürger hätten. Vor solchen Auswirkungen fürchteten sich die Stimmbürger Kaliforniens. Sie hatten am 6. Juni über eine Gesetzesvorlage abzustimmen, die u. a. ein fünfjähriges Bauverbot für Kernkraftwerke einschloß. Die Vorlage wurde mit einem Stimmenverhältnis von 2 : 1 sehr deutlich abgelehnt. Im Abstimmungskampf war immer wieder darauf hingewiesen worden, daß ein Bauverbot für Kernkraftwerke alles andere als ein Beitrag zum Umweltschutz wäre, ist doch die Kernenergie nach den Wasserkraften die weitaus sauberste Art zur Erzeugung von Elektrizität.

Neben der Bundesrepublik Deutschland verfügt Spanien über das größte Bauprogramm für Kernkraftwerke in Eu-

ropa. Im ersten Halbjahr 1972 wurden dort drei neue Anlagen in Auftrag gegeben, und zwar alle bei Westinghouse: Die Iberduero S. A. bestellte einen Block von 930 MW für Lemoniz-2, während die «Fuerzas Electricas de Cataluna S. A.» (FECSA), Barcelona, 2 Einheiten von 930 MW für das Kernkraftwerk Asco am Ebro (60 km westlich von Tarragona) in Auftrag gaben.

Im zweiten Quartal 1972 hielt in den USA der Auftragsboom für Kernkraftwerke unvermindert an: Boston Edison 1150-MW-Einheit für Pilgrim-2 an Combustion Engineering (inkl. Option für Pilgrim-3), Gulf States Utilities 2 900-MW-Einheiten an General Electric, Detroit Edison 2 Einheiten von 1200 MW an Babcock & Wilcox, Cleveland Electric 2 Blöcke von je 1100 MW an General Electric. Ferner erteilte die Southern California Edison der Gulf General Atomic eine Kaufabsichtserklärung (letter of intent) für 2 gasgekühlte Hochtemperaturreaktoranlagen von je 770 MW inkl. Option für 2 weitere HTGR-Kraftwerke von 1160 MW. Dies dürfte wohl der endgültige Durchbruch des Hochtemperaturreaktors in den Vereinigten Staaten bedeuten. Ein erstmaliges Ereignis stellt die Kaufabsichtserklärung der Public Service Electric & Gas an Westinghouse für 2 Kernkraftwerke von 1150 MW auf künstlichen Plattformen an einem noch zu bestimmenden Standort in den Küstengewässern von New Jersey dar.

Strahlennutzung

In der nächstens in Betrieb gehenden Chlor-Produktionsanlage von Baglan Bay der B. P. Chemicals International Ltd. wurden Gehböden aus Polymerholz verlegt. Es scheint das erste Mal zu sein, daß dieses Material wegen seiner Resistenz gegenüber Einwirkungen von Chemikalien für solche Zwecke verwendet wurde. Bei diesen Böden

handelt es sich um mit Monomeren getränktes Holz, die durch Bestrahlung polymerisiert werden und dadurch mit dem Holz eine feste Verbindung eingehen. Das Material ist stark, beständig in bezug auf Dimensionsänderungen, nicht aufsaugend und weist eine ausgeprägte Widerstandsfähigkeit gegenüber Chemikalien und Feuchtigkeit auf. Die Böden wurden vom Atomforschungszentrum Harwell der UK Atomic Energy Authority geliefert und von Bechtel International Limited verlegt.

Mit ihrer Standard-Bestrahlungsanlage J-6500, die in erster Linie für die Gamma-Sterilisation medizinischer Artikel dient, beherrscht die Atomic Energy of Canada Ltd. (AECL) den Weltmarkt. Die J-6500 kostet rund eine Viertelmillion Dollar und kann Quellen von über 1 Million Ci Co-60 aufnehmen. Nun hat die AECL auch ein Sparmodell (J-6300) auf den Markt gebracht, das lediglich eine Quelle von 300 000 Ci Co-60 aufnehmen kann, aber dafür nur die Hälfte der J-6500-Anlage kostet. Ein erstes Exemplar dieser neuen wirtschaftlichen Serie wird in Lefkippos bei Athen installiert; es soll zur Sterilisation chirurgischer Fäden dienen und wird auch den Spitälern in der Umgebung auf Dienstleistungsbasis zur Verfügung stehen. Dieses Jahr hat die AECL bereits drei große J-6500 an Kunden in Südafrika und in zwei europäischen Ländern verkauft. Die Gesellschaft hofft, daß ihr neues Sparmodell zu einer noch schnelleren Verbreitung der Gammasterilisation beitragen wird.

Die Firma Georgia-Pacific wird in ihrer Papiermühle in Toledo (Ore.) Holzschnitzel bestrahlen, die zur Herstellung von Cellulose verwendet werden. Mittels eines Elektronenbeschleunigers von 100 keV der Radiation Dynamics soll der mikrobiologische Abbau der Holzhaufen verhindert werden.

P. Feuz

Das jüngste Stammwerk der CIBA-GEIGY AG in Kaisten

In Gegenwart von Behörden und einer großen Zahl weiterer Interessenten sowie der Presse wurde vor kurzem eine äußerst interessante Produktionsstätte offiziell eingeweiht, nachdem die Presse schon 1969 einen Einblick in die Kläranlage und das Werk im Rohbau erhalten hatte.

Dr. Samuel Koechlin, Vorsitzender der Konzernleitung der CIBA-GEIGY AG, umriß in seiner Begrüßung die Bedeutung des neuen Werkes:

«Für die großen chemischen Fabrikationsstätten des Stammhauses, die – trotz wachsender Verlagerungen ins Ausland – nach wie vor ein Kernstück unseres Konzerns bilden und bleiben werden, kommen aus Gründen des Wasserhaushaltes nur die Täler der beiden großen Schweizer Ströme, des Rheins und der Rhone, als Standorte in Frage. Wenn ich vom Wasserhaushalt spreche, denke ich dabei nicht einmal in erster Linie an die Bedeutung dieser Ströme als Vorfluter für unsere Abwässer, sondern primär an die Möglichkeit, ihnen das nötige Fabrikwasser für unsere Wasserversorgung zu entnehmen. Entgegen einer weit verbreiteten Meinung kommt von diesem großen Wasserbedarf unserer Chemiewerke nur ein ganz geringer Teil, im Werk Kaisten etwa ein Zehntel, direkt mit der chemischen Fabrikation in Berührung; der große Hauptteil dient als Energieträger: in Form von Dampf zu Heiz- oder direkt zu Kühlzwecken; er wird unverschmutzt und unverändert wieder dem Strom zurückgegeben. Die enge Begrenzung möglicher Standorte in der Schweiz zwingt uns, selbst wenn wir von der Situation auf dem Arbeitsmarkt absehen, sehr genaue Überlegungen anzustellen, welche Produktionen wir in den uns gesetzten Grenzen hier in der

Schweiz aufrechterhalten oder ausbauen wollen. Im Falle von Kaisten haben wir uns entschlossen, eine Produktionsstätte zu erstellen, die uns erlaubt, Chemikalien in technischen Anlagen unter Einsatz modernster Fabrikations- und Steuerungsprozesse im großen herzustellen.



Abb. 1. Gesamtansicht der CIBA-GEIGY-Werke Kaisten AG, Kaisten

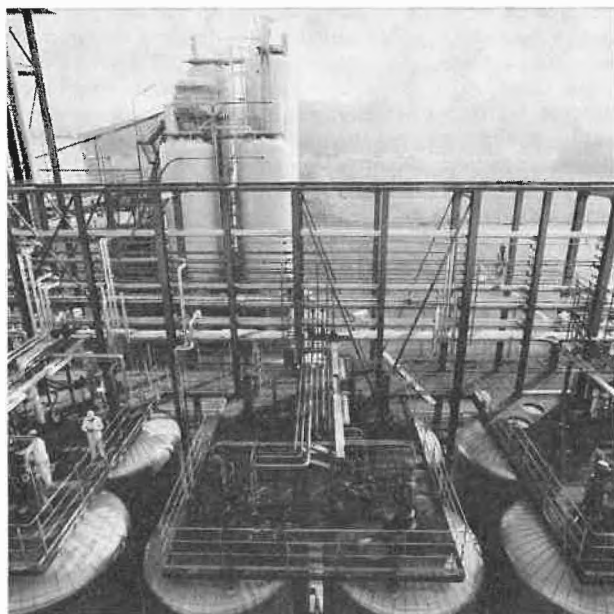


Abb. 2. Zum Schutze des Grundwassers stehen die für die Produktion notwendigen Lösungsmitteltanks in absolut dichten Betonwannen

Dieser Zug ins Große kommt in einer ersten Phase am deutlichsten in der breit angelegten Infrastruktur des Werkes zum Ausdruck; in den Anlagen zur Ver- und Entsorgung: den Zufahrtsstraßen, dem Werkbahnhof mit der werk-eigenen Eisenbahnbrücke, den Lagerhallen und Tankanlagen, und nicht zuletzt in der großen Kläranlage. Daneben nimmt sich die Fabrikation vorläufig noch relativ bescheiden aus; sie beschränkt sich zur Zeit auf die Herstellung von selektiven Herbiziden, Unkrautvertilgungsmitteln, die in der heutigen Landwirtschaft, insbesondere im Mais- und Getreidebau, eine wichtige Stellung einnehmen. Immerhin geht die Produktion allein dieser Spezialitäten bereits in die Tausende von Tonnen pro Jahr. Neue Produktelinien sind in Planung und werden die fabrikatorische Basis des Werkes verbreitern. Auch sie werden den letzten und höchsten Stand unseres technischen Know-how reflektieren; dieses bildet – nach dem Forschungspotential – unser wichtigstes industrielles Kapital, das wir im dauernden Kampf um unsere Stellung auf den Weltmärkten beschaffen, mehren und einsetzen müssen, wenn wir bestehen wollen.

Und wir wollen bestehen! Auch in einer Zeit, die sich industriefeindlich gibt, sind wir der festen Überzeugung, daß die großen Probleme der Menschheit ohne die allerdings vernünftig gesteuerte wirtschaftliche Leistung der Industrie nicht gelöst werden können, weil ohne sie ein sozialer Fortschritt nicht realisierbar ist. In diesem Sinne ist das Werk Kaisten ein Beweis für unseren ungebrochenen Optimismus nicht nur bezüglich unserer Stellung innerhalb der menschlichen Gesellschaft, sondern auch bezüglich des Standortes Schweiz im Rahmen unserer multinationalen Tätigkeit.

Aber das Werk Kaisten hat für uns noch eine weitere Bedeutung. Es ist das erste Werk unseres Stammhauses, das wir im vollen Bewußtsein um die Problematik einer industriellen Neuansiedlung gegründet und aufgebaut haben. Zu lange sind Fabriken als ein fast ausschließlich technisches Problem betrachtet und behandelt worden, ist ihre Bedeutung für die Menschen, nicht nur diejenigen, die darin arbeiten, auch für die Nachbarn, die menschliche Gemeinschaft überhaupt, die Umwelt, die Natur – kurz, was man unter dem englischen Begriff «environment» versteht,



Abb. 3. Die Steuerung des Fabrikationsprozesses geschieht durch einen zentralen Prozeßrechner, der den ganzen Ablauf dauernd kontrolliert und steuert

unterschätzt worden. Wir haben begriffen, daß diese Problematik nicht erst dann angegangen werden darf, wenn die Umweltprobleme durch die technischen Realisierungen bereits weitgehend präjudiziert sind, sondern daß sie Bestandteil der Grundkonzeption und Planung eines Werkes sein muß, wenn sie erfolgversprechend gelöst werden soll. In diesem Sinne sind wir nicht allein von der Frage ausgegangen, was das Werk Kaisten für CIBA-GEIGY bedeuten soll, sondern auch, was es für seine Umgebung bedeutet: für die Landschaft, in die es gebaut wird, für die Gemeinde, mit der und in der es lebt, für die Region, in die es eingebettet ist.

Wir haben diesen Gedanken in zwei Richtungen zu konkretisieren versucht: Zum ersten durch ein architektonisches Grundkonzept, das der Infrastruktur die notwendigen Prioritäten einräumte, die funktionalen Beziehungen der einzelnen Werkteile zueinander klar festlegte und einer künftigen Weiterentwicklung des Werkes bereits den Rah-



Abb. 4. Blick in den 530 m langen, voll begehbaren Kanalisations- und Energieleitungstunnel

men steckte. Wir hatten das Glück, in Martin Burckhardt einen Architekten zu finden, der für diese konzeptive Arbeit Sinn und Ideenreichtum mitbrachte; er schuf, zusammen mit unseren Werkingenieuren, den Masterplan, welcher der Realisierung durch das Baukonsortium Burckhardt und Gruner zugrunde lag.

Zum zweiten setzten wir uns zum Ziel, mit den lokalen Behörden so eng wie möglich zu kooperieren, um gleichliegende Interessen gemeinsam verfolgen und divergente

Interessen im Sinne beidseits akzeptabler Lösungen auf einen Nenner bringen zu können. Auch hier hatten wir Glück: wir fanden in der Gemeinde Kaisten und ihrem Gemeinderat einen Partner, der für eine freie Zusammenarbeit bereit war, und zwar auch dort, wo wir das Heu nicht auf der gleichen Bühne hatten.

Freundschaftliche Beziehungen verbinden uns aber auch mit den aargauischen Behörden und mit dem ganzen Fricktal.»

Chemische «Beharrlichkeit» zwingt uns ein neues Denken auf

Unsere Gewässer werden in zunehmendem Maße durch Öl und Chemikalien aller Art bedroht. Gerade im vergangenen November hat die Ölverschmutzung des Rheins zwischen Augst und Birsfelden Behörden und Bevölkerung aufgeschreckt. Bereits im Januar 1971 wurden bei Basel 100 t Öl im Rhein verschüttet, und man schätzt, daß der jährlichen Özufuß in den Rhein schon 1960 gegen 10 000 t betrug.

Im Meer rechnet man mit einem Öleintrag von 5 bis 10 Millionen t pro Jahr, was einem halben Prozent der Weltölproduktion gleichkommt. Diese Verschmutzung stammt zur Hauptsache von der Praxis der Tankschiffe, ihre Tanks auf See zu reinigen. Aber auch Havarien, wie z. B. diejenige der *Torrey Canyon*, und die Bohrverluste bei Santa Barbara (Kalifornien) tragen natürlich wesentlich zu dieser katastrophalen Verschmutzung bei.

Ölunfall als Glücksfall

Am 16. September 1969 lief ein Tankschiff, das vom Kurs abgekommen war, in Buzzards Bay bei West Falmouth (Massachusetts, USA) auf einen küstennahen Felsen auf und verschüttete 600 t Dieselöl ins Meer.

Diese Havarie – eine bescheidene im Vergleich zum Unfall der *Torrey Canyon*, bei welchem 100 000 t Rohöl verschüttet worden waren – entwickelte sich zu einem wissenschaftlichen «Testfall». Die Biologen des nahegelegenen Ozeanographischen Instituts von Woods Hole hatten nämlich seit Jahren die marine Ökologie dieses Gebietes, d. h. die Beziehungen der Meereslebewesen zu ihrer Umwelt, untersucht und konnten nun den Einfluß dieses Unfalls auf die Meeres- und Küstenumwelt genau verfolgen.

Unter den Auspizien der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG) hielt der in Woods Hole arbeitende Schweizer Biologe Dr. Max Blumer an der ETH einen Vortrag über das *Problem der persistenten Chemikalien in der Umwelt*, in welchem er die interessanten Untersuchungen in Buzzards Bay und die daraus zu ziehenden Schlüsse erläuterte.

Am Ende der Nahrungskette: der Mensch

Es wird allgemein angenommen, Öl schwimme und bleibe deshalb an der Oberfläche, wo es – wie beim letzten Rhein-Unfall – relativ leicht wiedergewonnen oder mit Bindemitteln bekämpft werden könne. Sobald jedoch im Wasser eine Beladung mit suspendiertem Sediment vorhanden ist (aufgewühlter Bodensatz), wird das Öl sehr schnell in den Boden eingebaut.

Mittels *Gaschromatogrammen*, die graphisch die chemische Trennung der Ölbestandteile durch ein Analysengerät zeigen, das die Bestandteile des Öls nach der Anzahl

ihrer Kohlenstoffatome auftrennt, konnten an verschiedenen Untersuchungsstationen in der näheren Umgebung des Ölunfalls von Buzzards Bay starke Ölverschmutzungen in den Sedimenten festgestellt werden.

Diese Verschmutzungen traten stellenweise erst Monate nach dem Unfall auf, je nachdem, wie Wind und Strömung die Ölmenge ausbreiteten. Im Juni 1970, also neun Monate nach dem Unfall, wurde erstmals ein intensiver biologischer Abbau des Öls festgestellt. Die Bakterien bauen jedoch zuerst das ungiftige Material ab, während die aromatischen und zyklischen gesättigten Kohlenwasserstoffe, d. h. die giftigsten Komponenten des Öls, wesentlich beständiger sind und für lange Zeit in den Ablagerungen verbleiben. Sie können langsam wieder ins Wasser abgegeben oder durch Bodenorganismen aufgenommen und in die Nahrungskette eingebaut werden.

Das Öl von Buzzards Bay wurde u. a. von den *Muscheln* aufgenommen, die in diesem Gebiet kommerziell recht wichtig sind. Überlebende, verschmutzte Austern wurden im Laboratorium von Woods Hole monatelang in frischem, ständig erneuertem Meerwasser gehalten. Das im Fett der Tiere eingebaute Öl ließ sich jedoch nicht mehr «auswaschen». Man weiß noch relativ wenig über den biologischen Effekt des Öls auf diese Organismen. Man fand jedoch, daß z. B. die blaue Muschel (die auch in Europa gegessen wird), als Folge der Ölaufnahme steril wurde.

Während an einer bestimmten Untersuchungsstation in Buzzards Bay vor dem Unfall 65 Tierspezies (Würmer, Krebschen usw. – wichtige Bindeglieder in der Nahrungskette der Bodenfische) mit Individuenzahlen von 1 bis weit über 100 pro $\frac{1}{25} \text{ m}^2$ gezählt wurden, waren drei Tage nach dem Unfall die meisten dieser Organismen tot, und die Individuenzahlen einiger überlebender Arten waren und blieben drastisch reduziert.

Es ist ein typisches Kennzeichen verschmutzter Gegenden, daß sich einige widerstandsfähige Spezies halten und plötzlich explosionsartig in der Zahl anwachsen können. In Buzzards Bay war es der Ringelwurm *Capitella capitata*, der zeitweise eine Dichte von 22 700 Tieren pro $\frac{1}{25} \text{ m}^2$ erreichte, dann aber durch die giftigen Kohlenwasserstoffe des Öls, die immer noch am Meeresboden vorhanden waren, auf 1000 Individuen zurückging. Ähnliche Verhältnisse findet man auch im Bodensee, wo seinerzeit der Stichling und heute die Dreikantmuschel und der *Tubifex* (Röhrenwurm) eine explosionsartige Verbreitung finden.

Buzzards Bay und die Konsequenzen

Faßt man die Ergebnisse der Untersuchungen in Buzzards Bay zusammen, so erkennt man die außerordentliche Beharrlichkeit des Öls in den Ablagerungen und in den Organismen. Die Biologen waren sich seit langem einig, daß eine chronische Ölverunreinigung biologisch sehr viel

destruktiver sei als ein einmaliger Unfall. Hier wurde nun aber der Beweis geliefert, daß ein einmaliger Unfall zu einer chronischen Verunreinigung führen kann.

Es ist erwiesen, daß nahezu alle Erdöle für nahezu alle Organismen giftig sind. Unter den Kohlenwasserstoffen im Erdöl gibt es auch eine große Zahl von strukturell leider noch nicht völlig aufgeklärten krebserregenden Verbindungen. Man sollte also erwarten, daß Fischereiprodukte vom Meer und aus dem Süßwasser auf Erdölkomponenten analysiert werden müßten. Weder in den USA noch in anderen Staaten gibt es jedoch bis jetzt eine routinemäßige Überwachung, nicht einmal für Fischereiprodukte aus offensichtlich durch Erdöl verschmutzten Gebieten.

Hätte man nach dem Ölunfall von Buzzards Bay nur den Kohlenstoffgehalt des Wassers oder den biologischen Sauerstoffbedarf gemessen, so hätte man fälschlicherweise den Eindruck erhalten, daß alles im reinen sei. Die Gefahr ist deshalb groß, daß gewisse Erfolge in der Gewässer-sanierung dank dem Bau von Kläranlagen (Zunahme des

Blaufelchenfangs im Bodensee oder des Sauerstoffgehalts im Zürichsee) über mögliche katastrophale Verschlechterungen hinwegtäuschen, wenn nicht systematische Untersuchungen über die Anreicherung von Giftstoffen durchgeführt werden. Angesichts der sehr hohen Kosten der Gewässersanierung sollte man sich deshalb nicht scheuen, einen Minimalbetrag für die notwendige analytische Überwachung mit modernen Methoden auszugeben. In den um den Zürichsee herum vorhandenen 14 Kläranlagen werden Messungen über Kohlenwasserstoffe, Pestizide, Herbizide, Schwermetalle usw. immer noch nicht durchgeführt. Das Mißverhältnis im Aufwand ist also groß.

Mit der Umstellung von einer klassisch konservativen Chemie der Umweltseingriffe, die vielleicht durch die ganze Geschichte der Erde bis vor etwa fünfzig Jahren gleich geblieben ist, zu einer stark chemisch-industriellen Orientierung müssen wir auch das Denken umstellen. Wir müssen an die Persistenz der Chemikalien und an die Möglichkeit von Nebenwirkungen denken.

M. C.

Wirtschaft

Zürich – Hauptstadt der Chemie?

Die Statistiken sollen – wenn man einem gängigen Sprichwort glauben darf – die exakteste Kunst des Lügens sein. So könnte man, gestützt auf Erhebungen des Eidgenössischen Statistischen Amtes für das Jahr 1971, allen Ernstes behaupten, daß Zürich die schweizerische Hauptstadt der Chemie sei: Im Vergleich zum Kanton Zürich mit 87 Betrieben auf dem Gebiet der Chemie weist Basel-Stadt nur deren 18 auf. Somit steht Basel – zusammen mit Luzern – auf der 9. Stelle in bezug auf die Anzahl der Chemie-Betriebe!

Obschon hier offensichtlich nicht zu leichtfertig Schlußfolgerungen gezogen werden dürfen, enthüllt besagte Statistik interessante Tatsachen, die nur wenig bekannt sind.

Der Stellenwert, den die schweizerische chemische Industrie innerhalb unserer Wirtschaft einnimmt, erscheint nach den folgenden Zahlen zunächst unbedeutend: Auf 11 766 Betriebe entfallen nur 420 (3,6 %) auf den Sektor Chemie.

Betrachtet man hingegen die Anzahl der Personen, die in der Chemie beschäftigt sind (66 692) im Vergleich zu allen Industriearbeitnehmern in der Schweiz (873 182), so kommt man auf die etwas höhere Angabe von 7,6 %.

Produktionsgruppen	Anzahl der Unternehmen	Beschäftigte
Chemische Produkte verschiedener Art	20	32 617
Arzneimittel, Riechstoffe, Kosmetika	135	12 837
Salze, Säuren, Basen, andere Ausgangsprodukte	21	3 788
Druckfarben, Anstrichstoffe, Lacke, Firnisse	82	3 235
Seifen, Wasch- und Reinigungsmittel	31	2 415
Kunststoffe	12	2 107
Filme, photochemische Artikel	8	1 468
Synthetische organische Farbstoffe, Zwischenprodukte	5	1 443
Tinte, Farbbänder, Farbstifte	6	993
Sprengstoffe, Schießpulver	10	919
Technische Fette, Wicse, Kitten	14	826
Leim, Stärke, andere Klebstoffe	12	622
Verdichtete Gase	17	608
	420	66 692

Dieser Wert muß wiederum in Zusammenhang gebracht werden mit dem Anteil, den die Chemie innerhalb unseres Außenhandels einnimmt: 21,4 % aller Ausfuhren stammen von der chemischen Industrie.

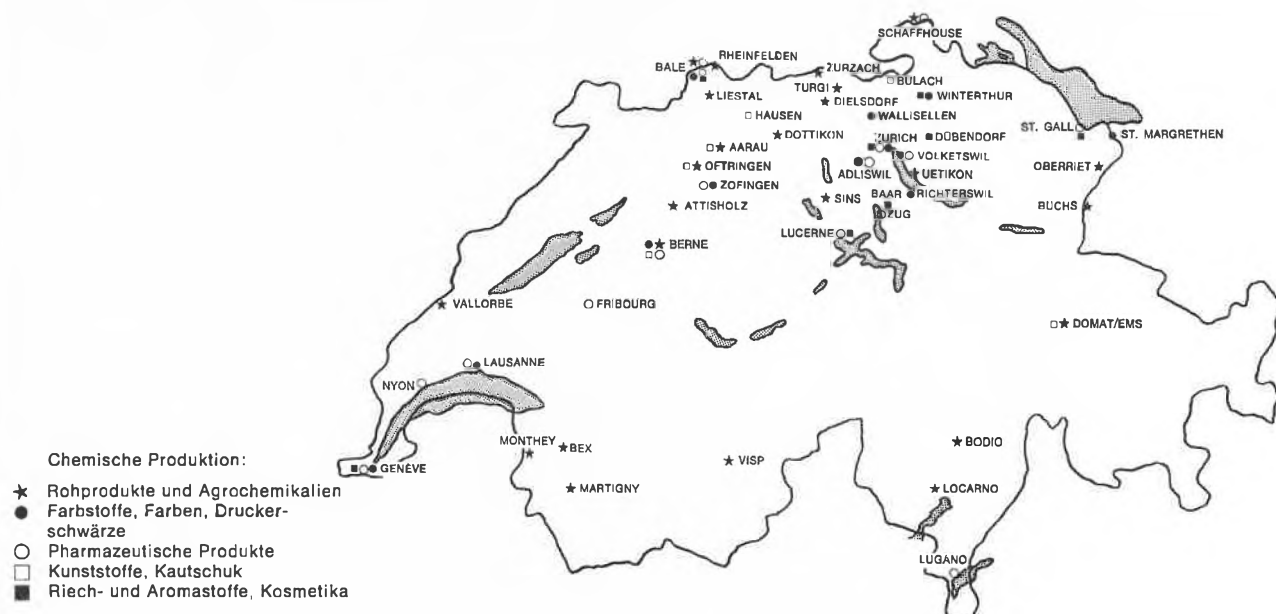
Doch sehen wir uns die Unterteilung an, die das Eidgenössische Statistische Amt für das Gebiet der Chemie vornimmt. Die erste Gruppe «Chemische Produkte verschiedener Art» umfaßt Betriebe, deren Tätigkeit sich auf zwei oder mehr Betriebsarten der chemischen Industrie erstreckt. Die weiteren Gruppen umfassen Unternehmen, die sich auf die Herstellung der angegebenen Erzeugnisse beschränken.

Wie groß sind nun die schweizerischen chemischen Unternehmen? Auch hier kann man den Statistiken interessante Zahlen entnehmen; sie verraten eine Mannigfaltigkeit der Betriebsstruktur. Diese Vielfalt entspricht der allgemeinen Struktur unserer Wirtschaft, in der Klein- und Mittelbetriebe vorherrschen.

Beschäftigte	Unternehmen
0	4
1 bis 5	10
6 bis 9	22
10 bis 19	76
20 bis 49	140
50 bis 99	80
100 bis 199	43
200 bis 499	32
500 bis 999	6
1000 und mehr	7

7 Unternehmen beschäftigen über 1000 Angestellte und Arbeiter, die restlichen 413 Betriebe verfügen über weniger als 1000 Arbeitnehmer. Auffallend ist die relativ hohe Zahl von Unternehmen mit 20 bis 50 Arbeitnehmern (140). Auch diese tragen zu einem bedeutenden Teil zum guten Ruf und zur regen Exporttätigkeit der Chemie bei.

Eine weitere interessante Tatsache ist die geographische Verteilung der schweizerischen chemischen Industrie. Nur die Kantone Appenzell Innerrhoden und Obwalden verfügen über keine chemischen Betriebe, die dem Fabrikgesetz unterstellt sind. Was die Welschschweiz anbetrifft, die sich oft als außerhalb der nationalen Industrialisierung



wähnt, so sind hier 70 Unternehmen der Chemie (= 1/6) tätig.

Beschäftigte in der chemischen Industrie nach Kantonen 1971

Betriebe in der chemischen Industrie nach Kantonen

Chemische Betriebe		Chemische Betriebe	
Zürich	87	Solothurn	7
Aargau	41	Schwyz	6
Bern	41	Graubünden	5
Basel-Land	37	Schaffhausen	5
St. Gallen	29	Neuenburg	4
Genf	21	Glarus	3
Waadt	20	Appenzell Außerrhoden	2
Tessin	19	Zug	2
Basel-Stadt	18	Uri	2
Luzern	18	Nidwalden	1
Wallis	16	Obwalden	—
Thurgau	13	Appenzell Innerrhoden	—
Freiburg	9		

	Beschäftigte	Anteil der in der Industrie Beschäftigten pro Kanton
Basel-Stadt	18 229	60,7 %
Basel-Land	5 876	17,6 %
Zürich	5 770	3,8 %
Aargau	5 284	6,2 %
Wallis	4 833	30,1 %
Bern	4 045	3,3 %
Genf	2 928	8,9 %
St. Gallen	1 444	2,4 %
Waadt	1 234	2,5 %
Graubünden	1 404	16,0 %
Freiburg	1 069	6,1 %
Luzern	1 004	3,1 %
Tessin	902	3,0 %
Thurgau	692	2,0 %
Solothurn	643	1,3 %
Schaffhausen	586	3,2 %
Schwyz	251	2,5 %
Zug	171	1,6 %
Neuenburg	113	0,3 %
Glarus	89	1,0 %
Uri	71	2,0 %
Appenzell Außerrhoden	28	0,5 %
Nidwalden	26	1,1 %
Appenzell Innerrhoden	—	—
Obwalden	—	—

Die Beschäftigtenstatistik weist für die beiden Basler Halbkantone auf, daß hier knapp über die Hälfte aller in der Chemie beschäftigten Personen arbeiten (34 105 = 52 %). Somit werden in der chemischen Industrie 32 587 Arbeitnehmer in anderen Kantonen beschäftigt, was die Tatsache bestätigt, daß die Konzentration in und um Basel weniger groß ist, als es die Öffentlichkeit im allgemeinen annimmt. Die folgende Tabelle zeigt den Anteil der Arbeitnehmer pro Kanton; Appenzell Innerrhoden und Obwalden gehen dabei leer aus.

Diese Tabelle ist ein Spiegelbild der Bedeutung, die die Chemie innerhalb der Wirtschaft der Kantone einnimmt. Sie

zeigt im weiteren die wichtige Rolle der beiden Basler Halbkantone. Gleichzeitig beweist die Tabelle, daß die chemische Industrie auch für andere Kantone Gewicht hat, vor allem für das Wallis, für Graubünden, Genf und Aargau. So kann zu Recht gesagt werden, daß die Chemie eine Sache des ganzen Landes ist!

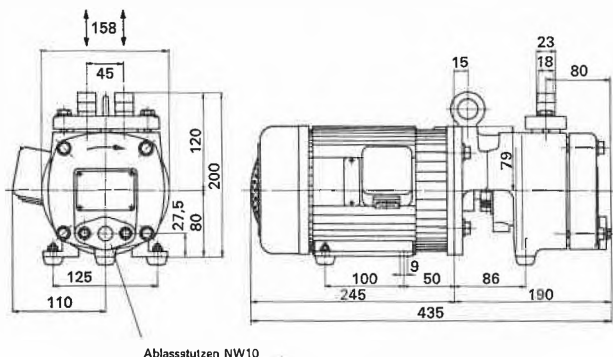
Infochemie

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Selbstansaugende, hochkorrosionsfeste Kleinkeramikpumpen

Um den hohen Anforderungen der Chemie- und Verfahrenstechnik gerecht zu werden, müssen hochwertige, besonders für Versuchszwecke allseitig einsetzbare Aggregate angeboten werden. Kleinpumpen für die chemische Industrie sollen handlich, robust, wartungsfrei und korrosionsbeständig sein. Diesen Anforderungen wurde mit der Konstruktion der *Klein-Keramikpumpe Typ FRG 10-3/4"-14* entsprochen. Sie wird mit Vorteil dort eingesetzt, wo höchste Ansprüche an die Korrosionsbeständigkeit gestellt werden (Versuchsbetriebe, Laboratorien, Chemikalienumschlag usw.).

Die Pumpe ist nach dem Flüssigkeitsring-Prinzip gebaut. Alle flüssigkeitsberührten Teile bestehen aus Sinterkeramik (Al_2O_3) und PTFE. Preisgünstigere Ausführungen werden auch mit Laufrädern, Wellenzapfen und Gehäusedeckel aus Araldit ausgeführt. Al_2O_3 und PTFE sind gegen alle Lösungsmittel und gegen die meisten Säuren und Basen beständig. Die Temperaturgrenze, bedingt durch das Teflon, liegt bei 220 °C.



Die Pumpe wird mit einer mechanischen Gleitringdichtung ausgerüstet und kann tragbar mit Kabelgriff, mobil auf Zweiradkarren, mit Flanschanschluß oder Schlauchnippel geliefert werden. Das Gewicht der Grundausführung mit serienmäßig angebaute Motor beträgt 23 Kp (Newton).

Alle Keramikteile sind durch einen gußeisernen Panzer gegen mechanischen Schock geschützt.

Mit leerer Saugleitung saugt diese Keramikpumpe in etwa 3 min aus 3 m Höhe an. Bei gefüllter Saugleitung beträgt die Ansaughöhe 7 m Wassersäule.

Fördermenge

Q: 0 6 12 18 24 Liter/min

Förderhöhe

H: 17 15 11,5 7,5 3 m Flüssigkeitssäule

Chemiepumpenbau AG, 4800 Zofingen, Tel. 062 52 19 91

Ein neuer Chemiewerkstoff für die Verpackungsindustrie

Der zunehmende Einsatz von Lebensmittelverpackungen aus ABS-Polymerisaten (Acrylnitril-Butadien-Styrol) ist auf die günstigen Eigenschaftskombinationen dieser Werkstoffklasse zurückzuführen. Mit dem ABS-Pfropfpolymerisat *Novodur PHE* bringt Bayer einen Chemiewerkstoff auf den Markt, der sich sehr gut zu Folien und Verpackungen ver-

arbeiten läßt und sich durch folgende Eigenschaften besonders auszeichnet:

- hohe Formstabilität, Steifigkeit und Flexibilität
- sehr gute Schlagzähigkeit auch bei tiefen Temperaturen
- hohe Formbeständigkeit in der Wärme
- gute Chemikalienbeständigkeit (z. B. gegen Fette und Öl)
- äußerst geringe Spannungsrißanfälligkeit
- Dichte 1,05 kg/m³
- physiologisch einwandfrei
- sehr gute und sichere Verarbeitung bei hoher thermischer Stabilität
- Regenerat wiederverarbeitbar
- leichte Bedruckbarkeit ohne Vorbehandlung, gutes Aussehen

Novodur-PHE-Folie läßt sich metallisieren, ohne Vorbehandlung bedrucken und heißsiegeln.

Einsatzmöglichkeiten

Einsatzmöglichkeiten für Folien aus *Novodur PHE* sind z. B. Verpackungen für Margarine, Butter, Schmalz, Quark, Fleischsalat, Marmelade, Käse, Tiefkühlkost sowie Sortier- einlagen für Schokolade, Pralinen und Gebäck.

Farbenfabriken Bayer AG, D-509 Leverkusen-Bayerwerk
Aktiengesellschaft vorm. Emil Vogel, Arterstraße 24,
CH-8032 Zürich

Styrofill hilft verpacken

Eine stoß- und bruchempfindliche Ware so zu verpacken, daß sie unbeschädigt den Transport übersteht, erfordert einigen Aufwand. Das gilt vor allem dann, wenn sich die Verwendung einer Styropor-Vollverpackung wegen zu geringer Stückzahl oder unterschiedlicher Abmessungen des Verpackungsgutes nicht lohnt.

Gerade in diesen Fällen läßt sich der Verpackungsvorgang mit Hilfe von *Styrofill*, einem schüttfähigen Polster- und Füllmaterial aus geschäumtem Polystyrol, wesentlich vereinfachen: Aus einem Vorratsbehälter läßt man so viel *Styrofill* in die Verpackung rieseln, daß der zu verpackende Gegenstand auf einem ausreichend dicken Polster ruht; danach legt man das Packgut ein und füllt *Styrofill* nach. Die *Styrofill*-Chips rutschen in jede Lücke und gewährleisten aufgrund ihrer besonderen Form und Struktur eine feste Verankerung: Die Ware liegt in einem federnden, schützenden Bett und kann nicht mehr verrutschen – und dies alles, ohne daß man das Polstermaterial zeitraubend auflockern, rupfen oder stopfen muß.

Da *Styrofill* keine scharfen Ecken und Kanten hat, ist im allgemeinen selbst bei Waren mit empfindlichen Oberflächen keine Vorverpackung notwendig. Überdies ermöglicht die hohe Polsterwirkung des neuen Füllmaterials oftmals die Verwendung kleinerer Verpackungseinheiten. Dadurch läßt sich wertvoller Fracht- und Lagerraum sparen.

Im übrigen hat das Produkt die gleichen günstigen Eigenschaften wie *Styropor*: Es ist leicht und trägt deshalb zur Senkung der Frachtkosten bei; es ist unempfindlich gegen Hitze und Kälte, so daß die Polsterwirkung jederzeit erhalten bleibt; es nimmt keine Feuchtigkeit auf und garantiert somit ein konstantes Verpackungsgewicht, was gerade für den Export von Bedeutung ist. Außerdem ist es selbstverlöschend, es staubt nicht, und es entspricht den lebensmittelrechtlichen Vorschriften.

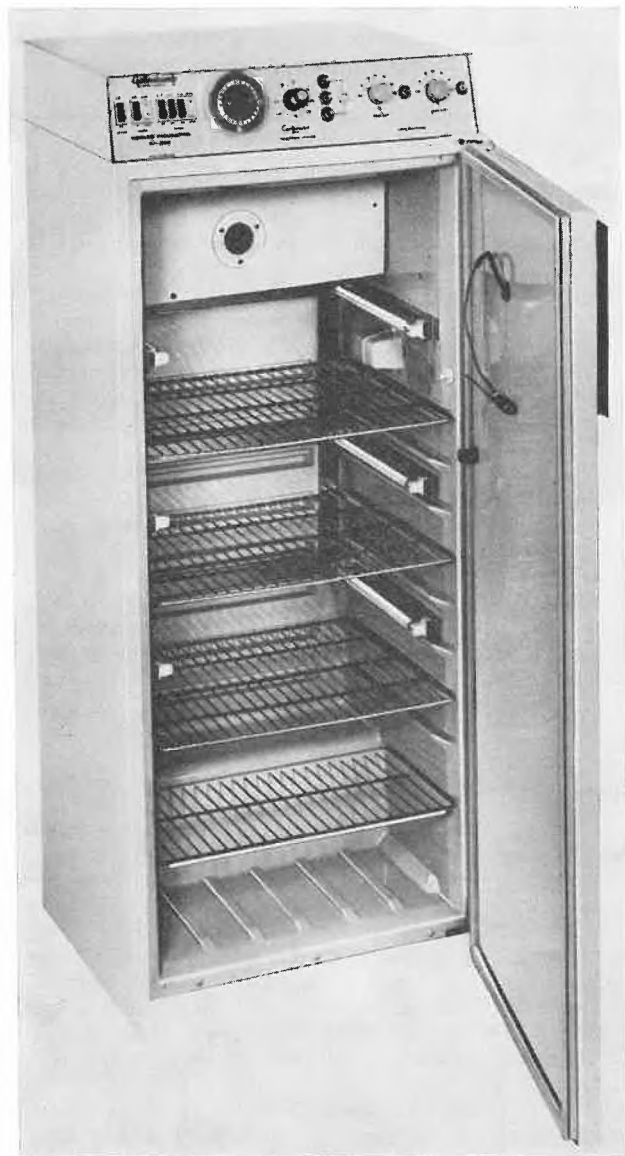
BASF, Organchemie AG, CH-8802 Zürich

Gekühlte anhydrierte Brutschränke

Gallenkamp kündigt eine neue Serie von beheizten oder gekühlten Brutschränken an. Sie sind in der Hauptsache für die laufenden bakteriologischen Wasseruntersuchungen

bestimmt, welche mit den wachsenden Problemen der Umweltverschmutzung ständig an Bedeutung gewinnen.

Der Zeitschalter des beleuchteten Typs kann zur Regelung, sei es der Temperatur oder der Beleuchtung oder beider, verwendet werden. Damit ist der beleuchtete, gekühlte Brutschrank für das Züchten photosynthesierender Organismen mit Tag/Nacht-Simulierung einsetzbar. Vielseitige 7-Tage-Schalter sind eingebaut. Sie erlauben, eine oder zwei Temperaturen innerhalb der 24-Stunden-Periode zu schalten. Eine Tagesüberbrückungsskala gestattet die Wiederholung oder die Unterdrückung der Zyklen bis zu 7 Tagen nacheinander.



Die in der Literatur angegebenen Standardmethoden für bakteriologische Wasseruntersuchung schreiben oftmals eine Inkubationszeit bei einer Temperatur und eine nachfolgende bei einer anderen Temperatur vor. Dies ist mit den beschriebenen Geräten durchführbar. Wie in allen Gallenkamp-Trockenbrutschränken wird in diesen Modellen die Temperatur mittels transistorisierten Compensaten geregelt.

N. Zivy & Cie S.A., Postfach, 4104 Oberwil

Notizen

Elektrisch leitende Verpackungsfolie

Lebhaftes Interesse erweckt eine amerikanische Neuheit in Fachkreisen. Es handelt sich um eine Verpackungsfolie aus Hochdruckpolyäthylen, die einen nicht näher bezeichneten schwarzen Zuschlagstoff enthält und als Innenfutter für leichte Fässer und ähnliche Gebinde in Frage kommt. Das in Dicken von 0,1 bis 0,25 mm erhältliche Material hat die Eigenschaft, daß es elektrisch leitend ist, also verhindert, daß statische Elektrizität entsteht. Daher eignet es sich insbesondere als Verpackungsmittel für leicht brennbare Chemikalien, Lösungsmittel, Kleber, auch für Sprengstoffe. Das unter der geschützten Marke «Winliner» angebotene Material entspricht den Anforderungen der National Fire Protection Association in den Vereinigten Staaten unter der Bezeichnung «Code for Flammable Anesthetics» Nr. 56 A.

Gegenwärtig liefert der Hersteller für Stahlfässer von 208 Litern Füllinhalt geeignete Innenfutter sowie für kleinere Gebinde bestimmte Beutel von 2,0 bis 178 Liter Füllinhalt.

Ergänzend teilt der Hersteller dazu mit, daß der schwarze Zuschlagstoff die Beständigkeit gegen Chemikalien nicht verändert und das Material die gleiche Biegefestigkeit hat wie nicht modifizierte Polyäthylenfolien; es läßt sich auch in gleicher Weise warm verschweißen. Bi

Hersteller: Hedwin Corporation, 609 Fifth Avenue, New York (N. Y.) 100 17 (USA)

Amerikanische Polyäthylenbilanz 1971

Zwar hat sich im abgelaufenen Jahre kein neues größeres Absatzgebiet für Niederdruckpolyäthylen ergeben, doch ist die Produktion weiterhin gut angestiegen. Der Verbrauch erreichte einen Höchststand, der sich nach vorläufiger Schätzung eines Vertreters der Phillips Petroleum Co., Bartlesville (Oklahoma), auf 1,94 Milliarden Pfund belaufen wird. Für 1972 veranschlagte er den Binnenverbrauch einschließlich der Ausfuhren auf 2,1 Milliarden Pfund.

Für Hochdruckpolyäthylen rechnet die Gesellschaft mit einem Umsatz von 4,9 Milliarden Pfund im Jahre 1972 gegen 4,4 Milliarden Pfund im Jahre 1971. An Polypropylen ist ein Umsatz von 1,3 Milliarden Pfund im Jahre 1972 einschließlich der Ausfuhren zu erwarten; letztes Jahr hat er sich auf 1,2 Milliarden Pfund belaufen.

Weniger erfreulich ist die Preisentwicklung gewesen. Niederdruckpolyäthylen gab von 13,5 Cent je Pfund im abgelaufenen Jahr auf 12,5 Cent nach, so daß die Mittel für weitere Forschungsprogramme möglicherweise knapp sind. Auch bei Niederdruckpolyäthylen ist für 1972 ein geringerer Ertrag zu erwarten, wenn hier auch das Verhältnis zwischen Angebot und Nachfrage günstiger verlaufen ist. Allerdings soll die verarbeitende Industrie ihre Vorratshaltung um die Hälfte abgebaut haben.

Als recht gut verkäuflich erwiesen sich Eimer, geblasene und im Spritzguß hergestellte Erzeugnisse. Gegen Ende 1972 sind voraussichtlich auch Anstrichmittel aus Niederdruckpolyäthylen erhältlich, doch mag das auch bis 1973 dauern.

Milchflaschen aus Kunststoff von ½ Gallon (1,89 Liter) Fassungsgehalt haben im abgelaufenen Jahr zum erstenmal den Wettbewerb auf gleicher wirtschaftlicher Grundlage aufnehmen können. Die Molkereien gehen dazu offenbar nur nach und nach über. Während Kunststoffflaschen für Lösungsmittel ein großes Absatzgebiet darstellen, ist das bei Milchflaschen in geringerem Maße der Fall.

Für Schleuderguß geeignete Harze lassen 1972 eine Umsatzsteigerung von 33 % auf 40 Millionen Pfund erwarten. Bei Rohren für technische Zwecke ist mit einer weiteren Zunahme um 15 % auf etwa 120 Millionen Pfund zu rechnen, so daß sich hier für Niederdruckpolyäthylen günstige Absatzmöglichkeiten bieten. Bi

Amerikanische Monographie über pulverförmige Polymerisate

Ein seit 28 Jahren bestehendes Forschungsunternehmen hat eine kostenlos erhältliche Druckschrift veröffentlicht, die sich mit der künftigen Entwicklung und dem Absatz pulverförmiger Polymerisate in aller Welt befaßt. Nach dieser Quelle wird sich der Verbrauch des Jahres 1971 auf 98 Millionen Pfund belaufen und bis 1976 um 135 % auf 230 Millionen Pfund anwachsen.

Daran ist Nordamerika mit etwa 50 % des Verbrauches beteiligt, Europa mit 44 % und Japan mit 6 %, doch ist der Bedarf an den einzelnen Kunstharzen ziemlich unterschiedlich. An erster Stelle sind bei hitzehärtbaren Kunstharzen Epoxid-, Acryl- und Polyesterharze zu erwähnen, bei den Thermoplasten Polyäthylen, PVC, Polyamide und Fluorkohlenstoffe.

Die erwähnte Monographie umfaßt 350 Seiten und behandelt alle Gesichtspunkte dieses aussichtsreichen Wirtschaftszweiges. Bi

Bezugsquelle: De Bell & Richardson, Inc., c/o Mr. E. S. Childs, Hazardville Station, Enfield (Connecticut) 060 82 (USA)

Verpackungsrekord mit Aufschumpffolie

Bei der Großbrauerei P. Ballantine & Sons, Newark (New Jersey) – Jahresausstoß 5 Millionen Barrels – ist vor kurzem die hundertmillionste Halbdutzendpackung Bierdosen mit der Aufschumpffolie *Reynolon* der Reynolds Metals Co. vom Fließband gerollt. Das bedeutet, daß damit 600 Millionen Sechserpackungen Bierdosen auf den Markt gekommen sind.

Bei diesem Material handelt es sich um eine glasartig durchsichtige Folie aus Polyvinylalkohol. Sie ist von hoher Schlagfestigkeit, Dehn- und Reißfestigkeit, wodurch die Bierdosen vor Staub und Schmutz geschützt in den Besitz der Verbraucher gelangen.

Ergänzend interessiert, daß die genannte Brauerei für ihr Bier Aluminiumdosen verwendet und diese zusammen mit anderem Haushalt-Aluminiumschrott zurücknimmt. Bi

Paletten aus selbstlöschendem Kunststoff

In hohen Stapeln außerhalb von Lagergebäuden übereinandergetürmte Paletten aus Holz sind nach den Erfahrungen amerikanischer Versicherer häufig die Ursache von schweren Schadenfeuern gewesen. Aus diesem Grunde empfiehlt ein Hersteller seine Kunststoffpaletten aus Polystyrolperlen und einem flammverzögernden Papier. Sie sind selbstlöschend und lassen sich unbedenklich auch unter Dach lagern. Nähere Aufschlüsse sind vom Hersteller erhältlich. Bi

Willcox & Gibbs, Inc., Spur Pallet Division, 214 W. 39th Street, New York (N. Y.) 100 18 (USA)

Strapazierfähige Foliensäcke

Von einer brasilianischen Herstellerfirma (ITAP S.A.) bezieht ein nordamerikanisches Unternehmen strapazierfähige Foliensäcke in drei verschiedenen Ausführungen für Füllinhalte von 25 bis 50 kg mit verstärkten Ecken. Sie sind für automatische Füllanlagen hoher Geschwindigkeit bestimmt und eignen sich für Handelsdünger, Sämereien, Gartenerzeugnisse und Komposterde. Die Säcke bestehen aus Nie-

derdruckpolyäthylen und sind mit einem Einfüllventil versehen. Verglichen mit dreiwandigen Papiersäcken, die an einer Innenseite mit Asphalt beschichtet sind, haben die hier beschriebenen Foliensäcke eine um 75 % geringere Durchlässigkeit für Feuchtigkeit. Außerdem lassen sie sich besser stapeln und sind von höherer Reißfestigkeit. Das Material existiert in den Sorten glasartig durchsichtig und undurchsichtig. Bi

U.S.I. Industrial Chemicals Co., U.S.I. Film Products Department, 99 Park Avenue, New York (N. Y.) 100 16 (USA)

Mit Computer konstruierte Palette

Als Beispiel für die Möglichkeit, Industrieerzeugnisse mit einem Elektronenrechner zu konstruieren, bietet ein nordamerikanischer Verarbeiter eine aus Niederdruckpolyäthylen in einem Stück gespritzte massive Palette auf neun Füßen an, *Super D Pallet* genannt.

Bei der Berechnung ihrer Konstruktion wurde besonderes Gewicht auf ein günstiges Verhältnis zwischen Gewicht, Festigkeit und Starrheit gelegt. Als Gewicht gibt der Hersteller etwas über 21 kg an; Paletten üblicher Bauart aus Holz wiegen dagegen bis zu 39 kg.

Eingehende Versuche haben den Nachweis geliefert, daß Paletten dieser Art eine ruhende Belastung von 11 t vertragen, so daß sie in praktisch unbegrenzter Höhe beladen werden können. Dynamische Lasten sind nur durch die Hebeleistung des Gabelstaplers begrenzt. Bei Versuchen hob ein Gabelstapler, dessen Gabeln in der Mitte eng gestellt waren, eine Palette dieser Art. Dabei ragten über 75 % der Last über die Gabeln hinaus, doch gab die Palette dabei kaum nach.

Ihre Maße sind 102×120 cm bei 15 cm Dicke, so daß ineinander gestapelte Paletten eine Höhe von nur 7 cm haben.

Der Hersteller benutzt neben seiner eigenen Technik eine Lizenz von Phillips Petroleum.

Insbesondere hebt er die große Lebensdauer seiner Paletten hervor, die zwei Jahrzehnte beträgt, während hölzerne höchstens sieben Jahre halten und während dieser Zeit mehrmals instand gesetzt werden müssen. Bi

PDQ Plastics, Inc., 245 Frelinghuysen Avenue, Newark (N. J.) 07 114 (USA)

Neue Schaumstoffreihe

Auf der vor kurzem veranstalteten Tagung der American Chemical Society gab ein Vertreter der Upjohn Co. (Kalamazoo, Michigan 49 001) nähere Aufschlüsse über eine neue wärme- und feuerbeständige Reihe von Schäumen und ihre Einsatzmöglichkeiten Auskunft. Sie sind in den Laboratorien der genannten Gesellschaft entwickelt worden und eignen sich für Bau- und Dämmzwecke, auch zum Isolieren von Rohren, Wänden und Decken, zu Verbundplatten, zum Vergießen an Baustellen, zum Aufsprühen, zu Schichtstoffen, auch zum Ummanteln von Flüssigkeitsbehältern.

Es handelt sich um polymerisierte Isocyanate, mit Harnstoffen verwandte Isocyanurate. Sie liefern bei atmosphärischem Druck starre Schäume von ähnlichen Eigenschaften wie Holz, Stahl oder Aluminium. Daher eignen sie sich auch zum Eingießen von gedruckten Schaltungen, für Gehäuse von Kühl- und Gefrierschränken. Unter der Einwirkung von Hitze verkohlen sie, ohne zu zerfallen. Erst nach fünf Stunden gelang es, mit einem Schweißbrenner, der eine Temperatur von über 1000 °C entwickelte, durch ein 25,4 mm dickes Stück Schaumstoff mit der Typenbezeichnung Isoderm 25 ein Loch zu brennen, während ein Muster eines Urethanschaumstoffes in bereits etwa zehn Minuten durchgebrannt war. Bi

Chronik Informationen Literatur

Mitteilungen des
Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Walter Eggimann, dipl. Ing. chem. ETH, Aubrigstraße 9, 8810 Horgen

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 10 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Chronik



Prof. Dr. Eugène Constant Grob

(† 31. Mai 1972)

E. C. Grob wurde 1914 in La Chaux-de-Fonds geboren, besuchte die Primar- und Sekundarschule in Pfäffikon (Zürich), durchlief die Chemieabteilung des Technikums Winterthur, immatrikulierte sich an der Universität Bern und schloß 1946 sein Chemiestudium mit der Dissertation *Beitrag zur Aneurinbestimmung, Vergleich zwischen dem Thiochrom- und Phycomyces-Test* ab. Diese Arbeit wurde teils im chemischen, andernteils im botanischen Institut unter der Leitung von Professor Schopfer ausgeführt. Es folgten fünfzehn Jahre intensiver Lehr- und Forschungstätigkeit im ausgeprägt biochemisch orientierten botanischen Institut. In diese Zeit fällt die Habilitationsarbeit, in der E. C. Grob den Syntheseweg des Carotins in der lebenden Zelle aus Essigsäure mit Hilfe der Isotopentechnik aufzeigen konnte, wofür ihm auch der Preis der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft und die Werner-Medaille zuerkannt wurden. Die Schweizerische Chemiestipendienstiftung ermöglichte ihm 1960/61 einen Forschungsaufenthalt im von Professor Lynen geleiteten Max-Planck-Institut für Zellchemie in München. Nach Bern zurückgekehrt, wurde er zum Extraordinarius befördert und mit der organisch-chemischen Ausbildung der Pharmazie- und Biologiestudenten und mit Vorlesungen aus dem Gebiet der Biochemie betraut. Vor zwei Jahren hatte er auch noch die

organisch-chemische Vorlesung für Medizinstudenten übernommen. Ebenso intensiv und erfolgreich wie dem Unterricht widmete er sich der Forschung. Mit einer stattlichen Zahl begeisterter Lizentianden, Doktoranden und Assistenten bearbeitete er verschiedene Probleme der pflanzlichen Biochemie, vor allem solche der Chloroplasten. Mit gleicher Hingabe widmete er sich den Fakultätsgeschäften. Durch unermüdliche Mitarbeit in zahlreichen Kommissionen und viele wohlüberlegte Anregungen war er auch in diesem Gremium eines der aktivsten Mitglieder. Alle diese Leistungen an der Universität wurden ihm vom Staat 1971 mit der Beförderung zum Ordinarius honoriert.

Aber auch der Schweizerische Chemiker-Verband verdankt dem Verstorbenen sehr viel. Er gehörte bis zu seinem Tode dem Vorstand an und präsidierte von 1965 bis 1970 die wissenschaftliche Kommission des Verbandes. In dieser Eigenschaft organisierte er mit großem Einsatz eine Reihe wissenschaftlicher Tagungen.

Außerhalb der beruflichen Tätigkeit fand Eugen Grob besonders Freude in der Musik und am eigenen Musizieren; eine Zeitlang war er auch Präsident der Berner Liedertafel. Für die mit den Jahren stetig steigende Arbeitslast konnte er im Kreise seiner Familie über Wochenende und kurze Ferien in einem ruhigen Bauernhaus im Emmental immer wieder neue Kräfte sammeln. In dem wohlverdienten Urlaubssemester, das er im April dieses Jahres antrat, wirkte er heiter und ausgeruht. Die Nachricht vom plötzlichen Hinscheiden dieses so tätigen Menschen war für seine Mitarbeiter, Kollegen und Freunde unfassbar. S.

Ehrungen

Paul-Karrer-Medaille. Prof. Dr. Georg Wittig, Leiter des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg, ist mit der Paul-Karrer-Medaille geehrt worden. Die Medaillenverleihung ist jeweils an einen Vortrag gebunden, zu dem die Stiftung für die Paul-Karrer-Vorlesung in ein- oder zweijährigem Turnus einen hervorragenden Forscher auf dem Gebiet der Chemie einlädt. Das Thema des Vortrages von Professor Wittig lautete: «Scurriles um Kohlenwasserstoffe auf meinem Wege von den Diylen zu den Yliden.»

Bamhauer-Medaille. Die Koninklijke Nederlandse Vereniging voor Luchtvaart, Amsterdam, verlieh Prof. Dr. h. c. E. Amstutz, alt Direktionspräsident der EMPA, die Bamhauer-Medaille.

Ernennungen

Universität Bern. Dr. Heinz Kohler und Dr. Konrad Lauber wurden als Lektoren für Biochemie an der medizinischen Fakultät gewählt.

Universität Genf. Dr. Gilbert Vuilleumier wurde als Lehrbeauftragter für Nuklearphysik gewählt.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Der Bundesrat hat in Anerkennung ihrer der ETH Zürich geleisteten Dienste folgenden Herren den Titel eines Professors verliehen: Dr. phil. Rudolf Fichter, Sektionschef I bei der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt für Industrie, Bauwesen und Gewerbe (EMPA), Dr. sc. techn. Robert Fritzsche, Direktor der Eidgenössischen Versuchsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau in Wädenswil, sowie Dr. phil. Hans R. Lüthi, Sektionschef Ia bei der gleichen Versuchsanstalt. – Es haben sich habilitiert: Dr. Theodor Koller für Biophysik und Dr. Rolf Schmid für Petrographie.

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. Dr. Gregory Wannier, Professor an der Universität von Oregon (Eugene, USA), wurde als Gastprofessor für theoretische Physik eingeladen.

Rücktritt

Ciba-Geigy AG. Prof. Dr. A. Wettstein ist nach mehr als 40-jähriger Tätigkeit bei Ciba-Geigy AG in den Ruhestand getreten. Er bleibt jedoch Mitglied des Verwaltungsrates.

Geburtstag

Professor Balke 70 Jahre alt. Professor Siegfried Balke, von 1953 bis 1962 Post- und Atomminister in der Bundesrepublik Deutschland, vollendete am 1. Juni 1972 das 70. Lebensjahr. Balke, der nach einem Chemie-Studium 1925 in München zum Dr.-Ing. promovierte und von der TH Clausthal den Titel eines Dr. rer. nat. h. c. erhielt, war langjähriger Vorsitzender des Deutschen Verbandes technisch-wissenschaftlicher Vereine (DVT) und der Hauptgruppe Ingenieurausbildung des Vereins Deutscher Ingenieure (VDI). Neben Politik und Wirtschaft – Balke war Präsident der Bundesvereinigung der Deutschen Arbeitgeberverbände – galt das besondere Interesse seit langem den Wechselwirkungen zwischen Technik und Gesellschaft.

Verstorben

† Aharon Katzir-Katchalsky. Am 30. Mai 1972 wurde Aharon Katzir-Katchalsky, Direktor des Polymer Department des Weizmann-Instituts in Rehovot (Israel), beim Attentat im Flughafen Lod bei Tel Aviv im Alter von 58 Jahren getötet. Das wissenschaftliche Werk von Katzir-Katchalsky ist vielfältig. Sein Interesse für makromolekulare Chemie hatte ihn 1946 auch für ein Jahr in das Laboratorium von Professor Werner Kuhn nach Basel geführt. Einen großen Teil seiner Arbeit hat er den biologischen Stofftransporten gewidmet. Mit der Einführung der irreversiblen Thermodynamik in die Biologie ist er in weitesten Kreisen der Biologie bekanntgeworden. Eine neuentwickelte Variante der Thermodynamik, die er als «Netzwerk-Thermodynamik» bezeichnete und in der er bedeutsam erweiterte Anwendungsmöglichkeiten erblickte, war eine seiner letzten Arbeiten. Als gemeinsamer Nenner seiner Arbeiten kann das Bestreben gelten, für wichtige biologische Funktionen exakte und quantitative physiko-chemische Grundlagen zu schaffen, und zwar mit Hilfe des Studiums der fundamentalen Prozesse, der Formulierung der sie beherrschenden Prinzipien und der Ausarbeitung von prinzipiell ähnlich arbeitenden Modellen. Professor Katzir-Katchalsky war u. a. Ehrendoktor der Universität Bern sowie Präsident der Internationalen Union für Reine und Angewandte Biophysik.

Berichte Informationen

Nestlé Aliment AG

An der Generalversammlung der Nestlé Aliment AG wurden Dr. M. Odier und Dr. F. W. Schultheß neu in den Verwaltungsrat gewählt.

Schweizerische Arbeitsgemeinschaft für Umweltforschung

Die als Zweiggesellschaft der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft neu gegründete Schweizerische Arbeitsgemeinschaft für Umweltforschung hat Dr. Otto Tschumi, Professor für Ökologie und Evolution an der Universität Bern, zu ihrem ersten Präsidenten gewählt.

Jubiläumstagung der Sigrist-Photometer AG, Zürich, vom 24./25. September 1971 auf dem Bürgenstock

Die Sigrist-Photometer AG, die seit ihrer Gründung ein für damalige Begriffe hochmodernes, als Zweistrahlgerät mit optischem Nullabgleich ausgelegtes Photometer (Abb. 1)

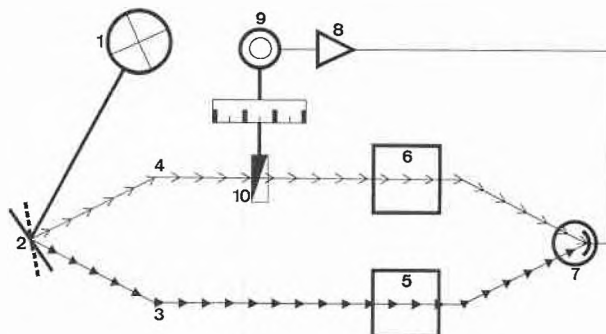


Abb. 1. Schematische Darstellung des Sigrist-Photometers

- | | |
|--------------------|--------------|
| 1 Lichtquelle | 6 Bezugsmaß |
| 2 Flimmerspiegel | 7 Photozelle |
| 3 Meßstrahl | 8 Verstärker |
| 4 Vergleichsstrahl | 9 Servomotor |
| 5 Meßzelle | 10 Meßblende |

herstellt, vertreibt und laufend verbessert, hat anlässlich ihres 25jährigen Bestehens zu einer Jubiläumstagung eingeladen. Im Rahmen dieser Tagung haben eine Reihe von Referenten über aktuelle Probleme der Luft- und Wasserverunreinigung berichtet:

- Trübungsmessungen in Wasser
Herr K. Dietlicher, Wasserversorgung Zürich
- Trübungsmessungen in Luft und Gasen
Herr Dr. G. Leutert, ETH Zürich
- Zur Einhaltung der Staubkonzentration bei Tierversuchen
Herr F. Gono, Klinikum Essen der Ruhr-Universität Bochum
- Trübungsmessungen in Kläranlagen
Herr H. F. Weißmann, LINEG-Moers
- Kontinuierliche Prozeßüberwachung mit optischen Meßgeräten
Herr PD Dr. B. Böhlen, ETH Zürich

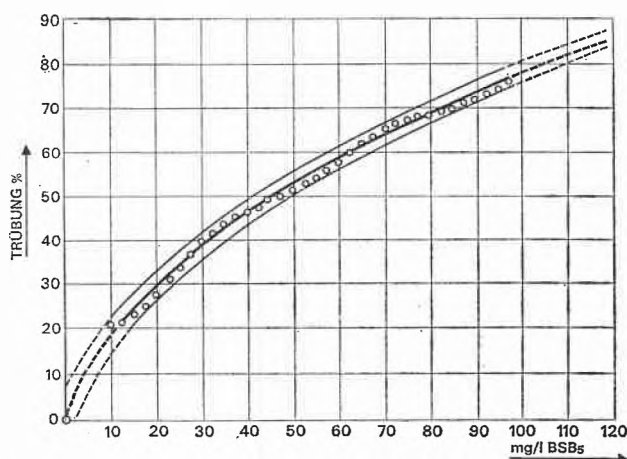


Abb. 2. Korrelation der Trübung mit dem Biochemischen Sauerstoff-Bedarf BSB₅.

Die Erfassung von Verunreinigungen durch Trübungsmessungen stand offensichtlich im Vordergrund des Interesses (vgl. dazu Beilage «Technik» der NZZ, Nr. 190 vom 24. 4. 1972).

Obschon sich das in Abb. 1 schematisch dargestellte Gerät grundsätzlich für Absorptions-, Reflexions-, Fluoreszenz- und Trübungsmessungen eignet und als Folge seiner besonders hohen Robustheit und Betriebssicherheit in den verschiedensten Anlagen für solche Messungen vorwiegend zur kontinuierlichen Überwachung und Steuerung bzw. Regelung eingesetzt wird, ist die Erfassung von Aerosolen und von Trübungen in Wasser besonders attraktiv. Anlässlich der Jubiläumstagung zeigte denn auch H. F. Weißmann, daß unter gewissen Voraussetzungen eine reproduzierbare Korrelation zwischen dem Biochemischen Sauerstoff-Bedarf (BSB₅) und der gemessenen Trübung besteht (Abb. 2), so daß Anhaltspunkte zu einer objektiven kontinuierlichen Überwachung der Funktionsweise von Kläranlagen mittels Trübungsmessungen vorliegen. Es dürfte damit eine beträchtliche Ausweitung der Produktion der gefeierten Firma zu erwarten sein. W. Simon

**Zweites Jahrestreffen der
«European Environmental Mutagen Society» (EEMS)
in Zinkovy (CSSR)
vom 10. bis 12. Mai 1972**

Etwa 140 Wissenschaftler aus 18 Ländern, Mikrobiologen, Biochemiker, Genetiker, Cytologen, Toxikologen, Pharmakologen trafen sich im Schloß Zinkovy, um sich über die neuesten Entwicklungen und Probleme, Forschungen und Ergebnisse auf dem Gebiet der chemischen Mutagenese zu informieren. Die perfekte Organisation, die ruhige Lage und die herzliche Gastfreundschaft der Tschechen schufen dabei die richtige Stimmung, diese subtilen Probleme in Diskussionen, Gesprächen und Vorträgen von allen Seiten betrachten zu können.

Die vorgetragenen Resultate stammten zum größeren Teil aus dem Gebiet der Cytogenetik, wahrscheinlich weil dieser Teil der Methodik am weitesten fortgeschritten ist und sich auf Pflanzen und Säugetiere bis hinauf zum Menschen *in vitro* wie *in vivo* anwenden läßt. Wie allerdings die Ergebnisse letzten Endes zu interpretieren sind, konnte auch diesmal nicht befriedigend geklärt werden. Trotz dieser ausgeprägten Vorherrschaft bot das Meeting auch für Forscher anderer Richtungen genügend Gesprächsstoff und Anregungen. So befaßten sich die beiden «invited lectures» mit genetischen und molekularbiologischen Grundlagen der Mutagenitätstests, wobei die eine im Zusammenhang den Einfluß der sogenannten Mutator-Gene auf die Rate sowohl der spontanen wie der induzierten Mutationen darstellte, während die andere auf Möglichkeiten und Schwierigkeiten bei Mutagenitätstests mit Bakterien und Zellkulturen hinwies. Was nun diese Vielfalt möglicher Tests auf mutagene Wirkungen chemischer Stoffe auszusagen hätte, welche Verbesserungen in praktischer und methodischer Hinsicht wünschenswert wären und welche Schlußfolgerungen für die Volksgesundheit daraus zu ziehen wären, mit diesen Themen befaßte sich zum Schluß noch eine Diskussion am runden Tisch. Sie läßt sich kurz dahin zusammenfassen, daß ein einzelnes, aussagekräftiges und zuverlässiges Testsystem nicht existiert; nicht einmal eine Kombination verschiedener Systeme vermag alle Einzelfälle zu erfassen, denn im Gegensatz zu den wenigen Arten von ionisierenden Strahlen sind chemische Mutagene derart verschieden und haben unterschiedliche Wirkungsmechanismen, daß ein einzelner Testorganismus bei weitem nicht über alle mutationsauslösenden Möglichkeiten einer Substanz Auskunft geben kann. Der WHO-Report über die Ge-

fahren mutagener Wirkungen bei Medikamenten* wurde erwähnt, und die darin enthaltenen Empfehlungen fanden Anklang, besonders auch der Aufruf an die Regierungen und wissenschaftlichen Körperschaften, die Mutagenitätsforschung auf breiterer, interdisziplinärer Basis stärker zu fördern.

Mit diesem Appell nach außen und dem Aufruf an die Mitglieder der EEMS, stärker als bisher sich auch den praktischen Aspekten der Prävention zu widmen, schloß dieser wohlgelungene Anlaß, und die Teilnehmer wurden eingeladen, sich 1973 in der alten Universitätsstadt Uppsala wiederum zusammenzufinden.

J. P. S.

* WHO Technical Report Series No. 482, *Evaluation and Testing of Drugs for Mutagenicity: Principles and Problems*, Genf 1971.

IUPAC Informations

A new unit of enzyme activity 'katal' in place of the old enzyme unit has been recommended by the IUPAC-IUB Commission on Biochemical Nomenclature. 'Katal' is based on moles transformed per second. Also for the first time, a logical and systematic organization of peptidases has been evolved by this Commission. These recommendations have been incorporated in a new edition of *Enzyme Nomenclature* scheduled for publication later this year.

The Commission on Equilibrium Data has started work on the compilation of Equilibrium Constants of Liquid-Liquid Distribution Reactions and Critical Surveys of Solution Equilibrium Constants, and is continuing that on Inorganic and Organic Stability Constants.

Other Reports from IUPAC Committees included in this issue are from: Commission on Automation of Section on Clinical Chemistry; Interdivisional Committee on Machine Documentation in the Chemical Field; Section on Pesticides; Finance Committee; Section on Organic Coatings; Analytical Chemistry Division Executive Committee, and Commission on Analytical Radiochemistry and Nuclear Materials.

The results of a survey by the Commission on Microchemical Techniques and Trace Analysis on purification of chemicals for trace analysis are presented. The survey is based on a questionnaire sent to 240 laboratories all over the world. According to the total average of Europe and Rest of the World, 58 % of the laboratories doing trace analysis purify the reagents used and 42 % do not because they either conduct trace analysis without any reagents by means of physical methods (10 %) or else employ high purity reagents which are commercially available (32 %).

Brief accounts of ten IUPAC-sponsored Symposia (1971 till 1972) are included.

Detailed information on some 13 forthcoming IUPAC-sponsored Symposia is given.

Information on a number of important recent and forthcoming IUPAC publications, as well as a comprehensive list of all IUPAC Publications issued in 1971, is given.

Definitions, Terminology, and Symbols in Colloid and Surface Chemistry – I

This Appendix to the *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units* (Butterworths, 1970) has been prepared by the Commission on Colloid and Surface Chemistry of the Division of Physical Chemistry of IUPAC. A tentative version of these proposals was issued by IUPAC as *Tentative Nomenclature Appendix No. 3* (January 1970) to the *Information Bulletin*; the text has been revised in the light of the criticisms, comments, and suggestions which were received.

The Appendix consists of three Sections: the first is concerned with definitions and terminology and with recommendations for appropriate symbols; the second is a list of recommended symbols, and the third an alphabetical index of terms defined, together with the corresponding symbols. The areas dealt with are: Adsorption and Spread Monolayers; Mechanical and Thermodynamic Properties of Surfaces and Interfaces; Definition and Classification of Colloids; Preparation and Processing of Colloidal Systems; Stability of Colloidal Systems, Aggregation, Coagulation, Flocculation; Surface Active Agents; Fluid Films; Colligative and Related Properties; Attraction and Repulsion; Sedimentation, Creaming, Centrifugation, and Diffusion; Electrochemical Terms in Colloid and Surface Chemistry; Electrokinetics.

The purpose of this document is to propose a consistent nomenclature for workers in spectrochemical analysis. Many of the terms have already been defined in several nomenclature documents, especially those developed by IUPAC, IUPAP, and ASTM. The fact that many of the symbols, units, nomenclature, and definitions previously recommended are repeated in this document demonstrates that the nomenclature of a specific field, i. e., spectrochemical analysis, is deeply rooted in the general nomenclature of chemistry and physics. However, the adaptation of a general system to a specialized field required a careful selection of general terms and the addition of new ones. The tentative version of Part I was published as *Tentative Nomenclature Appendix No. 1* (December 1969) to the *Information Bulletin*. After careful revision the Commission on Spectrochemical and other Optical Procedures for Analysis of the Analytical Chemistry Division has now produced a definitive version for IUPAC.

Included in Part I are the following: General Recommendations and Practices; Terms and Symbols for Physical Quantities in General Use; Terms, Symbols, and Units Related to Radiant Energy; Terms and Symbols for Description of Spectrographic Instruments; Terms and Symbols Related to Analytical Procedures; Terms and Symbols Related to Fundamental Processes Occurring in Light (Excitation) Sources; Photographic Intensity Measurements (Photographic Photometry). A statement by ASTM on General Principles of Nomenclature Standardization is reprinted as an Appendix. A second Appendix deals with Application of the Concept of Optical Conductance.

Available as a reprint from: IUPAC Secretariat, Bank Court Chambers, 2-3 Pound Way, Cowley Centre, Oxford OX4 3YF (U.K.).

Zwei neue Preise für Naturwissenschaften

Zwei bedeutende Preise für Naturwissenschaften, die Forschern in aller Welt verliehen werden können, sind in Großbritannien von Lord Rank, dem Gründer der international bekannten Rank-Organisation, gestiftet worden. Lord Rank starb kurz vor der Ankündigung der Preise, für die er zwei Fonds zu je 500 000 Pfund eingerichtet hatte. Ein Kuratorium wird die Fonds verwalten.

Die Preise sind für Wissenschaftler aus Gebieten bestimmt, auf denen keine Nobelpreise verliehen werden. Die Rank-Preise werden für Forschungsarbeiten vergeben, die zu großen Fortschritten auf dem Gebiet der menschlichen Ernährung, der Tierernährung und des Pflanzenanbaus einerseits und der Optoelektronik andererseits führen.

Darin zeigt sich das große Interesse an wissenschaftlicher Arbeit Lord Ranks für die Zukunft der Menschheit. Das erste Gebiet erstreckt sich in erster Linie auf die Nah-

versorgung der Welt. Das zweite ist ein Thema, mit dem sich viele zur Rank-Organisation gehörende Firmen befassen, und betrifft die Kommunikation im weitesten Sinne. Die Optoelektronik ist, wie ihr Name andeutet, die Wissenschaft von der Optik und Elektronik, die u. a. eine wichtige Rolle spielt bei der Nachrichtendarstellung über große Entfernungen, beim computergestützten Konstruieren, in der Lasertechnik usw.

Zwei aus namhaften Wissenschaftlern zusammengesetzte beratende Ausschüsse werden Empfehlungen für die Auszeichnung machen. Vorsitzender des einen Ausschusses ist Professor Arnold Spicer, Leiter des Lord Rank Research Centre, und Vorsitzender des anderen Dr. Frank Jones, geschäftsführender Direktor von Mullard. Die Höhe der Preissumme wurde noch nicht festgelegt, aber sie dürfte beachtlich sein. Die ersten Auszeichnungen werden in den nächsten zwölf Monaten erfolgen.

Das Kuratorium wird außerdem Gelder für Forschungsstipendien und zur Abhaltung von Seminaren für Naturwissenschaftler aus den beiden Gebieten bereitstellen. BI

Ausbau des Betriebsingenieurstudiums an der ETH Zürich

Die Ausbildung zum Betriebsingenieur an der ETH Zürich erfolgte bisher im Rahmen eines Vertiefungsstudiums in den obersten drei Semestern an der Abteilung für Maschineningenieurwesen. Mit dem jetzigen Sommersemester wurde für die Ausbildung in Betriebswissenschaften an dieser Abteilung eine eigene Studienrichtung geschaffen (neben den Richtungen Allgemeiner Maschinenbau und Verfahrenstechnik), gestützt auf den neuen Studienplan für ein achtsamestriges Normalstudium. Diese neue Ausbildungskonzeption sowie die Auswertung einer Umfrage über die Anforderungen der Wirtschaftspraxis an den Betriebsingenieur werden nun im Organ des Betriebswissenschaftlichen Institutes der ETH, der Zeitschrift *Industrielle Organisation* (vom Juni), umfassend dargestellt. Dem Betriebsingenieur fällt in der Praxis die Aufgabe zu, in Unternehmungen organisatorische Strukturen und die sich darin vollziehenden Prozesse zu gestalten und zu lenken. Sehr oft ist er zudem ein Mittler zwischen den technischen und organisatorisch-wirtschaftlichen Bereichen der Unternehmung.

Nach dem Maschineningenieur-Grundstudium setzt die Vertiefung der Studien in Richtung Betriebswissenschaften im 5. Semester ein. Parallel dazu muß der angehende Betriebsingenieur einen Fachzweig der anderen Richtungen vertieft studieren (z. B. Textiltechnik, Fertigungstechnik, mechanische Verfahrenstechnik oder Feintechnik usw.). Mit der Einführung des neuen Studienplanes sind die Kernfächer der Betriebsingenieurausbildung inhaltlich erheblich umgestaltet worden; diese betriebswissenschaftlichen Vorlesungen vermitteln vor allem Sach- und Methodenkenntnisse. Daneben wurden weitere Fachgebiete, wie Betriebswirtschaftslehre und Arbeitswissenschaften, ausgebaut und Mathematik, Elektronische Datenverarbeitung sowie Unternehmensplanung und -führung neu in den Studienplan aufgenommen.

Abwasserreinigungsanlage der CIBA-GEIGY AG in Monthey in Betrieb

Nach einer Bauzeit von knapp zwei Jahren wurde am 23. Juni die Abwasserreinigungsanlage (ARA) des Werkes Monthey offiziell dem Betrieb übergeben. Der Anlage werden die Abwässer des Werkes und die kommunalen Abwässer der Stadt Monthey (11 000 Einwohner) zugeleitet.

Im Werk Monthey arbeiten zur Zeit rund 1900 Personen. Die Jahresproduktion liegt bei rund 80 000 Tonnen End- und Zwischenprodukten für die Divisionen Farbstoffe, Kunststoffe und Additive, Agrarchemie. Die Abwasserreinigungsanlage wurde etwa 800 m vom Werk entfernt direkt an der Rhone erbaut und ist so konzipiert, daß sie die Abwässer einer stets steigenden Produktion des Werks übernehmen kann, ebenso die kommunalen Abwässer der Stadt Monthey bis zu einer maximalen Einwohnerzahl von 20 000 Personen.

Die Großanlage kostet, ohne Zuleitungskanäle, rund 21 Millionen Franken. Der Investitionsanteil der Stadt Monthey wird etwa drei Millionen Franken betragen. Der aus der biologischen Reinigungsanlage anfallende Belebtschlamm wird in einem 9 m hohen Etagenofen verbrannt.

Wir kommen in unserer Augustnummer auf das Werk der CIBA-GEIGY AG in Monthey zurück.

Neues aus der Welt der Physik

Die neuesten Ergebnisse akademischer und industrieller Forschungs- und Entwicklungsarbeit auf dem Gebiet der Physik waren letzthin in der 56. Physikausstellung, die vom Institute of Physics, einer wissenschaftlichen Vereinigung in London, veranstaltet wurde, zu sehen. 1905 fand die erste dieser alljährlichen «Ausstellungen von Ideen» statt, und ihre Kontinuität wurde nur durch die beiden Weltkriege unterbrochen. Inzwischen ist die Ausstellung zu einem wissenschaftlichen Ereignis von internationalem Rang geworden, das einen Einblick in die Physik von morgen gewährt.

In diesem Jahr wurden auf 67 Ständen die neuesten Verfahren, Instrumente und Werkstoffe aus den Gebieten der reinen und der angewandten Physik vorgestellt.

Etwa die Hälfte dieser Stände wurden von Firmen beschickt, und die gezeigten Instrumente und Apparaturen waren größtenteils Prototypen. Einige spezialisierte Verlage stellten außerdem ihre neuesten Fachbücher vor. Die übrigen Stände wurden von britischen Universitäten, Colleges, polytechnischen Anstalten, Forschungseinrichtungen der Ministerien, Forschungsräten und -instituten zusammengestellt und zeigten die jüngsten von ihnen entwickelten Forschungsinstrumente und -techniken.

Seit einigen Jahren können auch andere Länder an der Physikausstellung teilnehmen, und so waren 1971 Frankreich, die Bundesrepublik, die Niederlande, Israel und Ungarn vertreten. In diesem Jahr werden sich holländische und amerikanische Firmen daran beteiligen. Der Ausstellungsausschuß lädt außerdem ein Land oder eine Gruppe von Ländern ein, einen Sonderbeitrag zu gestalten, der ihre eigenen wissenschaftlichen Ressourcen veranschaulicht. Frankreich, die Bundesrepublik, die Niederlande und Italien waren bereits unter den Gastländern, und die Bundesrepublik wird im kommenden Jahr wahrscheinlich wiederum eingeladen werden. Die Ausstellung wird auch von vielen Physikern aus Übersee besucht.

Zu den besonderen Ereignissen in diesem Jahr gehörte ein Beitrag der Abteilungen Elektronik und Optik des Instituts aus Anlaß der Verleihung des Nobelpreises im Jahre 1971 an zwei seiner Mitglieder. Der Preis für Physik ging an Professor Dennis Gabor, einen emeritierten Professor des Imperial College of Science and Technology der Universität London, der jetzt in den CBS-Laboratorien in Stamford (US-Bundesstaat Connecticut) arbeitet und den Preis für die Entdeckung der Holographie in den späten vierziger Jahren erhielt. Dr. Gerhard Herzberg vom National Research Council in Ottawa (Kanada) wurde für seinen Beitrag zu den Kenntnissen über die elektronische Struktur

und Geometrie der Moleküle, insbesondere der freien Radikale, mit dem Preis für Chemie ausgezeichnet.

Führende britische Physiker hielten Vorträge über Themen wie «Hochintensiver Schall», «Straßenverkehrslärm» und «Ein Überblick über das Ultraschallsichtverfahren». Die britische Gesellschaft für die Geschichte der Naturwissenschaften zeigte in einem Ausstellungsbeitrag wichtige Aspekte in der Entwicklung einiger Grundinstrumente auf. Außerdem wurde ein Filmprogramm veranstaltet.

Auf der eigentlichen Ausstellung demonstrierten Physiker des Sunderland-Polytechnikums Temperaturwellen in Glas, und die Forschungslaboratorien der Zentralen Elektrizitätserzeugungsbehörde führten ein optisches System zur Strommessung bei Hochspannung vor.

Die Firma Decca Radar Limited¹ veranschaulichte u. a. das Grundprinzip eines Ultraschall-Linearmotors; Stanton Redcroft Limited² aus London stellte ein neues Mikroskop vor, mit dem ein Objekt beobachtet werden kann, während es unter kontrollierten Bedingungen in einem Bereich von Umgebungstemperatur bis 1000 °C erwärmt oder abgekühlt wird.

Das Institute of Physics wurde 1918 von Mitgliedern des im Jahr 1874 geschaffenen Council of the Physical Society als Interessenvertretung der Physiker gegründet. Die beiden Vereinigungen schlossen sich 1960 endgültig zusammen, um die Tätigkeit eines Berufsverbands mit der einer wissenschaftlichen Gesellschaft zu verbinden. BI

¹ Decca Radar Ltd., Decca House, 9 Albert Embankment, London SE 1.

² Stanton Redcroft Ltd., Copper Mill Lane, London SW 17.

Bücher

Progress in Physical Organic Chemistry, Vol. 9. Herausgegeben von A. Streitwieser und R. W. Taft. VIII + 354 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 10.75. – Der vorliegende Band wird durch einen knappen (10 Seiten), aber das Wesentliche in ausgezeichneter Weise darstellenden Nachruf von A. Streitwieser auf den unerwartet früh verstorbenen Professor S. Winstein eingeleitet und durch ein vollständiges Publikationenverzeichnis des Verstorbenen ergänzt. Im ersten der fünf folgenden Kapitel behandeln M. R. Willcott, R. L. Cargill und A. B. Sears unimolekulare thermische Reaktionen, wobei das Hauptgewicht auf einer Tabelle (60 Seiten) von Aktivierungsparametern dieser Reaktionen liegt. W. C. Herndon bespricht semi-empirische MO-Berechnungen für gesättigte organische Verbindungen. Daß dabei einige wesentliche Methoden (z. B. SCF und CNDO/2) weggelassen wurden, weil davon bereits Zusammenfassungen existieren, ist bedauerlich: Eine umfassende Darstellung wäre gerade für Chemiker, die sich nicht intensiv damit befassen, nützlich gewesen. D. M. Brouwer und H. Hogeveen behandeln elektrophile Substitutionen an gesättigten Kohlenstoffatomen, J. R. Jones Protonübertragungsreaktionen in stark basischen Medien, und R. L. Schowen diskutiert, welche mechanistischen Schlüsse aus Lösungsmittelisotopeneffekten gezogen werden können: Das letztgenannte Kapitel ergänzt die von V. Gold vor zwei Jahren veröffentlichte Zusammenfassung (*Adv. Physic. Org. Chem.* 7 [1969] 259); obschon es anregend und – vor allem in den Einzelheiten – interessant ist, die beiden Darstellungen miteinander zu vergleichen, erhellt dies erneut die bedauerliche Tatsache, daß zwei Serienwerke über das gleiche Teilgebiet der organischen Chemie erscheinen. H. Zollinger

Advances in Physical Organic Chemistry, Vol. 9. Edited by V. Gold. X + 296 pages. Academic Press, London / New York 1971. Bound £ 6.00. – Jedesmal ist es ein Vergnügen, einen neu erschienenen Band dieser Serie zu studieren! Mit großem Geschick ist es dem Herausgeber, V. Gold, gelungen, aktuelle und interessante mechanistische Themen durch kompetente Autoren bearbeiten zu lassen. Im vorliegenden Band behandeln R. J. Gillespie und T. E. Peel die Super-Säuren, wobei vor allem physikalisch-chemische Aspekte zur Sprache kommen (Aciditätsfunktionen, Aktivitäten usw.). F. Ramirez und I. Ugi diskutieren die Stereochemie von Isomerisierungen am 5-wertigen Phosphor, insbesondere die Pseudorotation und die von diesen Autoren «Turnstyle Rearrangement» genannte Umlagerung: Wie auch aus einer Zusammenfassung von I. Ugi in *Angew. Chem.* 82 (1970) 766 (Fußnote) hervorgeht, bezieht sich «Turnstyle» auf die in den USA verwendeten Drehkreuze, welche in Europa kaum bekannt sind; die Wahl eines solchen Ausdruckes ist vom Standpunkt einer «globalen Wissenschaft» bedauerlich (insbesondere, wenn er von einem ursprünglich deutschen Autor stammt). Simonyi und Tüdös behandeln die homolytische Dissoziation von OH-Bindungen: Die häufigen Vergleiche mit der heterolytischen Dissoziation dieser Bindung machen diese Arbeit besonders anregend. In der letzten Arbeit diskutieren G. Modena und U. Tonellato Gewinnung und Eigenschaften von Vinylkationen und vergleichen sie mit verwandten Partikeln, z. B. Nitrilium- und Acyl-Kationen. H. Zollinger

Dimethylsulfoxid. Von D. Martin und H. G. Hauthal. XV + 494 Seiten. Akademie-Verlag, Berlin 1971. Gebunden DM 96.–. – Im Gegensatz zu einer bereits vorhandenen amerikanischen Monographie über Dimethylsulfoxid, die sich vor allem mit der biologischen (insbesondere toxischologischen) Wirkung dieser Verbindung befaßt, legen die Autoren des vorliegenden Werkes das Hauptgewicht auf die rein chemischen Aspekte des Dimethylsulfoxids als Reaktionsmedium und als Reaktionspartner. Jeder, der sich schon der oft spektakulären Effekte bei der Durchführung von Reaktionen in Dimethylsulfoxid bediente, wird diesen Band gerne zu Rate ziehen, um die Grundlagen dieser Effekte zu studieren. Das Buch bietet nicht nur auf relativ knappem Raum eine große Zahl von experimentellen Daten, sondern geht in gut lesbarer Form auf die tieferen Grundlagen dieser Effekte ein. Das Buch entspricht einem großen Bedürfnis, zumal da die Literatur über Dimethylsulfoxid nicht sehr einfach auffindbar ist. H. Zollinger

Methods in X-Ray Crystallography. Von J. W. Jeffery. XXIX + 571 Seiten. Academic Press, New York/London 1971. Gebunden £ 11.50. – Folgende Überschriften geben eine Vorstellung von dem reichen Inhalt dieses sehr guten Buches: Part I: Theory of X-ray diffraction. The uses and limitations of X-ray diffraction. Geometry of X-ray diffraction from crystals. Reciprocal lattice. Photography of the reciprocal lattice. Reciprocal lattice and divergent beam photographs. Reciprocal lattice and white radiation. Diffraction by polycrystalline material. Electron and neutron diffraction. Intensity of X-ray reflection. Further aspects of lattice theory. Part II: Instrument Geometry and interpretation. Single crystal cameras. Initial stages in photographing the reciprocal lattice. Setting the crystal and measuring cell parameters. Production and interpretation of oscillation, rotation and Weissenberg photographs and of reticulations. Measurement and interpretation of preferred orientation. Measurement and weighting of the intensities of X-ray reflections and their reduction to F_o^2 -values. Appendices. Notes on Vectors Lattice theory. The electron density expressed as Fourier series. Integrated reflection and

the shape transform. Polarization and velocity (Lorentz) factors. Anisotropic temperature factor. Mechanical integration of X-ray reflections. Safe X-ray tube shutter and universal mounting and alignment system for X-ray goniometers. High accuracy in measurement of X-ray diffraction geometry and intensity. Accurate photometer for measuring the optical density of integrated reflections. Answers to examples. – Druck und Ausstattung des vorzüglich illustrierten Buches (317 Figuren) sind sehr gut. Leider ist demzufolge der Preis für einen Studenten etwas hoch. W. Nowacki

Electron Probe Microanalysis. Zweite Auflage. Von L. S. Birks. Chemical Analysis, Vol. 17. Herausgegeben von P. J. Elving und I. M. Kolthoff. XI + 190 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, London/New York 1972. Gebunden £ 7.00. – Die Fortschritte, welche die Mikrosondentechnik in den vergangenen acht Jahren seit Erscheinen der ersten Auflage des Buches gemacht hat, sind in der vorliegenden zweiten eingehend berücksichtigt worden. Das Buch gliedert sich in neun Kapitel: 1. Einleitung. 2. Historical background. 3. Electron optics column and circuits. 4. X-ray spectrometers. 5. Detectors and energy dispersion. 6. Types of specimens, preparation, examination and interpretation. 7. Introduction to quantitative analysis: empirical methods; the correction-factor approach. 8. Advanced computer methods for quantitative analysis. 9. Related instrumentation and techniques. Als Anhang sind für die Auswertung wichtige Tabellen zusammengestellt. W. Nowacki

Chemical Statics and Kinetics of Solutions. Von E. A. Moelwyn-Hughes. Physical Chemistry, herausgegeben von E. M. Loebl. XIV + 530 Seiten. Academic Press, London/New York 1971. Gebunden £ 9.75. – Der Inhalt des Bandes wird am besten durch Angabe der Kapitelüberschriften, zum Teil ergänzt durch einige Stichworte, umrissen: *Introduction* (Struktur von Flüssigkeiten), *Fundamentals of Chemical Statistics*, *Experimental Data on Various Equilibria* (Konformations-, Dimerisierungs-, Ionen-Assoziations-Gleichgewichte, H-Brücken), *Fundamentals of Chemical Kinetics*, *Processes Controlled by Diffusion*, *The Kinetic Course of Some Simple Reactions*, *Ionic Reactions*, *Substitution at the Saturated Carbon Atom*, *Ions and Polar Molecules—Aromatic Substitution*, *Unimolecular Reactions*, *Catalyzed Reactions*, *Hydrolysis and other Solvolyses*, *Pressure Effects*, *Fast Reactions and Relaxation Phenomena*, *Correlations* (Hammett-Gleichung usw.), *Reactions between Polar Molecules*. Der Inhalt überlappt zu einem kleinen Teil mit dem, was in einer mehrsemestrigen Einführungsvorlesung über Physikalische Chemie üblicherweise geboten wird. Unter Hinweis auf zahlreiche Originalarbeiten wird die Behandlung weitergeführt, teils durch ausführliche Illustration an spezifischen Reaktionen, teils durch Anwendung von groben, aber erfolgreichen Modellvorstellungen. Dadurch behält die Darstellung stets ein gewisses Maß von Anschaulichkeit. Sie kann für den Chemiker anorganischer oder organischer Richtung bei der Ermittlung von Reaktionsmechanismen sehr wertvoll sein. Auch dem Chemiker physikalischer Richtung bietet sie vielerlei Anregungen und interessante Hinweise auf zum Teil wenig bekannte Arbeiten. Auf die neueren Theorien der Flüssigkeitsstruktur und der Reaktionskonstanten wird allerdings höchstens am Rande eingegangen. H. Labhart

Isonitrile Chemistry. Herausgegeben von I. Ugi. Organic Chemistry, a Series of Monographs, Vol. 20. XII + 278 Seiten. Verlag Academic Press, New York 1971. Gebunden \$ 14.50. – 15 Autoren geben einen Überblick über Struktur, Synthese und Reaktionen der Isonitrile. Der Stoff ist in die folgenden 10 Kapitel eingeteilt: 1. The Structure of Isonitriles

(J. A. Green II und P. T. Hoffmann), 2. Isonitrile Synthesen (P. Hoffmann, G. Gokel, D. Marquarding und I. Ugi), 3. Kinetics of the Isonitrile-Nitrile Rearrangement (K. M. Maloney und B. S. Rabinovitch), 4. Simple α -Additions (T. Saegusa und Y. Ito), 5. Cyclization Reactions (H. J. Kabbe), 6. The Reactions of Isonitriles with Boranes (J. Casanova jr.), 7. The Passerini Reaction and Related Reactions (D. Marquarding, G. Gokel, P. Hoffmann und I. Ugi), 8. Four-Component Condensations and Related Reactions (G. Gokel, G. Lüdke und I. Ugi), 9. Peptide Synthesen (G. Gokel, P. Hoffmann, H. Kleimann, H. Klusacek, G. Lüdke, D. Marquarding und I. Ugi), 10. Coordinated Isonitriles (A. Vogler). Die Literatur wird in den einzelnen Kapiteln bis etwa Mitte 1969 berücksichtigt. Ein Addendum (G. W. Gokel) sorgt dafür, daß nachträglich erschienene Arbeiten bis zum ersten Drittel 1970 vertreten sind. Die Stoffeinteilung führt an einigen Stellen zu Überlappungen (z. B. in den Kapiteln 4 und 5 sowie 4 und 6). An anderer Stelle (Teile von Kapitel 8) wird der Rahmen sehr weit gesteckt. Das Buch vermittelt sowohl eine gute Einführung in die Chemie der Isonitrile als auch einen prägnanten Überblick über den gegenwärtigen Stand der Forschung auf diesem, besonders in den letzten Jahren wieder aktiv bearbeiteten Gebiet. Von besonderem Nutzen ist es sicher auch für den Synthetiker, der sich rasch informieren möchte, was durch die vielfach tabellarische Wiedergabe des vorliegenden Materials gewährleistet wird. Die Monographie kann als knapp gefaßtes und dennoch umfassendes Werk für jeden Chemiker, der sich in das Gebiet der Chemie der Isonitrile einarbeiten möchte, empfohlen werden. H.-J. Hansen

NMR – Basic Principles and Progress/Grundlagen und Fortschritte. Herausgegeben von P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld, Vol. 6: Computer Assistance in the Analysis of High-Resolution NMR Spectra. Von P. Diehl, H. Kellerhals und E. Lustig. III + 96 Seiten. Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg / New York 1972. Gebunden DM 48,-. – Mit diesem Buch liegt endlich eine sehr gute und konzentrierte Zusammenfassung der mathematischen Grundlagen der Analyse von Kernresonanzspektren vor. Nebst einer Einführung in die quantenmechanischen Grundlagen der Berechnung von Spinsystemen wird die Arbeitsweise der einzelnen heute bekannten Computerprogramme beschrieben. Im weiteren werden auch die Berechnungsmethoden für Austauschphänomene und Doppelresonanz diskutiert. Im Anhang schließlich sind auch einige für die Kernresonanz relevante Methoden (Rechnung mit Matrizen, Methode der kleinsten Fehlerquadrate, usw.) beschrieben. Das Buch erfüllt ein echtes Bedürfnis, da bis heute noch keine ähnlich klare Zusammenstellung dieser Art existierte. Dementsprechend wird jeder, der sich ernsthaft und intensiv mit der Berechnung von Kernresonanzspektren beschäftigen will, auf dieses ausgezeichnete Buch angewiesen sein. E. Pretsch

Principles of activation analysis. By P. Kruger. XI + 522 pages. Wiley-Interscience, New York / London 1971. Band £11.75. – La monographie *Principles of activation analysis* de Paul Kruger est un ouvrage d'enseignement qui a le mérite d'être utilisable par tout étudiant ou diplômé en science ou technique, sans formation spéciale préalable en physique nucléaire ou en radiochimie. Près de la moitié de ce précis est en effet essentiellement formative, et donne au lecteur la base nécessaire, non seulement pour bien comprendre, mais encore pour utiliser la méthode de l'analyse par activation à bon escient. – Le premier chapitre est un condensé très élémentaire de physique du noyau; il est complété par l'exposé un peu plus étoffé des notions relatives à l'activation de noyaux stables; le troisième chapitre décrit l'essentiel des générateurs de radia-

tions utilisées le plus souvent pour l'activation: sources de neutrons, de particules chargées, d'électrons ou de photons. Au chapitre suivant, l'auteur présente les schémas de désintégration des radionucléides, la cinétique des désintégrations et enfin l'interaction des radiations ionisantes avec la matière. Le chapitre V est consacré aux détecteurs de radiations ionisantes et à la statistique de comptage. Enfin, le chapitre suivant dispense quelques notions de radiochimie en vue de la séparation des radionucléides et de leur préparation pour la mesure de radioactivité. – La seconde moitié de l'ouvrage traite successivement de la pratique de l'analyse par activation (aspects radiochimique, instrumental, cas particuliers), des limitations de la méthode (chimiques, radiochimiques, radiométriques) et de ses précision et sensibilité, enfin, des applications (chimie analytique des traces et son utilisation dans divers domaines des sciences naturelles notamment, méthodes analytiques plus spéciales, application à la méthode des radio-indicateurs). – Chaque chapitre est suivi d'une bibliographie bien complète, puis d'une série de problèmes proposés au lecteur. En résumé, un ouvrage d'initiation sérieuse à une méthode dont l'intérêt n'est plus à démontrer. P. Lerch

Photochromism. Herausgegeben von G. H. Brown. Techniques of Chemistry, Vol. 3, herausgegeben von A. Weissberger. XII + 853 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 22.25. – Eine Reihe von Molekülen zeigen bei der Einwirkung von Licht eine signifikante reversible Änderung des Absorptionsspektrums im sichtbaren Bereich. Dieser Effekt, Photochromie benannt, wurde meines Wissens außer in Originalarbeiten und Übersichtsartikeln noch nie eingehend zusammenfassend behandelt. Im vorliegenden Buch werden von aktiv auf diesem Gebiet arbeitenden Autoren in zehn Kapiteln die wesentlichen Mechanismen wie heterolytische und homolytische Spaltung von Bindungen, *cis-trans*-Isomerie, Tautomerie und Farbzentrenbildung besprochen. Obwohl die Darstellung der einzelnen Kapitel nicht ausgewogen ist, darf dieses Buch empfohlen werden. U. Wild

Manipulations d'Electrochimie. Introduction à la Théorie et à la Pratique de la Cinétique Electrochimique. Par J. Besson et J. Guillon. 260 pages. Masson, Paris 1972. Broché 65 F. – Il s'agit d'un ample recueil de travaux pratiques d'électrochimie destiné principalement aux étudiants de 2^e et 3^e cycle de l'enseignement supérieur. Les manipulations sont précédées systématiquement des principes théoriques nécessaires à leur compréhension, ce qui confère à ce livre le caractère d'une introduction expérimentale à l'électrochimie et permet son utilisation indépendamment des cours fondamentaux. – Les deux premières parties sont consacrées aux notions fondamentales et aux expériences simples de cinétique électrochimique. Le fait que les auteurs rompent ici volontairement avec une tradition qui veut qu'on introduise la cinétique électrochimique à partir de ses applications analytiques, contribue certainement à la clarté de l'exposé. – La troisième partie de l'ouvrage traite des expériences relatives à des applications techniques de l'électrochimie en milieu aqueux. Cet ensemble des manipulations très bien choisies et décrites d'une façon précise peut aussi bien être utilisé séparément dans le cadre des exercices d'électrochimie industrielle. – Mais c'est la quatrième et dernière partie qui fait l'originalité de cet ouvrage. Intitulée: «Méthodes électrochimiques modernes» et destinée aux études de 3^e cycle, elle constitue une véritable introduction à la recherche dans le domaine de la cinétique électrochimique. Sur ces 100 pages, les auteurs passent en revue les principales techniques transitoires (chronopotentiométrie, voltammétrie simple et cycli-

que, impulsion potentiostatique et intentiostatique). Un chapitre entier est consacré aux électrodes à disque tournant et à disque-anneau. – Les auteurs ont fait un grand effort de clarté, ce qui les a conduits parfois à choisir des exemples dont la simplicité excessive risque de donner une image trop optimiste des possibilités de la méthode en question (par exemple la double impulsion intentiostatique). Quelques points peuvent susciter des controverses comme par exemple l'emploi de la relation de Tafel dans l'analyse des résultats obtenus par la méthode d'impulsion potentiostatique. Mais il s'agit là de problèmes mineurs; ce qui est important, c'est que nous sommes en présence d'un survol complet des techniques électrochimiques qui sera très apprécié des étudiants, des doctorants et des chimistes intéressés par ces méthodes.

J. Augustynski

Luminescence Spectrometry in Analytical Chemistry. Von J.D. Winefordner, S.G. Schulmann und T.C. O'Haver. Chemical Analysis, Vol. 38. Herausgegeben von P. J. Elving und I. M. Kolthoff. XIII + 354 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 8.25. – Der Band 38 der Monographiereihe «Chemical Analysis» trägt den Titel *Luminescence Spectrometry in Analytical Chemistry*. In drei Hauptkapiteln wird die grundlegende Theorie, die Instrumentierung sowie die Methodik der Lumineszenzspektroskopie behandelt. Das Buch soll als Lehrbuch für einen Einführungskurs in die analytische Lumineszenzspektroskopie dienen. Der Text ist allgemein ausgelegt und schließt sowohl Atom- wie Molekül-Lumineszenz ein. Direkte Anwendungen auf spezifische analytische Probleme sollen erst in einem weiteren Band behandelt werden. Die Einführung in die Elektronenstruktur von Molekülen vermag nicht zu überzeugen. Statt der Diskussion der freien Elektronengasmethode und der Plattenomenklatur wäre eine Behandlung im Rahmen der Theorie der Molekülorbitale und der symmetriebedingten Auswahlregeln vorzuziehen. Im Instrumentationsteil wird der hochempfindlichen Methode des Zählens von Einzelphotonen zu wenig Gewicht eingeräumt. Die 8seitige Tabelle, die nur Verbindungen auführt, die mit Fluoreszenz oder Phosphoreszenz untersucht worden sind, ist ohne die entsprechenden Literaturangaben weitgehend wertlos. Daneben enthält dieses Buch eine Reihe von Hinweisen, welche die große praktische Erfahrung der Autoren auf diesem Gebiet zeigen und es sowohl für den physikalischen Chemiker wie auch den Analytiker lesenswert machen.

U. Wild

Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis. Edité par F.D. Snell et L. S. Ettre. Editions Wiley-Interscience, New York/Londres 1972. Vol. 14: Gold to Iodine. XIV + 616 pages. Relié £ 21.25 (Prix de souscription £ 15.50). – Les principaux chapitres de ce volume 14 sont: l'or, le graphite, l'hafnium et le zirconium, les halohydrines, les hormones, l'hydrazine et autres dérivés, les hydrocarbures, l'acide chlorhydrique, l'hydrogène, le chlorure d'hydrogène, l'acide cyanhydrique, le peroxyde d'hydrogène, les hydroxylamines, les imines, l'indigo, l'indium, l'insuline et pour terminer l'iode. Pour donner une idée de la façon dont les auteurs présentent les rubriques de cet ouvrage, examinons celle qui traite de l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire les solutions chlorhydriques et dans laquelle «l'hydrogène chloride» n'est pas compté. Après un appel historique et des généralités, l'auteur donne un certain nombre de propriétés telles que: poids spécifique, tension de vapeur, conductibilité. Remarquons que la table I est inutile puisqu'on trouve les mêmes valeurs quelques pages plus loin dans la table 7. Viennent ensuite quelques courbes utiles, par exemple molarité/conc. %, chaleur spécifique/conc. %. Après un certain nombre de renseignements concernant

les normes en usage dans l'industrie et le commerce, ainsi que les essais physiques et les méthodes de titration en présence de chlorure, de chlore et d'autres acides, les auteurs donnent moult détails sur la détermination de HCl dans le suc gastrique. Enfin, et selon le schéma général de l'ouvrage, il est question des impuretés qu'on rencontre dans les solutions d'acide chlorhydrique et de leur dosage (cendres, chlore libre, NH_4^+ , arsenic, métaux lourds, impuretés organiques). Le chapitre se termine par une bibliographie succincte et récente dont le choix nous paraît judicieux. Le dernier chapitre: l'iode et ses composés, permet de se faire une idée claire des problèmes que posent la détection et l'analyse de cet élément. Evidemment il n'est donné que les méthodes les plus utilisées dans l'industrie et souvent de façon succincte. Mais les références bibliographiques permettent de compléter ces données. On peut reprocher aux auteurs de ne pas toujours faire de distinctions assez nettes entre les dosages micro et macro et de ne pas faire mention, dans certains cas, de la précision et de la sélectivité. Nous l'avons déjà dit, cet ouvrage qui fait abstraction de toutes considérations théoriques permet, grâce à une présentation agréable, des exposés logiques et sans développements inutiles, de se documenter rapidement.

D. Monnier

Unimolecular Reactions. Von P. J. Robinson und K. A. Holbrook. XVII + 371 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, 1972. Gebunden £ 7.00. – Dieses Buch vermittelt eine detaillierte Übersicht über die Theorien monomolekularer Reaktionen in der Gasphase. Die Autoren besprechen die Ableitungen der grundlegenden theoretischen Beziehungen und diskutieren ihre numerische Anwendung auf experimentell zugängliche Ergebnisse. Die wichtigste Theorie, nämlich die RRKM- (Markus-Rice) Theorie, wird sehr ausführlich behandelt. In diesem Zusammenhang werden auch eingehend die Verfahren zur Bestimmung und Abschätzung der notwendigen Dichten von Vibrations- und Rotations-Energie-niveaus dargelegt. Die prägnante Ableitung der früheren Theorien von Lindemann, Hinshelwood, Rice, Ramsperger, Kassel und Slater erleichtert das Verständnis der RRKM-Theorie und erlaubt einen gegenseitigen Vergleich dieser verschiedenen Theorien. Das Buch behandelt in diesem Zusammenhang auch die Probleme der chemischen Aktivierung, der kinetischen Isotopeneffekte und der Übertragung von Kollisionsenergie bei monomolekularen Reaktionen. Das Buch ist Studenten in höheren Semestern zu empfehlen; es eignet sich aber vor allem als Lektüre für alle Wissenschaftler, ob Physiker oder Physikochemiker, die sich mit den Grundlagen chemischer Reaktivität befassen.

P. Rys

Mechanisms of Homogeneous Catalysis from Protons to Proteins. Von M. L. Bender. X + 686 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 11.75. – Die Erforschung des Selektivitätsprinzips katalytischer Prozesse ließ im Laufe der Geschichte die anorganische, organische und physikalische Chemie, die Biochemie, die Molekularbiologie und die Enzymologie sowie viele andere Disziplinen der Chemie entstehen, indem verschiedenen Forschungsgruppen begannen, Teilaspekte dieses komplizierten Fragenkomplexes zu bearbeiten. Dies hat jedoch zu einer Vielzahl disziplingebundener Fachsprachen geführt, was heute einen gegenseitigen Gedankenaustausch erheblich erschwert. Es ist deshalb das große Verdienst des Autors, daß es ihm in diesem Buch in vorbildlicher Weise gelungen ist, die Prinzipien homogener Katalyse interdisziplinär zu vermitteln. Das Buch ist in vier Teile gegliedert. Teil I behandelt die Säure-Basen-Katalyse: In vier Kapiteln wird im einzelnen auf den Vorgang der Protonenübertragung, die Rolle der Hydronium- und Hydroxydionen in der Katalyse sowie auf die Theorie und den Mechanismus der

allgemeinen Säure-Basen-Katalyse eingegangen. Teil II beschäftigt sich in drei Kapiteln mit spezifischen Erscheinungsformen organischer und anorganischer Katalyse, insbesondere mit der nukleophilen und elektrophilen Katalyse, der Katalyse durch Salz- und Lösungsmittelleffekte sowie der Metallionen-Katalyse. Im Teil III wird anhand der intramolekularen und der multiplen Katalyse sowie der Katalyse durch Komplexbildung die Brücke zwischen nicht-enzymatischen und enzymatischen katalytischen Vorgängen geschlagen. Der letzte und umfangreichste Teil des Buches ist der enzymatischen Katalyse gewidmet. Er umfaßt eine Klassifizierung von Enzymen sowie eine Besprechung ihrer wichtigsten Strukturmerkmale und diskutiert die Kinetik, die Mechanismen und die Spezifität enzymatischer Reaktionen. Im letzten Kapitel wird ein Abriß über die wichtigsten Theorien enzymatischer Katalyse gegeben. Das Buch bietet eine Übersicht der wichtigsten Literatur bis 1970 und ist mit einem guten Sachregister versehen. Dem Unterzeichneten ist kein anderes Werk bekannt, welches dem lernenden und lehrenden Naturwissenschaftler die Prinzipien der Katalyse auf derart faszinierende Weise darstellt. Als Leser sollten wir die hervorragende Arbeit des Autors durch aufbauende Kritik und Verbesserungsvorschläge für die nächste Auflage würdigen: So sollte zukünftig vermieden werden, daß bei der Diskussion kinetischer Ausdrücke für Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten verschiedener Ordnung das gleiche Symbol verwendet wird, wie z. B. auf S. 115. Ferner fällt auf, daß Probleme der Diffusion nur im Zusammenhang mit Protonenübertragungsreaktionen diskutiert wurden, obwohl oft gerade die Transportgeschwindigkeit instabiler Zwischenprodukte zwischen verschiedenen Katalysatorfunktionen die Selektivität multifunktionaler Katalysen entscheidend beeinflussen kann. Eine kurze Behandlung solcher Diffusionsprobleme könnte dieses Buch zu einem Standardwerk werden lassen, welches die mechanistischen Prinzipien sowohl der homogenen als auch der heterogenen Katalyse behandelt. Ist unter diesen Gesichtspunkten eine Unterscheidung zwischen «homogener» und «heterogener» Katalyse überhaupt noch sinnvoll? Das vorliegende Buch erleichtert die Antwort auf diese Frage. P. Rys

Römpps Chemie-Lexikon. Von Dr. Otto-Albrecht Neumüller. Völlig neubearbeitete und erweiterte siebente Auflage des von Prof. Dr. Hermann Römpp begründeten und in sechster Auflage von Dipl. Chem. Dr. Erhard Ühle in fortgesetzten Chemie-Lexikons. Band 1, A–C, 734 Seiten, 34 Seiten Anhang (Selbstdarstellung von Firmen), 240 Abbildungen, Ganzleinand DM 110,- (Subskriptionspreis), DM 125,- (Ladenpreis). – Frankh'sche Verlagshandlung, Stuttgart 1972. – Das Römppsche Chemie-Lexikon hat sich in der Fachliteratur einen derart anerkannten Platz geschaffen, daß es kaum mehr einer Empfehlung bedarf. Der vierbändigen sechsten Auflage (die erste Auflage erschien 1947) folgt hier die siebente mit 6 Bänden, die 1974 vollständig zur Verfügung stehen dürfte. Der vorliegende erste Band umfaßt die Buchstaben A bis C und läßt unschwer erkennen, daß eine ausgezeichnete Überarbeitung und Erweiterung stattgefunden hat, die nicht mehr viele Wünsche offen läßt. Einige Stichworte sind zu eigentlich kurzen Monographien ausgebaut worden (z. B. Chemie-Berufe). Namentlich die Angaben aus dem Gebiete der organischen und physikalischen Chemie wurden nicht unwesentlich erweitert. Es darf immer wieder darauf hingewiesen werden, daß selbst für rein wissenschaftliche Literaturforschung, neben dem kurzen Text, mit den sorgfältig zusammengestellten Literaturangaben der «Römpp» erste zuverlässige Hinweise liefert. Auch die gepflegte drucktechnische Gestaltung sei hervorgehoben. Ohne Zweifel gehört der neue «Römpp» in jede Bibliothek, weit über das engere Gebiet des Chemikers hinaus. M. Lüthi

Weitere eingegangene und angekündigte Bücher Besprechung vorbehalten

- Potassium Symposium 1970: Die Rolle der Düngung in der Intensivierung der Landwirtschaft.* Proceedings of the 9th Congress of the International Potash Institute Antibes. Herausgegeben vom Internationalen Kali-Institut, Bern. 489 Seiten. Gebunden.
- Environmental Quality and Safety.* Chemistry, Toxicology and Technology, Vol. 1. Edited by F. Coulston and F. Korte. X+268 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart, und Academic Press, New York 1972. Gebunden DM 58,-.
- Essays in Chemistry*, Vol. 3. Herausgegeben von J. N. Bradley, R. D. Gillard und R. F. Hudson. X+156 Seiten. Academic Press, London/New York 1972. Broschiert \$ 5.50.
- Thermodynamique structurales des alliages.* Von J. Manenc. Collection SUP. 198 Seiten. Presses Universitaires de France, Paris 1972. Taschenbuch.
- Laboratory Studies in General, Organic, and Biological Chemistry.* Von H. L. Bird, jr. VIII+480 Seiten. Verlag Freeman, San Francisco 1972. Broschiert £ 2.20.
- Cristallochimie des structures tétraédriques.* Von E. Parthé. XVI+349 Seiten. Gordon & Breach, Paris/London/New York 1972. Gebunden £ 10.25.
- Organic Peroxides*, Vol. 3. Herausgegeben von D. Swern. XII+384 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 9.85.
- Biophysikalische Grundlagen von Struktur und Funktion*, Band II: *Thermodynamische und kinetische Grundlagen biologischer Vorgänge.* Von F. M. Snell, S. Shulman, R. P. Spencer und C. Moos. XII+176 Seiten. Verlag Hirzel, Stuttgart 1972. Gebunden DM 36,-.
- A Programmed Introduction to Infrared Spectroscopy.* Von B. W. Cook und K. Jones. XVI+192 Seiten. Verlag Heyden, London/New York 1972. Broschiert £ 1.50.
- Basic Infrared Spectroscopy.* Von J. H. van der Maas. 2. Auflage. 109 Seiten. Verlag Heyden, London/New York 1972. Broschiert £ 1.25.
- Unesco Survey of Chemistry Teaching at University Level.* Ausgearbeitet im Auftrag der Unesco von der IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry. IX+211 Seiten. Erhältlich bei Butterworths, London. Broschiert £ 5.50.
- Grundlagen der Stereochemie.* Von E. L. Eliel. 108 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1972. Uni-Taschenbuch sFr. 12.40.
- Inorganic Chemistry of Vitamin B₁₂.* Von J. M. Pratt. X+347 Seiten. Academic Press, London/New York 1972. Gebunden £ 6.00.
- X-Ray Methods.* Von M. A. Brown. A Merrow Monograph. 58 Seiten. Verlag Merrow, Watford (England) 1972. Gebunden £ 1.25.
- Acoustical Holography.* Von E. E. Aldridge. A Merrow Monograph. VI+40 Seiten. Verlag Watford (England) 1972. Gebunden £ 1.25.
- Orbital Symmetry. A Problem-Solving Approach.* Von E. Lehr und A. P. Marchand. X+190 Seiten. Academic Press, New York/London 1972. Paperback \$ 4.95.
- Introduction aux mécanismes des réactions inorganiques en solution.* Von D. Benson. Aus dem Englischen übersetzt von Y. L. Pascal. 188 Seiten. Verlag Masson, Paris 1972. Broschiert 78 F.
- Infrarot-Strukturanalyse.* Ein dualistisches Interpretationsschema. Von H. Weitkamp und R. Barth. VIII+84 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1972. Flexibles Taschenbuch DM 7,80.
- The Electronic Structure of Molecules: Theory and Application to Inorganic Molecules.* Von G. Dogget. The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics. XVI+172 Seiten. Pergamon Press, Oxford 1972. Gebunden.

The search for organic reaction pathways. Von P. Sykes. XII + 247 Seiten. Verlag Longman, London 1972. Broschiert £ 1.90.

Carbene Chemistry. Von W. Kirmse. 2. Auflage. Organic Chemistry, Vol. 1. X + 615 Seiten. Academic Press, New York/London 1971. Gebunden \$ 25.00.

Zeitschriften

Angewandte Chemie. Herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Redaktion: H. Grünwald, O. Smrekar, G. Kruse. 6940 Weinheim (Bergstraße), Boschstraße 12. Verlag Chemie GmbH, 6940 Weinheim (Bergstraße), Pappelallee 3.

Nr. 9, 84. Jahrgang, Erstes Mai-Heft 1972: Computer in der chemischen Forschung – ein Vorwort, G. Wilke. – Computersysteme für die chemische Forschung, E. Ziegler, D. Henneberg und G. Schomburg. – Massenspektrometrische Analyse organisch-chemischer Verbindungen mit Hilfe eines Computersystems, D. Henneberg, K. Casper, E. Ziegler und B. Weimann. – Datenverarbeitung in der Gaschromatographie, G. Schomburg, F. Weeke, B. Weimann und E. Ziegler. – Die Anwendung einer Rechenanlage in der Praxis der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie, E. G. Hoffmann, W. Stempfle, G. Schroth, B. Weimann, E. Ziegler und J. Brandt. – Die automatisierte Röntgen-Strukturbestimmung als analytische Methode, C. Krüger. – Rechnereinsatz für MO-Theorie und chemische Kinetik, G. von Büna.

Nr. 10, 84. Jahrgang, Zweites Mai-Heft 1972: Ein alternativer Ansatz zur Nomenklatur cyclisch konjugierter Polyolefine einschließlich einiger Bemerkungen über den Gebrauch des Ausdrucks «aromatisch», D. Lloyd und D. R. Marshall. – Struktur und Funktion chromosomaler Nucleohistone, E. Zimmermann. – Die Funktion des Metall-Ions in der Carboanhydrase, R. H. Prince und P. R. Woolley.

Chemie-Ingenieur-Technik. Herausgeber: Gesellschaft Deutscher Chemiker. Dechema Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen. Verein Deutscher Ingenieure: Verfahrenstechnische Gesellschaft. Hauptschriftleitung: D. Moegling und K. Steffes, 6940 Weinheim (Bergstraße), Boschstraße 12. Verlag Chemie GmbH, 6940 Weinheim (Bergstraße), Pappelallee 3.

Nr. 9, 44. Jahrgang, Mai 1972: Der Zusammenhang zwischen dem integralen Joule-Thomson-Effekt von Gasgemischen und der Mischungswärme und ihre theoretische Bestimmung, H. Zemlin. – Flüssigkeits/Dampf-Gleichgewichte der binären Systeme N_2O/N_2 , N_2O/O_2 und N_2O/CH_4 bei tiefen Temperaturen und hohen Drücken, H. Zeininger. – Radiochemische Untersuchungen über die Sorption von Dialkyldithiophosphat an Bleiglanz und Zinkblende, E. Baumgarten. – Zur Berechnung ein- und mehrgängiger Rohrbündel-Kondensatoren, M. Dornieden. – Zum Fließverhalten von Emulsionen. Teil II: Einfluß der Tröpfchengrößenverteilung auf das Fließverhalten, K. John.

Nr. 10, 44. Jahrgang, Mai 1972: Die Schadstoff-Emission des Ottomotors, ihre Messung und die Möglichkeit zu ihrer Verminderung, H. Engelhardt und W. Schäfer. – Stand und Entwicklung der Gasspurenmessung, W. Breuer. – Bildung von Stickstoffoxiden bei der Verbrennung, J. Wolfrum. – Entfernung biologisch schwer abbaubarer Substanzen aus dem Abwasser, H. H. Weber. – Adsorption in Wasser gelöster Substanzen an Adsorptionskoksen. Teil III: Kinetische Messungen im Integralreaktor bei konstanter Eingangskonzentration, H. Seiler, H. Jüntgen und W. Peters. – Schwingungskriterium eines quer angeströmten Rohres.

Teil 5: Der Einfluß einer Coulombschen Dämpfung auf die Schwingungsgefährdung quer angeströmter Rohre, P. Clasen.

Chemiker-Zeitung, Chemie / Technische Chemie / Chemiewirtschaft. Herausgeber: Dr. phil. Alfred Hüthig. Redaktion: PD Dr. rer. nat. Klaus Maas, Dr. rer. nat. Heinz Möllinger, Prof. Dr. Ing. Hermann Vollbrecht und Dipl.-Ing. Erik Zimmer. Dr. Alfred Hüthig Verlag GmbH, 6900 Heidelberg 1, Wilckenstraße 3/5.

Nr. 5, 96. Jahrgang, Mai 1972: Ionenaustauscher – aktivierte Kunstharze für Austauschreaktionen, Adsorption und Katalyse, G. Kühne. – Eigenschaften von Tensiden in Lösungen hydrotropher Substanzen, M. J. Schwuger. – Zur Kinetik der Zinkionenretraktion aus Wasser in Dithizon-beladene Soventien, W. Nitsch und K. Hillekamp. – Zur Messung von Reaktionskinetiken: Acylierung von Hydroxy- und Aminoverbindungen, R. Gottschlich. – Reaktionen in Fließbettreaktoren, K. Schügerl. – Kalorische Messungen in technischen Systemen, H. Schierholz. – Die chemische Wirkung ionisierender Strahlung, H. Güsten.

Nr. 6, 96. Jahrgang, Juni 1972: Entwicklung und Erprobung von Methoden zur Auswertung in- und ausländischer Datenbänder für Retrievalzwecke im Bereich der anorganischen Chemie und ihrer Grenzgebiete, W. Stumpf. – Reaktionsdokumentation mit dem GREMAS-System, R. Fugmann und W. Bitterlich. – Dokumentation chemischer Reaktionen nach dem System des Pharmadokumentationsrings e. V., K.-H. Bork. – Neue Wege zur Dokumentation in der Synthetischen Chemie, E. Garfield. – Neue Wege in der Dokumentation der Makromolekularchemie, C. Suhr. – Das Wissen des Chemikers und seine Information – Vorschläge zur informationswissenschaftlichen Ausbildung, W. Kunz und H. Rittel.

CZ Chemie – Technik. Verfahrenstechnik, Chemische Apparatur, Betriebs- und Laborpraxis. Redaktion: CZ-Chemie – Technik, 6900 Heidelberg 1. Dr. Alfred Hüthig Verlag GmbH, 6900 Heidelberg 1.

Nr. 5, 1. Jahrgang, Mai 1972: Die Aussage automatischer Analysen in der Luftüberwachung, W. Breuer. – Unfallschutz durch Luftanalysen, K. Lechnitz. – Verfahren zur Abluftreinigung, F. Fischer und K.-H. Pfefferle. – Thermische und katalytische Abgasreinigung, E. Ruhl. – Thermische und katalytische Abluftreinigung einschließlich der nassen Beseitigung von Stickoxiden, H.-D. Brand. – Ein neuartiger Gaswäscher und Naßentstauber für die chemische Industrie, O. Schmid. – Der Drehströmungsabscheider und sein Einsatz in der chemischen und Nahrungsmittel-Industrie, H. Klein. – Schwebstofffilter und Gasfilter für die Feinstreinigung von Luft und anderen Gasen, W. Eckstein. – Aktivkohle in der Abluftreinigung, H. Krill.

Die Naturwissenschaften. Organ der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte. Herausgeber: Hansjochem Autrum und Friedrich L. Boschke. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York.

Nr. 5, 59. Jahrgang, Mai 1972: Das neue internationale Einheitensystem, J. F. Cordes. – Exploring the Origin of the Solar System by Space Missions to Asteroids, H. Alfvén und G. Arrhenius. – Inselbildung und Magmen-Genese im Santorin-Archipel, H. Pichler, D. Günther und S. Kußmaul. – Die CERN-Protonen-Speicherung, E. Keil. – Regulation des Tumorstwachstums durch Adenosin-3',5'-monophosphat, P. Chandra und D. Gericke. – Cyclisches Adenosinphosphat in der Kausalkette hormoneller Wirkungen, M. Nelboeck.

Forschung Wissenschaft

Recent Advances in the Study of Glycoproteins*

A Brief Review by KARL SCHMID

Department of Biochemistry, Boston University School of Medicine, Boston University Medical Center, Boston (Massachusetts) 02118

The study of glycoproteins, their chemical and physico-chemical structures, metabolism, and biological roles has witnessed an extraordinary progress during the past two decades¹. Outstanding hallmarks in the investigation of these complex macromolecules are the complete elucidation of the amino acid sequence of the immunoglobulins which are known to possess two carbohydrate units per molecule (35–37), porcine ribonuclease with three carbohydrate units (38) and α_1 -acid glycoprotein with five such units (39–41), and the recognition that glycoproteins are involved in a vast number of essential, biological functions. These and other important achievements in this area of inquiry have been made possible, to a large extent, by newly developed and extremely sensitive methods for the preparation and purification of proteins and for the elucidation of the three-dimensional structure of these conjugated macromolecules (42). Because of the fundamental importance of the glycoproteins, investigators of many disciplines and diverse training have taken an intense interest in the study of this class of proteins.

Over the past few years the emphasis in the study of glycoproteins has shifted from structural investigations, particularly of those present in nature in the soluble form, to studies of glycoproteins of the cell, its surface membrane and organelles. This shift is largely due to the recent findings that glycoproteins are involved in many vital functions of the cell, such as cellular recognition, cellular antigens (e.g. transplantation antigens), cell-bound receptors (membrane-mediated information), conduction of nerve impulses and informational potentials.

Definition, Classification and Occurrence

Glycoproteins are probably best defined as proteins that carry covalently bound sugars. Nucleoproteins are excluded from, while (glyco) lipoproteins are included in this class of conjugated proteins. The predominant monosaccharides of these macromolecules are listed in Table I. Uronic acids are not present in glycoproteins except in the glycosaminoglycan (mucopolysaccharide) protein complexes and in certain invertebrate collagens recently discovered by SPIRO and VISHNU (43). Certain plasma glycoproteins may be free of fucose (fetuin, fibrinogen), sialic acid (Gc-components) or galactos-

Table I. Predominant Carbohydrate Constituents of Certain Macromolecules

Glycoproteins	Mucopolysaccharides
Sialic acids (N, O)	Uronic acid
L-Fucose	
D-Galactose	
D-Mannose	
D-Glucose	
D-Xylose	
L-Arabinose	D-Galactose
N-Acetyl-D-glucosamine	N-Acetyl-D-glucosamine
N-Acetyl-D-galactosamine	N-Acetyl-D-galactosamine
Sulfate, Phosphate	Sulfate

amine (α_1 -acid glycoprotein). However, they may contain sulfate or phosphate residues (fibrinogen). The polypeptide moiety of glycoproteins is composed of the expected amino acids. The collagens contain, in addition, hydroxyproline and hydroxylysine. Further, the polypeptide moiety must account for a high enough percentage of the molecule (30 to 99%) so that the protein-nature is maintained.

It may be appropriate to add at this point that the molecular weights of glycoproteins vary from about 14,000 (ribonuclease B) to several millions (acid mucopolysaccharide-protein complexes). Further, the solubility of this group of conjugated proteins in low ionic strength, aqueous solutions ranges from an extremely high value (e.g. globular blood plasma glycoproteins)

* The author's studies reported in this review were supported by grants from Hoffmann-La Roche, Nutley (N.J.), the National Science Foundation (GB-24813) and the National Institutes of Health (GM-10374), United States Public Health Service.

¹ A list of over 30 reviews on the various aspects of the study of glycoproteins was published by the applicant (1). Recent advances in this area of investigation have been reviewed by SPIRO (2, 3), SIMONS (4), GINSBERG and NEUFELD (5), MARSHALL and NEUBERGER (6), NEUBERGER and MARSHALL (7), ROBERT and PLONOVSKI (8), and MONTGOMERY (9). The treatises by JEANLOZ and BALAZS (10), GOTTSCHALK (11), and ROSSI and STOLL (12) contain further valuable information. A very large number of reviews have been written on the structure and function of the immunoglobulins. In 1970 seven such articles appeared (13–19), while in 1969 there were at least eleven (20–30). The two latest comprehensive reviews on this subject were published by KOCHWA and KUNKEL (31) and SMITH, HOOD and FITCH (32) in 1971. The very recent advances in the investigation of glycoproteins were summarized in the symposium on "Glycoproteins of Blood Cells and Plasma" (33), the symposium on "Biological and Chemical Properties of Animal Cell Surfaces" (34) and the "Colloquium on Glycoproteins" (34a).

Table II. Carbohydrate-Protein Linkages

#	Constituents Forming the Linkage, Monosaccharide and Amino Acid	Type of Linkage (Example)	Representative Macromolecule(s)
1	N-Acetyl-glucosaminy $\xrightarrow{\beta}$ Asparagine	N-glycosidic, stable toward weak alkali	Plasma glycoproteins
2	N-Acetyl-galactosaminy $\xrightarrow{\alpha}$ Serine (Thr)	O-glycosidic, β -elimination	Submaxillary glycoproteins
3	Xylosyl $\xrightarrow{\beta}$ Serine	O-glycosidic, β -elimination	Proteoglycans (chondroitin sulfate-protein complex)
4	Galactosyl $\xrightarrow{\beta}$ Hydroxylysine	O-glycosidic, alkali stable	Collagens
5	Arabinosyl $\rightarrow$ Hydroxyproline	O-glycosidic, alkali stable	Plant cell wall glycoproteins
6	N-Acetyl-galactosaminy $\rightarrow$ Phosphate	Phosphodiester bond	Bacterial cell wall glycoproteins

to zero (insoluble structural glycoproteins of connective tissue).

Until very recently glycoproteins were grouped into various classes according to their origin, biological function, chemical composition or physicochemical properties depending on the inclination of the investigators. It now appears reasonable to base the classification of these macromolecules on chemical and structural considerations. The various types of carbohydrate-protein linkages (Table II) seem an excellent choice for this purpose. Subdivisions may then be based on size and structure of the carbohydrate units.

In nature (microorganisms, plants, invertebrates and vertebrates) glycoproteins are found very widely. All organs, tissues and cells of the human body contain an extremely large number of diverse glycoproteins. It is of considerable interest to note further that actually only a few of the human proteins are devoid of sugars. Albumin, insulin, pepsin, chymotrypsin, trypsin carbonic anhydrases and certain basic proteins (44) are the best known examples of the "simple" proteins.

Biological Function

The largest number of biological functions are probably fulfilled by glycoproteins. They act as hormones (e.g. LH, FSH), enzymes (blood clotting, vertase, amylases) and antibodies. In addition they form, for example, the antigenic and attachment sites on the cell surface (for certain viruses) including those of the white cells and platelets and the binding sites of the intestinal mucosa for the vitamin B₁₂-protein complex. They represent some of the structural proteins of the body (collagens) and provide for the viscosity of saliva (submaxillary mucoproteins) and joint fluids (hyaluronic-acid and its protein complexes). They are involved in the active transport across cellular membranes and in the selective permeability. These examples again point to the fundamental importance of the glycoproteins.

The biological functions of glycoproteins have been reviewed by JEANLOZ and BALAZS (10), GOTTSCHALK (11), WINZLER (45) and recently by SPIRO (3) and MONT-

GOMERY (9). Yet, it should be realized that the function of the majority of these proteins is still unknown. The significance of their carbohydrate moieties will be discussed below.

Isolation and Characterization

The methods employed for the isolation and purification of glycoproteins and proteins have been critically reviewed by several investigators (1, 2, 11, 42, 46-49). Of the more recently introduced preparative techniques, affinity chromatography (50), disc electrophoresis (51) and electrofocusing (52-54) should be mentioned. Experience has shown that the procedures used for the isolation and purification of proteins in general are also successfully utilized for the preparation of glycoproteins. The only exception is the density gradient centrifugation (55) which takes advantage of the difference in the average partial specific volume of the amino acid ($\bar{v} = 0.7$) and of the monosaccharide ($\bar{v} = 0.6$) residues. While this procedure has as yet not been fully developed, it permits separation, for example, of certain mucopolysaccharide-protein complexes from each other based on differences in their carbohydrate content (56, 57a). But it should also be noted that certain mucoproteins may undergo large and irreversible changes in their tertiary structure (57b).

The principles underlying the isolation and purification techniques have been discussed in detail by the author (1). It should be noted that a procedure, when found to be very effective, can be successfully repeated only once. It is the experience of the author that a combination of techniques based on different physicochemical principles has proven to be most effective. The most promising procedures for the isolation and purification of proteins to be considered are: column chromatography employing ion exchange resins such as DEAE-, TEAE-, SE- and CM-celluloses and Sephadex ion exchange media, gel filtration by means of various types of Sephadexes and Biogels, and adsorption chromatography using hydroxylapatite. In addition, isoelectric precipitation, electrofocusing, and preparative polyacrylamide gel electrophoresis, and appropriate combinations of these me-

thods have been found very useful. It should also be pointed out that all procedures should be carried out under conditions which are known not to alter the natural state of proteins.

While earlier, purification of proteins was considered to be almost an art, certain guidelines for this purpose have now evolved. Prior to fractionation, it appears best to analyze the protein preparation to be fractionated by ultracentrifugation and paper electrophoresis. The appearance of more than one compound on ultracentrifugation suggests, in terms of gross separation, fractionation by gel filtration through an appropriate Sephadex or Biogel (58). Fractionation based on solubility such as by ammonium sulfate (59, 60) should also be considered at this point. Electrophoretic heterogeneity suggests the use of ion exchange chromatography, isoelectric precipitation, and, if still further resolution is required, electrofocusing and/or preparative disc electrophoresis. It should be noted that, when electrophoretic homogeneity near neutrality has been ascertained, analysis at a slightly acidic pH value should also be carried out because certain protein preparations which are known to appear monodisperse near neutrality, can often be resolved into two or more components when examined at other pH values (61). Attention should also be paid to the distinction between heterogeneity as a result of the presence of different protein entities and the occurrence of heterogeneity due to variants of a protein or due to instability of a protein as revealed by several bands or gradients (62). Although judging from these general guidelines, it might appear that the purification of a protein is simple and straightforward, it nevertheless should be pointed out that the purification of each protein has and will present certain new problems to be resolved.

The procedures utilized for the complete chemical and physicochemical characterization of proteins and glycoproteins are described in detail in "Structure of Proteins" (42) and "Complex Carbohydrates" (5) and by several other authors (1, 63–67). The molecular weight, sedimentation constant, diffusion coefficient, partial specific volume, and chemical composition of a large number of highly purified glycoproteins, primarily those of human plasma, have been compiled (1, 9, 11, 47, 68–73). The following new techniques are now successfully used for this purpose. Gas-liquid chromatography of appropriate derivatives of the monosaccharides obtained after methanolysis of glycoproteins seems to afford the most correct compositional values (74, 75). Under the experimental conditions employed, only a minute percentage of destruction of the sugars takes place in contrast to the considerable losses due to hydrolysis with mineral acids. In an intermediate procedure, the hydrolysis is carried out with the aid of sulfonated resins (76, 77). Excellent progress has also been made in the gas-liquid chromatographic analysis of all common amino acids (78, 79).

Structural Studies

The present review deals with the structures of the globular glycoproteins only. The chemistry of the various glycosaminoglycans was discussed earlier (80, 81).

The structural investigations of glycoproteins may be divided into three parts, one pertaining to the primary (amino acid and monosaccharide sequences), the other to the secondary (conformations), and the third to the tertiary structure of these macromolecules.

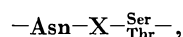
At this point it may be added that proteins and glycoproteins, like other high-molecular weight natural polymers, are characterized by their stable structures which result from covalent linkages (primary structures), hydrogen bondings (secondary structures or conformations and interactions (electrostatic interaction, hydrogen bonding, interaction of non-polar side chains, VAN DER WAALS interaction) among the amino acid side chains (tertiary structures). These stable structures, considered to be those of the native state, may be altered under certain conditions. Such alterations, which are a consequence of changes in or destruction of the secondary and tertiary structures, lead, in the extreme, to irreversible denaturation of the protein with the formation, in general, of insoluble aggregates and are often accompanied by loss of biological activity. Hence, the protein chemist is concerned not only with the preparation of proteins in homogeneous form but also with the preservation of their native states and biological activities. It should be noted that recent studies on polysaccharides revealed that those macromolecules indeed possess distinct secondary and tertiary structures (82).

The methods for the determination of the amino acid sequences of proteins first developed by SANGER and his co-workers have since been refined significantly (42, 83). The primary structure of many "simple" proteins with much higher molecular weights has been elucidated during the past decade (84). As demonstrated by the studies on the 7S-globulins (35–37), porcine ribonuclease (38), avidin (85), and α_1 -acid glycoprotein (39–41) the techniques used for establishing the structure of unconjugated proteins are also applicable for the elucidation of the amino acid sequences of glycoproteins. Each glycoprotein will, of course, present special problems as did each non-conjugated protein. The general approach for the elucidation of the amino acid sequence of a protein (42, 83) involves (a) chemical methods for the cleavage of well defined linkages (86, 87), primarily that of methionine by CNBr, and (b) enzymatic methods (42, 83) using trypsin and chymotrypsin that effect limited hydrolysis of the protein cleaving specific peptide bonds. The separation, purification and determination of the structure of the resulting peptides and glycopeptides have been described in detail (42, 88). The use for the elucidation of the amino acid sequences of newly introduced enzymes, such as thermolysin, carboxypeptidase C (88a) and aminopeptidase M should also be mentioned.

Sequenators which are based on the direct EDMAN degradation procedure of peptides or proteins are now gradually replacing the somewhat laborious manual techniques (89–91). Under ideal conditions up to 60 successful steps may be achieved with the automated procedure (89), although on the average this is rarely attained. For the elucidation of the structure of certain “difficult to elucidate” peptides (92, 93) and of certain peptides available only in minute quantities such as the releasing factors of the gonadotropins (94), mass-spectrometric procedures have recently been improved to such an extent that they can be applied successfully.

Studies on the primary structure of glycoproteins utilizing isolated glycopeptides have established the amino acid sequences near the carbohydrate-polypeptide linkages for many glycoproteins including α_1 -acid glycoprotein, fibrinogen, 7S γ -globulin, luteinizing hormone, ovalbumin, ovomucoid, ribonuclease and transferrin (2, 3, 38, 88, 95–97).

These studies have led to the recognition of the triplet sequence



that probably acts as a signal for the enzyme to attach N-acetylglucosamine to certain asparagine residues of the nascent polypeptide chain of glycoproteins (2, 3, 38, 88, 95–97). It should be kept in mind that these tripeptide sections obviously must be located at the surface of the polypeptide molecule, which has already assumed its conformation, in order for the first monosaccharide residue of the carbohydrate unit to be attached. A critical analysis, permitting evaluation of the above mentioned hypothesis, would require the study of the surface of a protein devoid of carbohydrate (e.g. serum albumin) for tripeptides with the mentioned sequence (95, 98). Regarding certain carbohydrate-free proteins, it is also possible that the cells responsible for the production of these proteins do not synthesize the required sugar transferases. This concept has recently been confirmed by SPIRO and co-workers (98a) by a study on the *in-vitro* glycosylation of silk collagen which is formed devoid of sugar. Moreover, the findings that a large number of such tripeptides are free of sugars (98) and that ribonuclease B possesses a carbohydrate unit, although ribonuclease A which has the same amino acid sequence does not, suggests that probably additional factors play a role in influencing the mechanism of the attachment of the initial N-acetyl-glucosamine residues to nascent proteins (95).

The primary structure of glycoproteins requires the elucidation of the following problems in addition to those shared with “simple” proteins: (a) the linkage between the carbohydrate and polypeptide moiety, (b) the size, number and chemical composition of the carbohydrate units and (c) the sequence of the carbohydrate units, including the extent of branching and further microheterogeneity within these units. These three problems

have been solved to various degrees with different glycoproteins.

(a) Four types of linkages between the polypeptide chain(s) and the carbohydrate units of animal glycoproteins have been well established (for reviews see 2, 3, 9, 93) (Table II). The first type involves an N-glycosidic bond between the β -amide nitrogen of an asparagine residue and an N-acetyl-glucosamine residue, first shown by NEUBERGER (99) in his studies on ovalbumin. This type of linkage is present in many globular glycoproteins including α_1 -acid glycoprotein, ceruloplasmin, fetuin, IgG-immunoglobulin and thyroglobulin (for summary see 3, 38, 88, 95). The second and third types of these linkages, which have been elucidated by MUIR (100), MEYER and co-workers (101) and RODEN (102, 103) is typical of the mucopolysaccharide-protein complexes and submaxillary mucoproteins and involves O-glycosidic linkages between an N-acetylgalactosamine and a serine or threonine residue and between a xylose and a serine residue, respectively. Characteristically, these two linkages are relatively sensitive to alkaline hydrolysis (β -elimination). The fourth type of bond occurring in collagens (3, 104) is also O-glycosidic in nature and involves a galactose and the hydroxyl group of a hydroxylysine residue. However, this linkage is unusually stable toward alkaline hydrolysis.

An additional carbohydrate-polypeptide linkage was found in bacterial cell wall material involving phosphodiester (105). A further bond was discovered in walls of certain plants which involves an arabinose and a hydroxyproline residue (106a). The recent studies in this area have been summarized by SPIRO (2, 3) and MONTGOMERY (9). Of further interest are the observations by SPIK (107), SPIRO and others (3) who reported that certain glycoproteins possess two types of such linkages.

(b) For the determination of the size, number and chemical composition of their carbohydrate units, the glycoproteins are completely digested with enzymes, primarily pronase, and the resulting glycopeptides isolated first by gel filtration and then resolved by ion exchange chromatography. The glycopeptides of many glycoproteins, notably α_1 -acid glycoprotein, fetuin, α_2 -macroglobulin, ovalbumin and submaxillary mucoproteins have been studied extensively by CUNNINGHAM, NEUBERGER, PIGMAN, SPIRO, SCHMID and many others. These investigations summarized recently by SPIRO (2, 3) and MONTGOMERY (9), have demonstrated that the number, molecular weight and the chemical composition of the carbohydrate units of many glycoproteins differ considerably from each other. It has also been established that the carbohydrate moiety of all glycoproteins is present as several units, an exception being ovalbumin (107a) and ribonuclease B which have only one such unit. The number of carbohydrate units of a glycoprotein varies from one (ovalbumin) to about 500 (ovine submaxillary mucoprotein) and their sizes from a disaccharide (ovine submaxillary mucoprotein) to a heteropolysaccharide

with a molecular weight of 7,000 (yeast invertase). Equally important, the different carbohydrate groups of a given protein also vary in size.

(c) As to the composition of the carbohydrate moiety of these macromolecules, it should be noted that with few exceptions, no integral ratios of the monosaccharide residues have been obtained. The reason for this observation is that the carbohydrate units of a single glycoprotein differ from each other with regard to their chemical composition. It is surprising that the single carbohydrate unit of the ovalbumin molecules derived even from a single egg are not constant in composition, pointing further to the complexity of the structure of the carbohydrate moiety (104). The reasons for this observation are severalfold, primarily the microheterogeneity of the carbohydrate units (7, 104, 108) and the inability to subfractionate certain heterogeneous glycopeptide preparations (see below). It also should be realized that sensitive criteria for assessing the degree of heterogeneity of glycopeptide preparations are lacking at present. It appears that chromatography on Dowex 50 at very low ionic strength is the most sensitive criterium which has been developed so far for establishing homogeneity of a carbohydrate unit preparation (104). This has been demonstrated by the separation of the three types of carbohydrate units of thyroglobulin (108a). It would then appear that a large part of the results reported so far on compositions and structures of carbohydrate units probably represents average values. The earlier proposed structures of certain carbohydrate units of macro-immunoglobulins (109) and stem bromelian (110, 111) reflect this situation. Because of these difficulties encountered particularly earlier in elucidating the structures of the carbohydrate units of glycoproteins, it is quite understandable and not surprising that two investigators who study apparently the same compound, propose different structures (110, 111)!

There are two fundamental types of microheterogeneity—central and peripheral—found in the carbohydrate moiety of glycoproteins. In the former case the heterogeneity is located in the core of the heteropolysaccharide groups. The different carbohydrate units have different numbers of branching points and, hence, different numbers of polysaccharide chains. The data derived from the investigation of such cores fit several structures probably because mixtures of carbohydrate units were studied. The terminal polysaccharides of these units have a constant structure. For example, in many globular glycoproteins including α_1 -acid glycoprotein, the carbohydrate units have terminal trisaccharides of the following sequence: NANA ($2 \rightarrow 2, 3, 4, 6$) Gal β ($1 \rightarrow 4$) GlcNAc. In addition, certain polysaccharide branches terminate in GlcNAc (3). The peripheral heterogeneity is found in blood group substances. The core of these compounds has a constant sequence. However, the termini vary because of the presence or absence of certain glycosyl transferases. The formation of

these enzymes is genetically determined so that, in turn, the different types of blood group substances are also genetically transmitted.

The partial sequence of the carbohydrate moiety of several globular glycoproteins has been determined to a considerable extent (for reviews see Ref. 3, 9). Sialic acid and fucose, as just mentioned, have always been found to occupy terminal positions of the polysaccharide chains. The sialyl residues are O-glycosidically linked to galactose, the penultimate monosaccharide. The different linkages between the sialyl and galactosyl residues (112, 113) of certain glycoproteins, referred to as positional isomerism (3) or primary prosthetic alomerism (62), have been suggested to be the cause of the polymorphism of certain glycoproteins (1). The position of galactose was established by periodate oxidation of the desialized glycoprotein and by the use of a β -galactosidase. The third monosaccharide residue of the polysaccharide chains of many globular glycoproteins is N-acetyl-glucosamine which, in turn, is linked to mannose. The latter sugar is bound to the core which consists of further mannose and N-acetyl-glucosamine residues, and which is then attached to the polypeptide chain². While each glycoprotein seems to possess its own unique structural pattern, variations in the branching of the oligosaccharide chains of a single protein frequently exist (2). In view of the different chemical compositions of the carbohydrate units, for example of α_1 -acid glycoprotein (114), further progress in the elucidation of their structures can only be achieved if carbohydrate units of well defined sizes and compositions are studied. Such preliminary investigations have been reported by JEANLOZ and KOJIMA (115) and THOMAS and WINZLER (116). Recent progress in this area was summarized by MONTGOMERY (9). The monosaccharide sequence of certain heteropolysaccharides derived from erythrocytes (117), M-immunoglobulin (118), pancreatic ribonuclease (119), thyroglobulin (119a), and transferrin (120) have now been elucidated to a large extent. The latest achievement in this area of study represents the complete elucidation of the structure of the heteropolysaccharide of Taka-amylase A reported by YAMAGUCHI, IKENAKA and MATSUSHIMA (75).

Secondary and Tertiary Structure

The conformations of glycoproteins have been investigated to a small extent and their tertiary structures very little. Recent studies by GREENFIELD and FASMAN (121) demonstrated that the three classes of conformations (helices, pleated-sheets and random structure) of at least certain proteins can now be determined relatively

² The hydrolases required to cleave all bonds of the carbohydrate moiety have now been described, and efforts are being made to make them available to the investigators in this area of study. These enzymes are isolated from Jack-bean meal (113a) or *Aspergillus niger* (113b).

accurately using circular dichroism. Yet, the exact secondary structure of no one glycoprotein is known yet. As judged by corresponding investigations of glycopeptides derived from globular glycoproteins, it seems that the carbohydrate units do not contribute significantly to or affect the conformations or the tertiary structures of glycoproteins (121a).

The secondary structures of many glycoproteins reversibly change their conformations when dissolved in polar organic solvents (formation of α -helices) of concentrated urea solutions (random coils) (122). Hence, the conformations of many proteins, for instance, those derived from certain membranes and from brain, when determined in aqueous media, do not represent their state of nature, since these proteins are originally present in a lipophilic milieu.

The precise secondary (123) and tertiary structures (124) of glycoproteins can be determined by X-ray diffraction pattern analysis. While the complete structures of over thirty "simple" proteins have been reported, to date the three-dimensional structure of no glycoprotein has as yet been established, although they are presently under intense investigation (125–127). Nevertheless, certain investigations regarding the tertiary structure have been carried out, such as "mapping" of the surface of the glycoprotein molecule (128). Specific methods are now available for this purpose (42, 129) permitting determination of the "free" (reactive) and "buried" (unreactive) residues of certain amino acids of proteins (for reviews see 42, 86, 87, 129, 130).

Metabolism

The biosynthesis of the carbohydrate moiety of globular glycoproteins, under investigation in many laboratories, has been elucidated essentially by ROSEMAN and his co-workers (108, see also refs. 2, 3, 9, 95, 131, 136–138, 140–143). These investigators were the first who described a large number of the *in-vitro* enzymatic synthesis of the carbohydrate moiety of these and related macromolecules including that of α_1 -acid glycoprotein. They isolated several glycosyltransferases that are involved in the biosynthesis of these compounds and demonstrated that the synthesis proceeds in a stepwise manner by attaching one sugar at a time to its acceptor. The specificity of these enzymes for the activated monosaccharides and for their acceptors and the type of the terminal sugars primarily determine the sequence of the polysaccharide units (108). The mechanism of attachment of the first sugars to the nascent polypeptide chain as indicated above (3, 38, 88, 95) has been studied very little, excepting that of galactose to carbohydrate-free basement membranes and collagens (139). The formation of the core of the carbohydrate units has also not been elucidated. On the subcellular level, it has been shown that the biosynthesis of the carbohydrate units takes place after the nascent polypeptide chain has been

released from the ribosomes (except for a small amount of N-acetylglucosamine (95, 140) and as it moves along the membranes of the rough and smooth endoplasmic reticulum (2, 95, 131, 141). Whereas the synthesis of the polypeptide chain is under strict genetic control, the postribosomal synthesis of the carbohydrate moiety is not. However, indirect genetic control, i.e. genetic control of the synthesis of the glycosyltransferases, has become apparent, especially from the study of the blood group substances (131, 138, 144). Another example of the indirect control of the biosynthesis of carbohydrates was revealed by the study of the polymorphism of α_1 -acid glycoprotein. The polymorphic patterns of individual α_1 -acid glycoprotein preparations may differ from each other suggesting that certain individuals may lack one of the sialyltransferases (143). It should be noted that the biosynthesis of certain glycosaminoglycans has already been elucidated to a considerable extent (132, 134, 144).

Information on the catabolism of proteins and glycoproteins has only very recently been forthcoming. The degradation of both the polypeptide chain and carbohydrate units of proteins and glycoproteins seems to reside with the lysosomes. The various lysosomal proteases and glycosidases effecting this important role were first reported by MAHADEON *et al.* (145) and summarized by ROTHCHILD and WALDMAN (146) and PATEL and TAPPEL (147). Of particular interest is the observation that desialized glycoproteins are catabolyzed at a very much higher rate. For example, the half-life of desialized α_1 -acid glycoprotein was reported to be decreased from 5.5 days of the native protein to 2 minutes of the desialized protein (148, 149).

Considerations Related to Genetics

The genetic aspects of the variants of plasma proteins have been reviewed earlier by ROBSON and HARRIS (150), and the author (1) and more recently by EPSTEIN (151), HEREMANS (62) and others (54, 84). It may be concluded that probably all plasma proteins are present as variant proteins. Usually, apparently only one amino acid residue is replaced by another due to a single point mutation. Such amino acid-replacements may result in a change in the electrostatic net charge and, hence, in the electrophoretic heterogeneity (62). A typical example of this class of proteins are the hemoglobins (84). In contrast to this observation are the well known multi-amino acid substitutions of the immunoglobulins resulting in polymorphism and, hence, in a large number of bands on electrophoresis (54, 152, 153).

With the knowledge of the primary structures of proteins (84), it is now possible to correlate some of these biopolymers with each other based on their structural homologies. The evolution from the ancestral immunoglobulin to the L and H chains of the present-day immunoglobulins (15, 154) and the formation of the α -

chain of haptoglobin illustrate this point (155). Partial duplications of the amino acid sequences of certain proteins, reflecting partial gene duplication, represent a probable mechanism of elongating the polypeptide chain during evolution (156, 157).

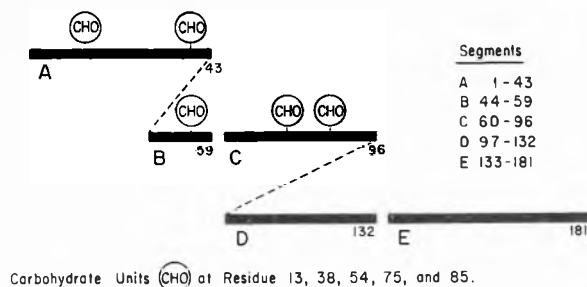


Fig. 1. Schematic presentation of the linear amino acid sequence of α_1 -acid glycoprotein. For the sake of clarity, some of the amino acid residues are denoted by arabic numbers and the polypeptide sections by capital letters. The carbohydrate units are designated with S, and their positions on the polypeptide chains are also indicated. For the description of the relationship of α_1 -acid glycoprotein with the immunoglobulins, see text

Recent studies on α_1 -acid glycoprotein are of particular interest with regard to the evolution of proteins and homologies with other proteins. The elucidation of the amino acid sequence of this human plasma α_1 -globulin revealed a relatively large series of amino acid substitutions reminiscent of the immunoglobulins (158). Analysis of the linear amino acid sequence of α_1 -acid glycoprotein for internal homologies demonstrated two partial sequence duplications (segment B was found to be homologous with the carboxyl-terminal section of segment A, and segment D homologous with segment C) (Fig. 1). Comparison of the amino acid sequence of this glycoprotein with that of other plasma proteins demonstrated the following striking findings. The amino-terminal segment (A) consisting of 43 residues is homologous with the amino-terminus of the K-type L chain of human IgG, the direct identity being 28% and the total homology 68%. No gaps were required to obtain this alignment. The carboxyl-terminal segment (E) consisting of 49 residues was found to be homologous with a constant region of the H chain of rabbit IgG (158), the direct identity was 27% and the total homology 75%. A third homologous segment was found in segment D. The carboxyl-terminal 22-residue section of this segment showed a very high direct homology of 48% with the α -chain of haptoglobin (158). α_1 -Acid glycoprotein thus appears to be the first protein that is homologous with two other plasma proteins. Moreover, if the two partial sequence duplications and the "haptoglobin" segment were deleted from the linear amino acid sequence of α_1 -acid glycoprotein, a "reduced" sequence of approximately 110 residues would result (Fig. 2). As shown above, the amino-terminal half of the "reduced" α_1 -acid glycoprotein is homologous with the variable re-

gion and the carboxyl-terminal half homologous with the constant region of the γ -G-immunoglobulin. From these findings it may be speculated that α_1 -acid glycoprotein must have evolved directly from the primordial immunoglobulin or, in other words, this study (159) appears

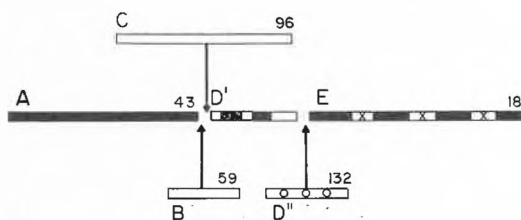


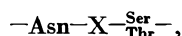
Fig. 2. Schematic presentation of the "reduced" amino acid sequence of α_1 -acid glycoprotein. The two partial sequence duplications, segments B and D, and the "haptoglobin section" of segment C are boxed in. The "reduced" sequence consists of segment A, which is homologous with the variable region of the L chain of IgG, segment E, which is homologous with the constant region of the H chain of IgG, and part of segment D (D'), and thus is comprised of approximately 110 residues, equal to that of the hypothetical ancestral immunoglobulin

to have led to the discovery of the hypothetical ancestral L chain (154) now disguised with five carbohydrate units and the additional peptide segments in α_1 -acid glycoprotein.

The Biological Significance of the Carbohydrate Moiety

The significance of the carbohydrate units of most glycoproteins, especially those of plasma, has remained a puzzle. It has been known for some time, however, that the activity of certain hormones (FSH and HCG) (160), the vitamin B₁₂-binding protein and certain blood-group types of the red cells and the viscosity of mucins depends on the presence of sialyl residues in these macromolecules. Further, the sialyl residues of certain high molecular weight glycoproteins are responsible for the inhibition of the influenza virus hemagglutination. Removal of sialic acid from some of the components of the clotting mechanism brings about a change in the kinetics of clotting. Partially desialized proteins are rapidly removed from the circulation (148, 149), their half-life being reduced to a fraction of that of the original glycoproteins. As yet, no studies have been reported on the effect of the penultimate monosaccharide, galactose, on the biological activity of glycoproteins. However, it should be noted that enzymatic removal of a large part of the carbohydrate moiety from a series of glycoproteins does not appear to directly affect their functions (161). Hence, since there is little more known about the significance of the carbohydrate moiety of the globular glycoproteins (for very recent findings on other glycoproteins see below), it has been proposed that the "non-essential" carbohydrate plays a "supportive" role, in that it helps the polypeptide chain to assume the cor-

rect three-dimensional structure, a prerequisite for performing the biological functions of these glycoproteins (2, 3). It is also conceivable, however, that some of the globular proteins, that possess the necessary structural requirements including the tripeptide:



exist as glycoproteins simply because of the presence of cellular transferases which attach carbohydrates to proteins, "rather than because of any functional usefulness in having the covalently bound carbohydrate moiety" (88). This concept is in contrast to the earlier hypothesis of EYLAR (91) according to which the carbohydrate moiety of plasma glycoproteins is required for the passage of these proteins through the cell membrane. Indeed, albumin which accounts for over 50% of the weight of the plasma proteins and is devoid of sugar, is readily secreted into the circulation, thus supporting the recent theory. Furthermore, the glycoproteins as well as the nonconjugated proteins, when completely synthesized in the cell, are collected in the secretory granules that are derived from the GOLGI apparatus, moved in these "bags" through the cell membrane and are then released into the circulation. That the problems pertaining to the secretion of proteins by the cell are not yet completely resolved, is indicated by a more recent report suggesting that the carbohydrate moiety of the immunoglobulins may play a role in their secretion from the cell that produces these proteins (162), although according to the current concepts the carbohydrate units do not act as recognition signals for export.

Very important, however, are the recent studies on the carbohydrate moiety of glycoproteins derived from certain cell membranes (33, 34, 163-166) revealing that here it is the carbohydrate units which are the functional part of the macromolecules. Such carbohydrate units act, for example, as transplant antigens, others as recognition signals for (identical) cells. The carbohydrate composition of the constituents of the cell surface undergoes significant changes when cells are transformed into malignant ones (163-166). With these fundamental discoveries the study of glycoproteins has received a new impetus.

References

- 1 K. SCHMID, in *Biochemistry of Glycoproteins and Related Substances* (E. ROSSI and E. STOLL, eds.), S. Karger, New York 1968, p. 4.
- 2 R. G. SPIRO, *New Eng. J. Med.* 281 (1969) 911, 1043.
- 3 R. G. SPIRO, *Ann. Rev. Biochem.* 39 (1970) 599.
- 4 P. SIMMONS, R. PENNY and I. GOLLE, *Med. J. Australia* 2 (1969) 494.
- 5 V. GINSBURG and E. F. NEUFELD, *Ann. Rev. Biochem.* 38 (1969) 371.
- 6 R. D. MARSHALL and A. NEUBERGER, *Adv. Carbohydrate Chem. & Biochem.* 25 (1970) 408.
- 7 A. NEUBERGER and R. D. MARSHALL, *Fifth Symposium of Food Carbohydrates and Their Roles* (H. W. SCHULTZ, R. F. CAIN and R. W. WROLSTAD, eds.), The Avi Publishing Company, Westport (Conn.) 1969.
- 8 L. ROBERT and J. POLONOVSKI, eds., *Glycoproteins, Exposés Annuels de Biochimie Médicale*, Masson & Co., Paris 1970.
- 9 R. MONTGOMERY, in *The Carbohydrates* (W. PIGMAN and D. HORTON, eds.), Academic Press, New York, Vol. 11 B (1970).
- 10 R. W. JEANLOZ and E. A. BALAZS, eds., *The Amino Sugars*, Academic Press, New York, Vol. 11 A (1965) and Vol. 11 B (1966).
- 11 A. GOTTSCHALK, ed., *Glycoproteins*, Elsevier Publishing Company, New York 1966.
- 12 E. ROSSI and E. STOLL, eds., *Biochemistry of Glycoproteins and Related Substances*, S. Karger, New York 1968.
- 13 G. N. VYAS and H. H. FUDENBERG, *Nat. Acad. Sci. U. S. A.* 65 (1970) 1126.
- 14 E. A. KABAT, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 169 (1970) 43.
- 15 K. HEIDE and H. G. SCHWICK, *Naturwiss.* 57 (1970) 179-84.
- 16 H. G. KUNKEL, *Federation Proc.* 29 (1970) 55.
- 17 F. HAUROWITZ, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 169 (1970) 11.
- 18 G. M. EDELMANN, *Sci. American* 223 (1970) 34 (August).
- 19 T. B. TOMASI jr., *Ann. Rev. Med.* 21 (1970) 281.
- 20 F. FRANEK and D. SHUGAR, eds., *Gammaglobulins Structure and Biosynthesis*, Academic Press, New York 1969.
- 21 IgE (γ E) Globulins, Editorial, *New Eng. J. Med.* 281 (1969) 502.
- 22 JOHN J. CERBRA, *Bacteriological Rev.* 33 (1969) 159.
- 23 E. C. FRANKLIN, *Ann. Rev. Med.* 20 (1969) 155.
- 24 H. METZGER, *Amer. J. Med.* 47 (1969) 837.
- 25 J. P. MARTIN, *Ann. Biol. Clin.* 27 (1969) 587.
- 26 H. G. SCHWICK and K. HEIDE, *Ärztl. Fortbild.* 19 (1969) 164.
- 27 H. ISLIKER, J. C. JATON and H. JACOT-GUILLARMOD, *Structure des Immunoglobulines et de leurs Subunités en Relation avec leurs Activités Biologiques*, Dunod, Paris 1969.
- 28 C. MIHAESCO and M. SELIGMANN, *Rév. Franç. d'Etudes Clin. et Biol.* 14 (1969) 843.
- 29 G. M. EDELMAN and W. E. GALL, *Ann. Rev. Biochem.* 38 (1969) 415.
- 30 R. E. BALLIEUX, *Vox Sang.* 16 (1969) 279.
- 31 S. KOCHWA and H. G. KUNKEL, eds., *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 190 (1971) 1.
- 32 G. P. SMITH, L. HOOD and W. M. FITCH, *Ann. Rev. Biochem.* 40 (1971) 969.
- 33 G. A. JAMIESON and T. J. GREENWALT, eds., *Glycoproteins of Blood Cells and Plasma*, J. B. Lippincott Company, Philadelphia 1971.
- 34 S. ROSEMAN, ed., *Federation Proc.*, in press.
- 34a Colloquium on Glycoproteins, *Biochem. J.*, in press.
- 35 G. EDELMAN and co-workers, *Biochemistry* 9 (1970) 3197.
- 36 J. O'DONNELL, B. FRANGIONE and R. R. PORTER, *Biochem. J.* 116 (1970) 261.
- 37 T. SHIMODA, K. TITANI and F. W. PUTNAM, *J. Biol. Chem.* 245 (1970) 4463, 4475, 4480.
- 38 R. L. JACKSON and C. H. W. HIRS, *J. Biol. Chem.* 245 (1970) 624.
- 39 T. IKENAKA, M. ISHIGURO, S. ISEMURA, H. KAUFMANN, W. BAUER and K. SCHMID, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 42 (1971) 1142.
- 40 K. SCHMID, M. ISHIGURO, J. EMURA, S. ISEMURA, H. KAUFMANN and T. MOTOYAMA, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 42 (1971) 280.
- 41 H. KAUFMANN and K. SCHMID, *Experientia* 28 (1971) 24.
- 42 C. H. W. HIRS, *Methods in Enzymology*, Academic Press, New York 1967, Vol. 11.

- 43 R.G.SPIRO and D.VISHNU, *Federation Proc.* 30 (1971) 1223.
- 44 R.S.PANDY and K.SCHMID, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 43 (1971) 1112.
- 45 R.J.WINZLER, in *The Amino Sugars* (R.W.JEANLOZ and E.A.BALAZS, eds.), Academic Press, New York 1965, Vol. 11A, p. 337.
- 46 C.J.O.R.MORRIS and R.MORRIS, *Separation Methods in Biochemistry*, Interscience Publishers, New York 1963.
- 47 H.A.SOBER, *Handbook of Biochemistry*, Chemical Rubber Company, Cleveland 1968.
- 48 T.GERRITSEN, *Modern Separation Methods of Macromolecules and Particles*, Wiley Interscience Publishers, New York 1969.
- 49 W.B.JACOBY, ed., *Methods in Enzymology*, Academic Press, New York 1971, Vol. 22.
- 50 P.CUATRECASAS and B.C.ANFENSEN, *Ann. Rev. Biochem.* 40 (1971) 259.
- 51 H.R.MAURER, *Disc Electrophoresis*, W. de Gruyter, New York 1971.
- 52 N.CATSIMPOOLAS, *Separation Sci.* 5 (1970) 523.
- 53 O.VESTERBERG, in *Methods in Enzymology* 22 (1971) 387.
- 54 H.PETERS, ed., *Protides of the Biological Fluids*, Pergamon Press, New York 1970, Vol. 17, p. 369.
- 55 J.R.DUNSTON, *Separation Sci.* 4 (1969) 267.
- 56 T.A.MASHBURN and P.HOFFMAN, *J. Biol. Chem.* 246 (1971) 6497.
- 57 M.JANADO, S.CLELAND and J.R.DUNSTON, *Proc. Austral. Biochem. Soc.* 4 (1971) 91.
- 57a I.SCHER and D.HAMERMAN, *Biochem. J.* 126 (1972) 1073.
- 57b D.SNARY, A.ALLEN and R.H.PAIN, *Biochem. J.*, in press.
- 58 G.K.ACKERS, *Adv. Protein Chem.* 24 (1970) 343.
- 59 S.P.COLOWICK and N.O.KAPLAN, eds., *Methods in Enzymology*, Academic Press, New York 1955, Vol. 1, p. 75.
- 60 M.DIXON and E.C.WEBB, *Adv. Protein Chem.* 16 (1961) 139.
- 61 K.SCHMID, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 276.
- 62 J.F.HEREMANS, *Protides of the Biological Fluids* 17 (1970) 1.
- 63 J.T.EDSALL, in *The Proteins* (H.NEURATH and K.BAILEY, eds.), Academic Press, New York 1953, Vol. 1B, p. 549.
- 64 W.KAUZMANN, *Adv. Protein Chem.* 14 (1959) 1.
- 65 P.ALEXANDER and R.J.BLOCK, *Determination of the Size and Shape of Protein Molecules*, Pergamon Press, New York 1961.
- 66 C.TANFORD, *Physical Chemistry of Macromolecules*, John Wiley & Sons, Inc., New York 1961.
- 67 J.A.SCHELLMAN and C.SCHELLMAN, in *The Proteins* (H.NEURATH, ed.), Academic Press, New York 1964.
- 68 R.J.WINZLER, in *The Amino Sugars* (R.W.JEANLOZ and E.A.BALAZS, eds.), Academic Press, New York 1965a, Vol. 11A, p. 337.
- 69 A.GOTTSCHALK and E.R.B.GRAHAM, in *The Proteins* (H.NEURATH, ed.), Academic Press, New York 1966, Vol. 4, p. 95.
- 70 F.W.PUTNAM, in *The Proteins* (H.NEURATH, ed.), Academic Press, New York 1965, Vol. 3, p. 153.
- 71 H.E.SCHULTZE and J.F.HEREMANS, *Molecular Biochemistry of Human Proteins*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1966, Vol. 1.
- 72 R.A.GIBBONS, in *Glycoproteins* (A.GOTTSCHALK, ed.), Elsevier Publishing Company, New York 1966.
- 73 D.M.KIRSCHENBAUM, ed., *Atlas of Protein Spectra in the Ultraviolet and Visible Regions*, *Int. J. Protein Res.* 3 (1971) 237.
- 74 J.R.CLAMP, G.DAWSON and L.HOUCH, *Biochim. Biophys. Acta* 148 (1967) 342.
- 75 H.YAMAGUCHI, T.IKENAKA and I.MATSUSHIMA, *J. Biochem.* 70 (1971) 587.
- 76 W.F.LEHNHARDT and R.J.WINZLER, *J. Chromatogr.* 34 (1968) 471.
- 77 W.NIEDERMEIER, *Anal. Biochem.* 40 (1971) 465.
- 78 R.W.ZUMWALT, D.ROACH and C.W.GEHRKE, *J. Chromatogr.* 53 (1970) 171.
- 79 D.ROACH, C.W.GEHRKE and R.Z.ZUMWALT, *J. Chromatogr.* 43 (1969) 311.
- 80 A.GOTTSCHALK, *Chimia* 25 (1970) 77.
- 81 D.M.CARLSON, R.N.IYER and J.MAYO, in *Blood and Tissue Antigens* (D.AMINOFF, ed.), Academic Press, New York 1970.
- 82 D.A.REES, *Biochem. J.* 126 (1972) 257.
- 83 S.B.NEEDLEMAN, ed., *Protein Sequence Determination*, Springer-Verlag, New York 1970.
- 84 M.O.DAYHOFF, *Atlas of Protein Sequence and Structure*, National Biomedical Research Foundation, Silver Springs (Maryland) 1969.
- 85 J.P.PHELAN and C.H.W.HIRS, *J. Biol. Chem.* 245 (1970) 645.
- 86 T.F.SPANDE, B.WITKOP, Y.DEGANI and A.PATCHORNIK, *Adv. Protein Chem.* 24 (1970) 98.
- 87 G.R.STARK, *Adv. Protein Chem.* 24 (1970) 261.
- 88 R.J.DELANGE, *J. Biol. Chem.* 245 (1970) 907.
- 88a H.ZUBER, *Nature* 201 (1964) 613.
- 89 P.EDMAN and G.BEGG, *Europ. J. Biochem.* 1 (1967) 80.
- 90 R.A.LAURSEN, *Europ. J. Biochem.* 20 (1971) 89.
- 91 S.IWANGA, P.WALLÉN, N.J.GROENDAHL, A.HENSCHEN and B.BLOMBÄCK, *Europ. J. Biochem.* 8 (1969) 189.
- 92 H.L.AGARWAL, G.W.KENNER and R.C.SHEPPARD, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 3096.
- 93 J.LENARD and P.M.GALLOP, *Anal. Biochem.* 34 (1970) 286.
- 94 A.V.SCHALLY, B.YOSHIHIKO, R.M.G.NAIR and C.D.BENNETT, *J. Biol. Chem.* 246 (1971) 6674.
- 95 H.SCHACHTER, I.JABBAL, R.L.HUDGIN and L.PINTERIC, *J. Biol. Chem.* 245 (1970) 1090.
- 96 J.JETT and G.A.JAMIESON, *Carbohydrate Res.* 18 (1971) 466.
- 97 E.H.EYLAR, *J. Theor. Biol.* 10 (1966) 89.
- 98 L.T.HUNT and M.O.DAYHOFF, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 39 (1970) 757.
- 98a R.G.SPIRO, F.LUCAS and R.M.RUDALL, *Nature* 231 (1971) 54.
- 99 A.NEUBERGER, A.GOTTSCHALK and R.D.MARSHALL, in *Glycoproteins* (A.GOTTSCHALK, ed.), Elsevier Publishing Company, New York 1966, p. 273.
- 100 H.MUIR, *Biochem. J.* 69 (1959) 195.
- 101 B.ANDERSON, P.HOFFMAN and K.MEYER, *J. Biol. Chem.* 240 (1965) 156.
- 102 L.RODÉN, in *Biochemistry of Glycoproteins and Related Substances* (E.ROSSI and E.STOLL, eds.), S.Karger, New York 1968, p. 185.
- 103 L.RODÉN, in *Chemistry and Molecular Biology of the Intercellular Matrix* (E.A.BALAZS, ed.), Academic Press, New York 1970, Vol. 2, p. 797.
- 104 L.W.CUNNINGHAM, in *Glycoproteins of Blood Cells and Plasma* (G.A.JAMIESON and T.J.GREENWALT, eds.), J.B.Lippincott Company, Philadelphia 1971.
- 105 D.DUTTON, A.R.ARCHIBALD and J.BADDILEY, *Biochem. J.* 99 (1966) 11c.
- 106 D.T.A.LAMPORT, *Biochemistry* 8 (1969) 1155.
- 106a D.H.MILLER, D.T.A.LAMPORT and M.MILLER, *Science* 176 (1972) 918.
- 107 G.SPIK, M.MONSIGNY and J.MONTREUIL, *C.R. Acad. Sci. (Paris)* 263 (1966) 893.
- 107a C.-C.HUANG and R.MONTGOMERY, *Carbohydr. Res.* 22 (1972) 83.
- 108 S.ROSEMAN, in *Biochemistry of Glycoproteins and Related Substances* (E.ROSSI and E.STOLL, eds.), S.Karger, New York 1968, p. 24.

- 108a T. ARIMA, M. J. SPIRO and R. G. SPIRO, *J. Biol. Chem.* 247 (1972) 1825.
- 109 B. D. SPRAGG and J. R. CLAMP, *Biochem. J.* 114 (1969) 57.
- 109a T. ARIMA and R. G. SPIRO, *J. Biol. Chem.* 247 (1972) 1836.
- 110 J. SCOCCA and Y. C. LEE, *J. Biol. Chem.* 244 (1969) 4852.
- 111 Y. YASUDA, N. TAKAHASHI and T. MURACHI, *Biochemistry* 9 (1970) 25.
- 112 R. W. JEANLOZ, in *Glycoproteins* (A. GOTTSCHALK, ed.), Elsevier Publishing Company, New York 1966, p. 362.
- 113 M. ISEMURA and K. SCHMID, *Biochemistry J.* 124 (1971) 591.
- 113a Y.-T. LI and S.-C. LI, *Protides of the Biological Fluids* 17 (1970) 455.
- 113b K. L. MAHA and O. P. BAHL, *J. Biol. Chem.* 247 (1972) 1780.
- 114 M. SATAKE, T. OKUYAMA, K. ISHIHARA and K. SCHMID, *Biochem. J.* 95 (1965) 749.
- 115 R. W. JEANLOZ and T. KOJIMA, *The Chemical Structure of Carbohydrate Components of α_1 -Acid Glycoprotein*, 158th Amer. Chem. Soc. Meeting, Division of Carbohydrate Chemistry, September 8–12, 1969.
- 116 D. B. THOMAS and R. J. WINZLER, *J. Biol. Chem.* 244 (1969) 5943.
- 117 D. B. THOMAS and R. J. WINZLER, *Biochem. J.* 124 (1971) 55.
- 118 S. HICKMAN, R. KORNFELD, K. OSTERLAND and S. KORNFELD, *J. Biol. Chem.* 247 (1972) 2156.
- 119 I. KABAZAWA and C. H. W. HIRS, *J. Biol. Chem.* 247 (1972) 1610.
- 120 G. A. JAMIESON, M. JETT and S. L. DEBERNARDO, *J. Biol. Chem.* 246 (1971) 3686.
- 121 M. GREENFIELD and G. D. FASMAN, *Biochemistry* 8 (1969) 4186.
- 121a K. SCHMID and S. KAMIYAMA, *Biochemistry* 2 (1963) 271.
- 122 K. YAMAGAMI and K. SCHMID, *J. Biol. Chem.* 242 (1967) 4176.
- 123 S. N. TIMASHEFF and G. D. FASMAN, eds., *Structure and Stability of Biological Macromolecules*, Marcel Dekker, Inc., New York 1969, Vol. 2.
- 124 D. M. BLOW and T. A. STEITZ, *Ann. Rev. Biochem.* 39 (1970) 63.
- 125 V. R. SARMA, D. R. DAVIS, L. W. LABAW, E. W. SILBERTON and W. D. TERRY, *Cold Spring Harbor Symposium on Quantitative Biology* 36 (1971) 413.
- 126 R. J. POLJAK, L. M. AMZEL, H. P. AVEY, L. N. BECKA, D. J. GOLDSTEIN and R. L. HUMPHREY, *Cold Spring Harbor Symposium on Quantitative Biology* 36 (1971) 421.
- 127 A. B. EDMUNDSON, M. SCHIFFER, M. K. WOOD, K. D. HARDMAN, K. R. ELY and C. F. AINSWORTH, *Cold Spring Harbor Symposium on Quantitative Biology* 36 (1971) 427.
- 128 K. SCHMID, Topographical Studies of α_1 -Acid Glycoprotein, in *Molecular Biology* (A. HAIDEMENAKIS, ed.), Gordon & Breach, Science Publishers, New York 1970, p. 217.
- 129 B. L. VALLEE and J. F. RIORDAN, *Ann. Rev. Biochem.* 38 (1969) 733.
- 130 A. N. GLAZER, *Ann. Rev. Biochem.* 39 (1970) 100.
- 131 E. C. HEATH, *Ann. Rev. Biochem.* 40 (1971) 29.
- 132 J. E. SILBERT, *Biosynthesis of Mucopolysaccharides and Protein-Polysaccharides*, in preparation.
- 133 R. GOT and P. LOINSOT, Biosynthesis of Glycoproteins, in *Colloque sur les glycoprotéines* (L. ROBERT and J. POLONOVSKI, eds.), Masson, Paris 1970.
- 134 J. L. SIMKIN, Biosynthesis of Plasma Glycoproteins, in *Colloque sur les glycoprotéines* (L. ROBERT and J. POLONOVSKI, eds.), Masson, Paris 1970.
- 135 P. W. KENT, Structural Investigations on Epithelial Glycoproteins, in *Colloque sur les glycoprotéines* (L. ROBERT and J. POLONOVSKI, eds.), Masson, Paris 1970.
- 136 C. F. PHELPS, T. E. HARDINGHAM and P. J. WINTERBURN, Studies on the Control of Nucleotide Sugar Metabolism in Glycosaminoglycan Biosynthesis, in *Colloque sur les glycoprotéines* (L. ROBERT and J. POLONOVSKI, eds.), Masson, Paris 1970.
- 137 T. A. WALDEMANN and W. STROBER, *Progr. Allergy* 13 (1969) 1.
- 138 D. AMINOFF, ed., *Blood and Tissue Antigens*, Academic Press, New York 1970.
- 139 R. G. SPIRO and M. J. SPIRO, *J. Biol. Chem.* 246 (1971) 4899, 4910, 4919.
- 140 M. J. COWAN and G. B. ROBINSON, *FEBS Letters* 8 (1970) 6.
- 141 R. M. E. PARKHOUSE and F. MELCHERS, *Biochem. J.* 125 (1971) 235.
- 142 W. M. WATKINS, in *Blood and Tissue Antigens* (D. AMINOFF, ed.), Academic Press, New York 1970, p. 441, 497.
- 143 K. SCHMID, J. P. BINETTE, K. TOKITA, L. MOROZ and H. YOSHIZAKI, *J. clin. Invest.* 43 (1964) 2347.
- 144 J. D. DERGE and E. A. DAVIDSON, *Biochem. J.* 126 (1972) 217.
- 145 S. MAHADEON, C. J. DILLARD and A. L. TAPPEL, *Arch. Biochem. Biophys.* 129 (1969) 525.
- 146 M. A. ROTHSCHILD and T. WALDMAN, eds., *Plasma Protein Metabolism*, Academic Press, New York 1970.
- 147 V. PATEL and A. L. TAPPEL, in *Glycoproteins in Blood Cells and Plasma* (G. A. JAMIESON and T. J. GREENWALT, eds.), J. B. Lippincott Company, Philadelphia 1971.
- 148 J. HICKMAN and G. ASHWELL, *J. Biol. Chem.* 245 (1970) 759.
- 149 G. ASHWELL and A. G. MORRELL, in *Glycoproteins of Blood Cells and Plasma* (G. A. JAMIESON and T. J. GREENWALT, eds.), J. B. Lippincott Company, Philadelphia 1971.
- 150 E. B. ROBSON and H. HARRIS, *Ann. Human Genetics* 29 (1966) 403.
- 151 C. F. EPSTEIN, in *Aspects of Protein Synthesis* (C. A. ANFINSEN, ed.), Academic Press, New York 1970, Part A.
- 152 C. MILSTEIN, in *Protides of the Biological Fluids* (H. PETERS, ed.), Pergamon Press, New York 1970, Vol. 17, p. 43.
- 153 N. HILSCHMANN, H. PONSTINGL, K. BACKO, D. BRAUN, M. HESS, L. SUTER, H. U. BARNSKOL and S. WATANABE, in *Protides of the Biological Fluids* (H. PETERS, ed.), Pergamon Press, New York 1970, Vol. 17, p. 53.
- 154 R. L. HILL, R. DELANY, R. E. FELLOWS and H. E. LEBOWITZ, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 56 (1966) 1762.
- 155 J. A. BLACK and G. H. DIXON, *Nature* 218 (1968) 736.
- 156 P. VOLPE and A. GUIDITTA, *Nature* 216 (1967) 152.
- 157 R. V. ECK and M. O. DAYHOFF, *Science* 152 (1966) 363.
- 158 J. EMURA, T. IKENAKA, J. COLLINS and K. SCHMID, *J. Biol. Chem.* 246 (1971) 7821.
- 159 K. SCHMID, J. EMURA, H. KAUFMANN, S. ISEMURA, R. B. NIMBERG, M. ISHIGURO and T. IKENAKA, *Federation Proc.* 31 (1972) 465.
- 160 E. V. VAN HALL, J. L. VAITUKAITIS, G. T. ROSS, J. W. HICKMAN and G. ASHWELL, *Endocrinology* 88 (1971) 456.
- 161 K. SKAUG and T. B. CHRISTENSEN, *Biochem. Biophys. Acta* 230 (1971) 627.
- 162 M. KERN, in *Glycoproteins of Blood Cells and Plasma* (G. A. JAMIESON and T. J. GREENWALT, eds.), J. B. Lippincott Company, Philadelphia 1971.
- 163 V. K. JANSONS and M. M. BURGER, in *Glycoproteins of Blood Cells and Plasma* (G. A. JAMIESON and T. J. GREENWALT, eds.), J. B. Lippincott Company, Philadelphia 1971.
- 164 M. M. BURGER, in *Ciba Foundation Symposium on Growth Control in Cell Cultures* (G. E. M. WOLSTENHOLM and J. KNIGHT, eds.), Churchill & Livingstone, London 1971, p. 45.
- 165 P. H. BLACK, *Ann. Rev. Microbiology* 122 (1968) 391.
- 166 H. M. TEMIN, *Perspectives in Biology & Medicine* 14 (1970) 11.

Zum aktuellen Stand der Forschungsplanung*

Von WILHELM HILL

Betriebswirtschaftliches Institut der Universität Basel, Aeschengraben 9, 4051 Basel

1. Einleitung

Da es unmöglich ist, im Rahmen eines Vortrages das Thema in seiner ganzen Breite zu behandeln, beschränken sich die folgenden Ausführungen auf Planungsprobleme der Forschung und Entwicklung in der chemischen Industrie, wie sie sich in den einzelnen Sparten (z.B. Pharma, Agro, Farben, Chemikalien) stellen. Spartenspezifische Besonderheiten dieser Problematik können nur berücksichtigt, nicht aber explizit behandelt werden.

Wenn dabei über den aktuellen Stand referiert wird, soll nicht ein Überblick über die umfangreiche Literatur zur Forschungsplanung geboten werden. Vielmehr soll auf der Basis eines vereinfachten Modells über den konkreten Stand der Anwendung von Planungskonzepten und -methoden in der chemischen Industrie berichtet werden, wie er sich aus Gesprächen mit Forschern und Forschungsleitern nachzeichnen läßt.

2. Was erwartet die industrielle Unternehmung von ihrer Forschung?

Industrielle Forschung ist ihrer Natur nach überwiegend *zweckgerichtet*. Ihr Motor ist das Streben nach kommerziell nutzbaren Produkten, Verfahren und Systemen.

Eigene *Grundlagenforschung* im Sinne einer Erarbeitung von Grundlagenwissen durch Aufdeckung naturgesetzlicher Zusammenhänge wird die Unternehmung nur dort betreiben, wo unumgängliche Voraussetzungen der Produkt- und Verfahrensforschung nicht anders geschaffen werden können. Deshalb wird geschätzt, daß der Aufwand für Grundlagenforschung auch nur bei etwa 10% des Forschungs- und Entwicklungsaufwandes aller Industriezweige liegt, in einzelnen Sektoren aber stark steigende Tendenz hat.

Die *angewandte*, auf neue Produkte und Verfahren ausgerichtete Forschung dürfte demgegenüber etwa 30% des Gesamtaufwandes beanspruchen. Die übrigen 60% entfallen dann auf die *Entwicklung* von Produkten bis zur Marktreife sowie auf die Entwicklung von Anwendungs- und Herstellverfahren.

Im ganzen strebt die Unternehmung an, daß

- neue und/oder verbesserte Produkte rechtzeitig und in genügendem Umfang auf den Markt gebracht werden, für die bei den potentiellen Abnehmern ein Bedarf besteht und mit denen Erträge erzielt werden können, die über die Kostendeckung hinaus die Erwirtschaftung von Überschüssen zur Finanzierung erforderlicher Investitionen und für andere Zwecke ermöglichen,

- die neuen Produkte und Verfahren qualitativen, ökologischen, wissenschaftlichen und Sicherheitsnormen entsprechen,
- die von der Forschung erwarteten Leistungen mit niedrigstmöglichem Aufwand erbracht werden.

3. Wie kann die Forschungsplanung zum Erreichen dieser Ziele beitragen?

Mit der Forschungsplanung soll sichergestellt werden, daß

- im Rahmen der langfristig-strategischen Planung festgelegt wird,
 - auf welchen Gebieten,
 - mit welchem Gesamt- oder Globalaufwand,
 - an welchen Standorten geforscht werden soll,
- mit der mittelfristigen operativen Forschungsplanung bestimmt wird,
 - welche Projekte,
 - mit welchen Zielen
 - und welchem Mitteleinsatz in der Planperiode bearbeitet werden,
- in der Einzelprojektplanung festgelegt wird,
 - welche Projektergebnisse,
 - mit welchem personellen und Mitteleinsatz,
 - in welcher Zeit erarbeitet werden sollen.

Darüber hinaus muß für alle Planungsarten angestrebt werden, daß

- Informationsfluß und -verarbeitung zweckmäßig geregelt sind,
- die kreativen Kräfte des einzelnen und der Forschungsgruppen sich möglichst frei entfalten können,
- zweckmäßige Evaluations- und Entscheidungsverfahren angewandt werden
- und die Organisation den spezifischen Planungs- und Entscheidungsproblemen angepaßt wird.

4. Sinn und Gefahren der Forschungsplanung

Richtig verstandene und eingesetzte Forschungsplanung kann ganz wesentlich dabei helfen,

- die Gesamtziele der Forschung sorgfältig zu definieren, die Erfolgswahrscheinlichkeiten der Projekte abzuschätzen, die Transparenz des Forschungsbereichs

* Nach einem am 1. Juli 1972 vor der Basler Chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrag.

- zu erhöhen und damit die Übersicht der Geschäftsleitung über die künftige Stellung im Markt zu verbessern,
- die Koordination zwischen den Teilbereichen sicherzustellen und Abläufe unter Kontrolle zu halten,
- die Entscheidungsqualität dadurch zu verbessern, daß die Zahl prüfenswerter Projektalternativen erhöht wird, wichtige Möglichkeiten nicht übersehen werden, der Informationsfluß und der Dialog zwischen Forschung, Entwicklung und Marketing verbessert wird und schließlich zweckmäßige Entscheidungsmethoden eingesetzt werden. Entscheidungsmodelle können insbesondere dazu beitragen, daß die Projektbeurteilung durch die Forschung, die Entwicklung und das Marketing quasi zur selbstverständlichen institutionalisierten Übung wird und Prestigeentscheide vermieden werden. Dies ist ja nicht zuletzt auch deshalb wichtig, weil es nicht nur um Entscheide über die Inangriffnahme neuer, sondern auch um die Aufgabe von erfolglosen oder nicht mehr relevanten Projekten geht.

Will man diese positiven Möglichkeiten der Forschungsplanung fruktifizieren, sollte unbedingt vermieden werden, daß die formal-administrative Seite der Planung so perfektioniert wird, daß der Forscher glaubt, die Qualität seines Planes werde an der Zahl ausgefüllter Formulare, der Zahl vollgeschriebener Seiten und der Kompliziertheit der Projektnetzpläne beurteilt. Dieser Gefahr wird wohl am besten dadurch begegnet, daß pro Forschungs- und Entwicklungsbereich ein sehr kleiner, aber qualifizierter Planungsstab weitgehend die administrativen und koordinativen Arbeiten übernimmt. Darüber hinaus kann man sich fragen, ob nicht auch der hier und da sehr umfangreiche Zeitaufwand für das Verfassen von Forschungsberichten zugunsten der Forschungsplanung wesentlich verkürzt werden könnte.

Ein anderes zentrales Problem der Forschungsplanung scheint darin zu liegen, daß der Forscher glaubt, mit der Festlegung von Projektzielen in schriftlicher Form eine Verpflichtung gegenüber Dritten einzugehen, die er angesichts der hohen Ungewißheit künftiger Resultate gar nicht eingehen kann und die deshalb auch niemand von ihm erwartet. Oft wird deshalb auch gefolgert, daß die Bewertung von Projekten in bezug auf ihre Erfolgchancen in der Forschung und im Markt nicht sinnvoll sei.

Tatsächlich muß man ja davon ausgehen, daß vom Arbeitsbeginn an einem Forschungsprojekt bis zur Markteinführung resultierender Produkte im Bereich der Industriechemikalien i. w. S. durchschnittlich 4 bis 5 Jahre, im Bereich der Agro- und Pharmaforschung sogar 8 bis 10 Jahre vergehen. Dabei können die Erfolgchancen je nach der Art des Projektes zwischen 1:1 und 1:10000 liegen, wobei die gut realisierbaren Projekte zwar sicher, meist aber ökonomisch nicht sehr gewinnträchtig sind. Hinzu kommt, daß schwer voraussagen ist, auf welche Umwelt die Produkte in einigen Jahren treffen, wie groß die Nachfrage ist und welche Konkurrenzprodukte inzwischen eingeführt wurden.

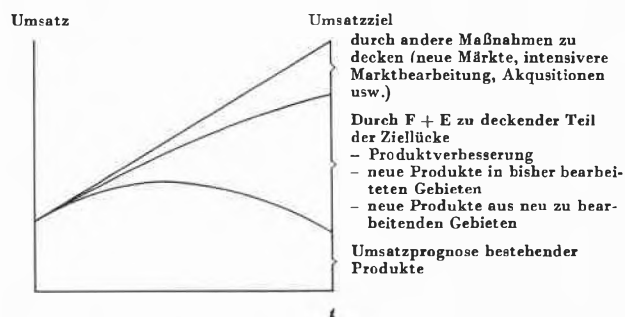
Trotzdem glaube ich, daß eine Schätzung der Erfolgchancen und des möglichen Marktvolumens außer bei echten Grundlagenforschungsprojekten bei allen produkt- und verfahrensgerichteten Projekten versucht werden muß, wenn man zu ausgewogenen gezielten Forschungsprogrammen kommen will und diese Programme mehr als eine bloße Projektliste darstellen sollen. Quantitative Projektziele sind dann aber tatsächlich nur als bestmögliche Schätzungen zu verstehen, die überdies mit dem Projektfortschritt und mit der Gewinnung neuer Informationen über die Umwelt periodisch überprüft und revidiert werden müssen.

Nach diesen Vorbemerkungen soll nun das eingangs angedeutete dreistufige Planungskonzept in knapper Form dargestellt werden.

5. Langfristig-strategische Forschungsplanung

Diese zunächst etwas pompös anmutende Bezeichnung wurde bewußt gewählt, weil es hier um langfristige, also mindestens über 10 Jahre auswirkende Entscheide über die Forschungsstrategie, also Ziele, Richtungen und Ausmaß der Forschung einer Sparte geht.

a) Für die Bestimmung der Forschungsziele kann vom Konzept der Ziellücke ausgegangen werden: Vergleicht man die langfristigen Umsatz- und Gewinnziele einer Sparte mit den prognostizierten Umsatzwerten für bestehende und in Entwicklung befindliche neue Produkte, dann zeigt sich für spätere Jahre eine immer größer klaffende Lücke zwischen den prognostizierten und angestrebten Werten. Diese muß, soweit nicht neue Märkte und Abnehmergruppen durch intensivere Marktbearbeitung gewonnen werden, durch neue Produkte ausgefüllt werden. Damit ist zunächst ein in Umsatzwerten definiertes globales Forschungsziel vorgegeben.



b) Daraus ergibt sich die Frage, auf welchen Gebieten mit welcher Intensität geforscht werden soll, um diese Zielvorgabe zu erreichen. Als Forschungsgebiet oder Richtung wird je nach Sparte ein spezielles Wissenschaftsgebiet, eine Stoffklasse, öfter aber noch ein Anwendungsgebiet definiert (z. B. Psychopharmaka, Antineuralgika oder optische Aufheller, UV-Absorber usw.).

Eine Überprüfung bisher bearbeiteter Gebiete sollte die Frage beantworten, ob das Marktpotential, die Marktstellung der Firma und die Erfolgsaussichten lau-

fender und möglicher Projekte die Weiterführung, Intensivierung oder Reduktion der Forschung nahelegen. Eine aufgrund bestehender Pläne vorzunehmende Abschätzung des Umsatzpotentials dieser Gebiete muß auch zeigen, ob der erforderliche Forschungsaufwand in einer vernünftigen Relation zu den künftig zu erwartenden Umsätzen liegt. Soweit diese Erwartungen wesentlich unter den Zielvorgaben liegen, stellt sich die Frage des Einsteigens in neue Forschungsgebiete.

Ein solcher Entscheid setzt zunächst eine systematische Zusammenstellung denkbarer Forschungsgebiete voraus, die sowohl von Marktbedürfnissen wie auch von wissenschaftlichen Möglichkeiten her definiert und gegliedert werden können. Für diese Systematik erscheint die Relevanzbaummethode am besten geeignet.

Die sehr große Zahl sich ergebender Alternativen verlangt sodann eine Einschränkung durch Elimination offensichtlich für die Firma nicht in Frage kommender Gebiete. Dies kann wohl am zweckmäßigsten mit Hilfe eines qualitativen Beurteilungsschemas erfolgen, wobei vor allem auf folgende Kriterien abzustellen ist:

- mögliche künftige Bedeutung und Marktpotential
- heutiger Bearbeitungsstand und ungelöste Probleme (Chancen)
- zu erfüllende Voraussetzungen, Schwierigkeitsgrad und kritischer Mindesteinsatz
- vorhandene Firmensynergien bzw. durch die Unternehmung nicht erfüllbare Voraussetzungen

Um diese Fragen zu beantworten, müssen Informationen über Fakten gesammelt, bewertet und durch Prospektionen der zukünftigen Trends ergänzt werden. Dieser Aufgabe scheint die Delphi-Methode am meisten zu entsprechen, wobei ein gut ausgebautes Forschungs- und Entwicklungsdepartement zusammen mit Marketingfachleuten durchaus in der Lage sein sollte, die sich ergebenden Fragen selbst zu beantworten. Andererseits wird es natürlich schwierig sein, die Bildung von Gruppenmeinungen anstelle der beim Delphi-Verfahren angestrebten Individualurteile einzuschränken.

Ob es für die verbleibenden, positiv zu beurteilenden Gebiete möglich ist, z. B. mit Hilfe der morphologischen Methode unmittelbar Projektvorschläge zu erarbeiten, oder ob zunächst Explorationsprojekte zur weiteren Abklärung eingeschaltet werden, dürfte vor allem davon abhängen, wie nah die neuen Gebiete mit den bisherigen Arbeitsgebieten der Forschung verwandt sind.

Im ganzen dürfte aber deutlich sein, daß die Planung künftiger Aktivitätsfelder nicht in einer einmaligen Anstrengung abgeschlossen werden kann, sondern kontinuierlicher Beobachtung und Exploration potentieller Gebiete bedarf und daß auch die Zielsetzung dem sich verbessernden Informationsstand entsprechend periodisch zu revidieren sind.

c) Entscheide über die zu bearbeitenden Gebiete können natürlich nur im Zusammenhang mit der Bestimmung des pro Gebiet und für die Sparte als Ganzes ein-

zusetzenden Forschungs- und Entwicklungsaufwandes getroffen werden. Hier sollte man zunächst meinen, daß es nicht befriedigen kann, wenn der zulässige Forschungsaufwand einfach als fester Prozentsatz des Umsatzes aufgrund bisheriger Proportionen oder aufgrund eines Vergleichs mit Konkurrenzfirmen fixiert wird. Vielmehr sollte dieser Gesamtaufwand doch wohl von den angestrebten Zielen und dem dafür erforderlichen Einsatz her determiniert werden. Dieses Problem läßt sich von mehreren Seiten aus angehen, wobei die verschiedenen Näherungswege zu einer akzeptablen Rahmenlösung konvergieren sollten.

Eine erste, grobe Globalmethode besteht in der Verwendung von Produktivitätskennzahlen. Hier bildet man das Verhältnis des Forschungsaufwandes einer Periode von z. B. 5 Jahren zum Umsatz in neuen Produkten, z. B. in den folgenden 5 Jahren. Mit dieser Kennziffer wird dann aufgrund des für die Zukunft angestrebten Umsatzes in neuen Produkten der erforderliche Forschungseinsatz festgelegt. Stellt man dabei fest, daß sich diese Forschungsproduktivität in der Vergangenheit trendmäßig verändert hat, also z. B. gesunken ist, müßte für die Zukunft mit einer entsprechend extrapolierten Kennzahl gerechnet werden.

Statt dessen kann man aber auch aufgrund der künftigen Ziellücke einerseits und des pro neues Produkt durchschnittlich erzielbaren Umsatzes die erforderliche Zahl neuer Produkte pro Periode berechnen. Aus der Zahl erforderlicher neuer Produkte ergibt sich dann durch Multiplikation mit dem Durchschnittsaufwand pro realisierte Markteinführung neuer Produkte der erforderliche Gesamtaufwand für Forschung und Entwicklung.

Diesen von der Ziellücke über Kennzahlen zum Forschungsaufwand rückwärts rechnenden Methoden kann man die von den Projekten ausgehenden Berechnungsverfahren gegenüberstellen.

Hier wird man zunächst für bisher bearbeitete Gebiete den Mindestaufwand für laufende Produkt- und Verfahrensverbesserungen, also für die sogenannte Defensivforschung, berechnen.

Sodann müßte man für laufende und neue offensive Projekte den erwarteten Umsatz- und Gewinnbeitrag (d. h. Umsatz minus Herstell- und Verkaufskosten) einerseits und den erforderlichen Forschungsaufwand andererseits abschätzen. Damit bestimmt die Zahl der zur Füllung der Ziellücke erforderlichen Projekte den notwendigen Forschungsaufwand.

Über den so berechneten Forschungsaufwand hinaus werden weitere Mittel für solche Vorhaben besonders im Bereich der Grundlagen- und Explorationsforschung bereitgestellt werden müssen, für welche es unmöglich ist, im voraus künftige Erträge zu schätzen. Der Wert der von einer Unternehmung betriebenen Grundlagenforschung besteht in den wissenschaftlichen und zeitlichen Vorteilen für eine spätere produktgerichtete Forschung und damit in der Erhöhung der Chancen, früher als andere zu neuen Durchbrüchen zu gelangen.

Erscheint der so berechnete Gesamtaufwand für die Forschung und Entwicklung untragbar hoch, so ergeben sich, grob gesehen, drei Alternativen:

- Man bläst die ganze Übung ab und hofft, daß trotzdem alles gut geht.
- Man reduziert die Zielvorgabe in bezug auf künftige Umsätze und reduziert gleichzeitig den Forschungsaufwand so, daß nur noch die erfolgversprechendsten Projekte, gemessen am Verhältnis der diskontierten Gewinnbeitragerwartung zu den Projektkosten, bearbeitet werden können.
- Man wägt gegeneinander ab: den möglichen Nutzen, den eine um jeweils ein Umsatzprozent erhöhte Forschung und Entwicklung bringen kann gegen den «Unnutzen», der aus einer Reduktion anderer Spartenaktivitäten (Administration und Marketing) um ebenfalls je ein Umsatzprozent resultieren könnte. Bzw. man wägt gegeneinander ab: den Nutzen einer Erhöhung des Forschungsaufwandes gegen den Nutzen einer Investition in andere Aktivitäten, andere Sparten oder Diversifikationen.

Halten wir in bezug auf die langfristige Forschungsplanung fest, daß sie in einem quasi kontinuierlichen Dialog erarbeitet werden muß, daß dabei letztlich nur «educated guesses» und Plausibilitätsüberlegungen als Instrumente verfügbar sind, daß aber sicher ein sehr systematisches Durchdenken auf die Dauer einen höheren Erfolg verspricht, als wenn man einfach in gewohnten Gleisen weiterfährt und sich damit tröstet, daß alle großen Entdeckungen angeblich zufällig gemacht worden seien.

6. Operative Forschungsplanung

Generell versteht man unter dem operativen Plan einer Sparte pro Bereich (Forschung und Entwicklung, Produktion, Marketing, übrige) eine Zusammenstellung der Ziele, der durchzuführenden Maßnahmen, des Mittelbedarfs sowie Budgets, die für ein Jahr im Detail und weitere 2 bis 4 Jahre in großen Zügen aufgestellt werden. In diesem Rahmen soll der Forschungsplan aufzeigen,

- an welchen Programmen und Projekten die Forschung arbeitet
- auf welche Resultate sie hinarbeitet,
- welcher Personal- und Mittelbedarf besteht.

Entsprechend sollte ein operativer Forschungsplan enthalten:

- a) Einleitend eine Zusammenfassung der mit dem langfristigen Plan festgelegten Ziele und Forschungsbereiche.
- b) Eine Zusammenstellung der in der Planperiode zu bearbeitenden Forschungs- und Entwicklungsprojekte, wobei pro Projekt stichwortartig anzugeben sind:
 - die Thematik des Forschungsprojektes bzw.

- die vom Abnehmerbedürfnis her definierte Zielsetzung eines Entwicklungsprojektes
- der vorgesehene personelle Einsatz, z.B. ausgedrückt in Chemikerjahren, und der Mittelbedarf
- der vorgesehene (Grob-) Zeitplan (mile stones)
- eine Beurteilung der Erfolgsaussichten im Moment der Planaufstellung

- c) In den operativen Plan gehören ferner auch die im betreffenden Forschungsbereich zu lösenden speziellen Probleme, also z.B.:

- erforderliche organisatorische Änderungen
- die Verbesserung von Prüfmethoden
- die Erstellung von EDV-Programmen, usw.

Auch hier sollten angeführt werden:

- die Art des Problems
- das angestrebte Ziel
- die verantwortlichen Personen
- der Mittelbedarf
- der vorgesehene Endzeitpunkt

- d) Sodann sind im operativen Plan zusammenzustellen:

- der Personalbedarf des Forschungs- und Entwicklungsbereiches für die Planperiode
- der zusätzliche Raum- und Investitionsbedarf
- sowie ein Kostenbudget

Die operative Forschungsplanung basiert natürlich ihrerseits auf der Projektplanung, denn nur aufgrund eines Projektplanes können

- die einzelnen Projekte beurteilt werden und Prioritätsentscheide getroffen werden,
- Mittel zugeteilt und bereitgestellt werden,
- die Abläufe zeitlich koordiniert werden,
- eine Umsatz- und Aufwandplanung für zu erwartende neue Produkte vorgenommen werden.

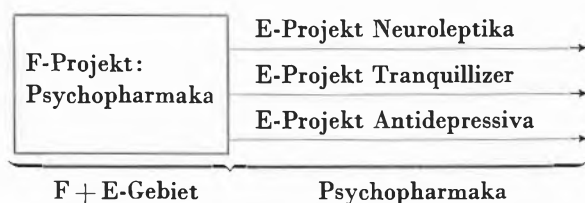
7. Projektplanung

Ein Eingehen auf die Projektplanung setzt natürlich eine Umschreibung des Projektbegriffes voraus. Unterscheidet man zunächst produktgerichtete und verfahrensgerichtete Projekte, so kann man als produktgerichtet generell ein Vorhaben zur Auffindung und Entwicklung (bis zur Marktreife) eines neuen Produktes verstehen. Dabei werden die Zielsetzungen des Projektes in der Regel vom Markt her bestimmt.

Im eigentlichen Forschungsbereich kann ein Projekt, wie das in den USA häufig geschieht, eng und spezifisch definiert werden. Statt dessen kann aber auch nur ein chemisches Arbeitsgebiet relativ breit umschrieben werden, so daß aus dem Forschungsprojekt mehrere Produkte resultieren können, die entsprechend den Marktbedürfnissen, die sie befriedigen können, mehreren Entwicklungsprojekten zugeordnet werden können.

Im Entwicklungsbereich besteht deshalb ein Projekt in der Weiterentwicklung der aus dem Screening über-

nommenen Substanzen zu durch den gleichen Verwendungszweck definierten Produkten. Eventuell werden mehrere Produkte (Subprojekte) pro E-Projekt parallel entwickelt. Beispiel:



Als verfahrensgerichtete Projekte können bezeichnet werden:

- neue Herstell-, also Syntheseverfahren über andere Zwischenproduktstufen mit dem Ziel der Kostensenkung
- die Entwicklung neuartiger Anwendungsverfahren
- die Anpassung von Produkten und Handelsformen an andere oder neuartige Anwendungsverfahren

Für jedes der so definierten Projekte sollte ein zusammenfassender Projektplan enthalten:

- a) die Thematik des Forschungs- bzw. Zielsetzung des Entwicklungsprojektes
- b) den vorgesehenen Personaleinsatz und erforderlichen Mittelbedarf
- c) notwendige besondere Maßnahmen, z.B. Entwicklung eines neuen Screening-Modells
- d) Stand und Ablaufplan (grobe Stufen bzw. Grobzeitplan gemäß Projektnetzplan)
- e) eine Beurteilung der Erfolgsaussichten
 - des Forschungs- und Entwicklungsprojektes (Wahrscheinlichkeit der Realisierung)
 - des künftigen Produktes im Markt (Umsatz und Aufwand)

Eine solche Bewertung der Projekte nach ihrem Gewinnbeitrag, ihrer Realisierungschance und dem erforderlichen Aufwand ermöglicht eine Klassifizierung der Projekte, die ihrerseits wieder die Aufstellung einer Prioritätsordnung erlaubt.

Die periodische Überprüfung dieser Bewertung bildet die Voraussetzung zu einer eventuellen Änderung der Prioritäten und erlaubt nötigenfalls auch frühzeitigere Entscheide über die Aufgabe oder Zurückstellung eines Projektes. Letzteres muß für den Projektbearbeiter zwangsläufig enttäuschend und frustrierend sein, ist aber trotzdem sinnvoll und notwendig, um Kräfte für neue, interessante Projekte freizusetzen.

8. Schlussbemerkungen

Dieser Überblick über die Forschungsplanung weist notwendigerweise etliche Vereinfachungen auf, sollte aber grob gesehen etwa dem entsprechen, was gegenwärtig in der chemischen Industrie als realisierbar angesehen wird. Einzelne Begriffe, wie langfristige, strategische,

operative und mittelfristige Planung, werden von Firma zu Firma, von Sparte zu Sparte und selbst von Abteilung zu Abteilung etwas anders interpretiert. Auch über den Begriff des Forschungsprojektes oder über die Grenzziehung zwischen Forschung und Entwicklung wird man ebenso lange diskutieren können wie über die Frage, welche Projekte man lediglich qualitativ beurteilen könne, wo ein gewichtendes Punktwertverfahren vorzuziehen und wo schließlich eine geldwertmäßige Ertragsaufwandrechnung möglich sei. Auch der Nutzen subjektiver Wahrscheinlichkeitsschätzungen wird wohl ebenso immer wieder in Zweifel gezogen werden wie der Nutzen von Delphi-, Relevanzbaum- oder morphologischen Methoden. Diese Punkte sind auch nicht von entscheidender Bedeutung, da man Begriffe durch vernünftige Konvention einfach festlegen und definieren kann und Methoden ausprobieren und weiterentwickeln muß.

Entscheidend dürfte vielmehr folgendes sein:

- Einwände gegen die Forschungsplanung werden eigentlich nur von solchen Forschern und Forschungsleitern erhoben, die bisher selbst keine echte Forschungsplanung betrieben haben. Forschungs- und Entwicklungsabteilungen, die einmal ein vernünftiges Planungssystem eingeführt haben, arbeiten heute ganz selbstverständlich damit und betonen ihre positiven Erfahrungen.
- Dem Einwand, daß Forschungsplanung unnütz sei, weil letztlich die meisten großen Durchbruchserfindungen zufällig gemacht wurden, halten sie entgegen, daß man eine solche Zufallserfindung nur dort macht und realisiert, wo man ein Gebiet intensiv und systematisch bearbeitet.
- Dem Einwand, daß Forschungsplanung die freie Kreativität hemme und einschränke, wird entgegengehalten, daß die Definition, Bewertung und Zusammenstellung von Projekten in keiner Weise die Arbeit des Forschers an diesen Projekten reglementiere.
- Dem Einwand, daß die Forschungsplanung eine zusätzliche administrative Belastung bedeute, wird entgegengehalten, daß, wenn die Forschungsplanung einmal eingeführt sei, im Gegenteil die Zahl der Sitzungen und schlecht vorbereiteten Diskussionen wesentlich reduziert werden, da die gegenseitige Information besser ist und nach dem «Exception Principle» nur noch wichtigere Planabweichungen behandelt werden müssen.

Vor allem aber sollte sich der Forscher bewußt sein, daß eine Sparten- oder Geschäftsleitung knappe Mittel verschiedenen Aktivitäten zuteilen muß. Sie wird aber letztlich aus ihrer Verantwortung für die Gesamtunternehmung heraus nur dort in der Lage sein, der Forschung die von ihr benötigten erheblichen Mittel zuzugestehen und hohe Risiken einzugehen, wo aus den Plänen die Zielgerichtetheit der Forschungsprogramme eindeutig sichtbar wird.

Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen. Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen)

[2]Paracyclo[2](2,5)pyridinophan*

Summary

The synthesis of [2]paracyclo[2](2,5)pyridinophane by a "cross-breeding" Hofmann-1,6-elimination reaction from a mixture of 4-methyl-benzyl-trimethylammonium hydroxide and 5-methyl-picolinyl(2)-trimethylammonium hydroxide is described. The $^1\text{H-NMR}$ spectrum of [2]paracyclo[2](2,5)-pyridinophane shows for the benzene ring remarkable pseudo-geminal and pseudo-ortho downfield shifts caused by trans-annular influence of the pyridine N-atom.

Die Strukturzuordnung der von uns dargestellten vier isomeren [2.2] (2,5)Pyridinophane I stützte sich fast ausschließlich auf die Interpretation der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren¹. Dabei sind wir von der Annahme ausgegangen, daß Protonen in pseudo-ortho-Stellung und insbesondere in pseudo-geminaler Stellung zum N-Atom des gegenüberliegenden Pyridinrings eine Verminderung der Abschirmung erfahren. Eine sehr wertvolle Modellverbindung, deren $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum diese Annahme weiter erhärten könnte, würde in [2]Paracyclo[2](2,5)pyridinophan (II) vorliegen. Wir beschreiben nachfolgend die Synthese und einige spektroskopische Eigenschaften dieser Verbindung.

Zur Darstellung unsymmetrischer Cyclophane und Heterophane hat sich in neuerer Zeit vorzüglich die thermische SO_2 -Eliminierung aus zyklischen Sulfonen bewährt². Wir haben darum vorerst 2,11-Dithia[3]-paracyclo[3]-(2,5)pyridinophan-bis-dioxid-(2,11) (III) aufgebaut³. Diese Verbindung liefert bei einer Curie-Punkt-Pyrolyse neben anderen Produkten eindeutig II (GC/MS-Kopplung). Die Übertragung dieser Reaktion auf eine im präparativen Maßstab durchgeführte «Sulfonpyrolyse» (370° , 550°) zeigte aber, daß II unter den angewandten Versuchsbedingungen nur in außerordentlich geringer Menge entsteht.

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von II bietet sich im Kreuzungsexperiment⁴ mit 4-Methyl-benzyl-

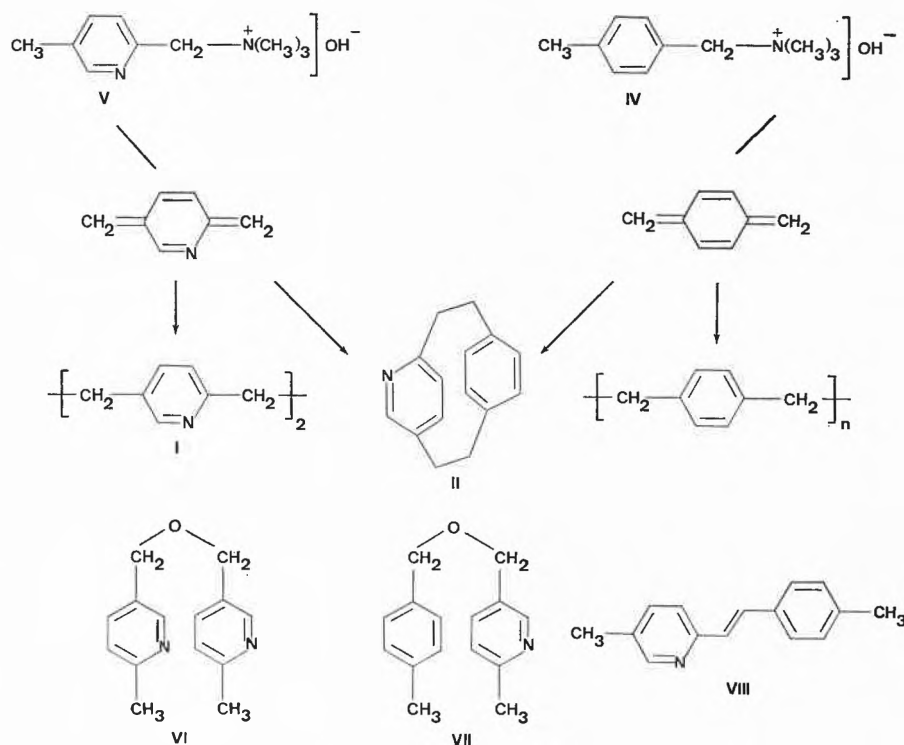
* Azaanaloga der Paracyclophane, III¹. Eingegangen am 5. Juli 1972.

¹ Mitteilung II: J. BRUHIN und W. JENNY, *Chimia* 25 (1971) 308.

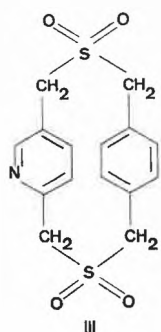
² F. VOEGTLE, *Angew. Chem.* 81 (1969) 258, *Angew. Chem.* (Internat. Ed.) 8 (1969) 274 und neuere Arbeiten.

³ Über die Synthese und spektroskopische Eigenschaften von III werden wir an anderer Stelle eingehend berichten.

⁴ Zu analogen Synthesen in der Furanreihe vgl. z.B. D. J. CRAM, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 2204, und H. WASSERMANN und Ph. M. KEEHN, *Tetrahedron Letters* 38 (1969) 3227.



Formelschema 1



trimethylammonium-hydroxid (IV) und 5-Methylpicolinyl(2)-trimethylammonium-hydroxid (V) an. Der Reaktionsablauf ist in Formelschema 1 wiedergegeben. Die gaschromatographische Analyse des toluollöslichen Anteils der gekreuzten Eliminierungsreaktion zeigt, daß sich erwartungsgemäß vorwiegend [2.2]Paracyclophan (42%) und der unsymmetrische Äther VI (39%) neben geringen Mengen der [2.2](2,5)Pyridinophane I (0,6%) und [2.2.2]Paracyclophan (6%) gebildet haben. Daneben können aber auch der unsymmetrische Äther VII (10%), das unsymmetrische Azastilben VIII (0,4%) und das gesuchte Heterophan II (1%) nachgewiesen werden. Der toluoll unlösliche Anteil ($\frac{1}{4}$ des Gesamtgewichtes der Eliminierungsprodukte) besteht aus Poly-*p*-xylylen.

Aus dem toluollöslichen Anteil werden vorerst [2.2]-Paracyclophan (durch fraktionierte Kristallisation aus Toluol) und VI + VII (durch Rückverwandlung in die wasserlöslichen Trimethylammoniumsalze)¹ weitgehend abgetrennt. Die anschließende Säulenchromatographie (Alox basisch, Akt. I, CH_2Cl_2) liefert eine Fraktion, welche nur noch I und II enthält. Zur Gewinnung von reinem II wird diese Fraktion gaschromatographisch (XE 60, 10% auf Gaschrom Q, Kolonne :3,3 m / $\varnothing$ 0,4 cm, Kolonnentemp. 190°, N_2) aufgetrennt.

[2]Paracyclo[2](2,5)pyridinophan bildet farblose Kristalle, die beim Schmelzen sehr leicht sublimieren. Der R_f -Wert liegt bei 5,5 (Kieselgel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 9:1). Smp. 256 bis 258°C.

Im ^1H -NMR-Spektrum des neuen Ringsystems findet man für die aromatisch gebundenen Protonen chemische Verschiebungen, welche aufgrund der bekannten Verhältnisse in den [2.2](2,5)Pyridinophanen I vor-ausschlagbar waren¹.

Der Übergang von *p*-Xylol in [2.2]Paracyclophan ist bekanntlich mit einer auffallend starken diamagnetischen Verschiebung der aromatisch gebundenen Protonen verbunden ($\Delta\delta = 0,6$ ppm)⁵. Eine diamagnetische Verschiebung in vergleichbarer Größenordnung ($\Delta\delta = 0,6$ ppm) können wir auch bei den [2.2](2,5)Pyridinophanen feststellen. Wir haben weiter gefunden, daß die diamagnetischen Verschiebungen der H_a -, H_b - und H_c -Protonen (vgl. Figur in Tabelle 1) in den vier isomeren Pyridinophanen sehr unterschiedliche Werte zeigen. Neben den hohen $\Delta\delta$ -Werten um 0,6 ppm findet man

Tabelle 1. Chemische Verschiebung der aromatisch gebundenen Protonen in [2]Paracyclo[2](2,5)pyridinophan (PCPyP). Vergleich mit 2,5-Lutidin, [2.2]Paracyclophan (PCP) und den [2.2](2,5)Pyridinophanen (PyP). Spektren aufgenommen in CDCl_3 mit TMS als internem Standard (100 MHz, δ in ppm)

	H_a^i	H_b^k	H_c^i	J_{ab}	J_{bc} (Hz)
2,5-Lutidin	7,00	7,35	8,30	8,0	2,0
Diamagnetisches Lutidin ^l	6,39	6,77	7,65		
PCPyP	6,43	6,81	7,72	7,8	2,0

	H_f^j	H_g^m	H_h^m	J_{gh} (Hz)
PCP	6,37 (S, 8 H)			
PCPyP	6,42ⁿ	6,59	6,82	8,0
$\Delta\delta$ PCPyP ^o		+ 0,17	+ 0,40	
$\Delta\delta$ PyPP		+ 0,19	+ 0,38	

i Doublett. *k* Quartett. *l* Hypothetische, diamagnetisch verschobene Lutidineinheit. *m* Die *m*-Kopplungen sind durch eine Verbreiterung der Signale angedeutet. *n* Breites Singulett. *o* Paramagnetische Verschiebung des pseudo-*ortho*-ständigen (H_a) und pseudo-*geminalen* (H_b) Protonen in PCPyP. *p* Paramagnetische Verschiebung pseudo-*ortho*-ständiger und pseudo-*geminaler* Protonen in den vier isomeren PyP (Durchschnittswerte)

auch solche um 0,4 und 0,2 ppm. Die Annahme, daß das N-Atom die Resonanz pseudo-*geminaler* und pseudo-*ortho*-ständiger Protonen im Sinne einer paramagnetischen Verschiebung beeinflusst, führte zu einer zwanglosen Strukturzuordnung der vier isomeren Pyridinophane^{1, 6}. Da die chemische Verschiebung pseudo-*meta*- und pseudo-*para*-ständiger Protonen durch das N-Atom des gegenüberliegenden Pyridinringes nicht beeinflusst wird, ergeben sich aus den ^1H -NMR-Spektren der vier [2.2](2,5)Pyridinophane die δ -Werte für die H_a -, H_b - und H_c -Protonen einer hypothetischen, diamagnetisch verschobenen 2,5-Lutidineinheit (vgl. Tabelle 1). Unser neues Ringsystem II enthält nur einen Pyridinring, so daß hier die δ -Werte der H_a -, H_b - und H_c -Protonen denjenigen der hypothetischen, diamagnetisch verschobenen Lutidineinheit entsprechen müßten. Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß errechnete und gefundene Werte überraschend gut übereinstimmen (Abweichung 0,04 bis 0,07 ppm). Andererseits war zu erwarten, daß

⁵ D. J. CRAM, C. K. DALTON und G. R. KNOX, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 1088; N. S. BRACCA, L. F. JOHNSON und J. N. SHOOLERY, *NMR Spectroscopy*, Varian Associates, Palo Alto, Calif. (1962), Spectrum No. 203.

⁶ H. J. REICH und D. J. CRAM (*J. Amer. Chem. Soc.* 91 [1969] 3539) haben bei mono- und disubstituierten [2.2]Paracyclophanen vergleichbare paramagnetische Verschiebungen pseudogeminaler Protonen feststellen können. Vgl. auch R. FILLER und E. W. CHOE, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 1862.

Tabelle 2. Massenspektrum von [2]Paracyclo[2](2,5)pyridinophan. Vergleich mit [2.2]Paracyclophan und den [2.2](2,5)-Pyridinophanen. Relative Intensitäten, bezogen auf den Basis-Peak

	M ⁺ (%)	m/e 104	105
PCPyP	209 (33)	100%	20 %
PCP	208 (40)	100%	—
PyP*			
pseudo-geminal	210 (100)	—	69%
pseudo-ortho	210 (100)	—	100%
pseudo-meta	210 (44)	—	100%
pseudo-para	210 (100)	—	66%

* Bezeichnung nach relativer Stellung der zwei N-Atome.

das H_k- und das H_g-Proton des Benzolringes durch die trans-anulare Wirkung des N-Atoms eine paramagnetische Verschiebung erfahren. Das für [2.2]Paracyclophan typische Singulett bei δ 6,37 ppm müßte also aufgespalten werden. Das ist tatsächlich der Fall. Die aufgefundenen $\Delta\delta$ -Werte stimmen sehr gut mit den in der [2.2](2,5)Pyridinophanreihe erhaltenen Verschiebungen pseudo-geminaler und pseudo-ortho-ständiger Protonen überein (vgl. Tabelle 1). Die Brückenprotonen

von II erscheinen als kompliziertes Multipllett, dessen Analyse noch nicht abgeschlossen ist.

Die für II angenommene Struktur ist auch mit dem Massenspektrum gut verträglich. Der Parent-Peak mit m/e 209 hat eine relative Intensität von 33%. [2.2]Paracyclophan und seine Azaanaloga zeigen beim elektronenstoßinduzierten Zerfall eine sehr starke Neigung zur homolytischen Aufspaltung der beiden aliphatischen C-C-Bindungen. Die entstehenden Fragment-Ionen mit den Massen m/e 105 oder 104 bilden in den meisten Fällen den Basis-Peak (vgl. dazu Tabelle 2).

Wir danken den Herren Dr. H. ABEGG, F. RASCHDORF und G. GRASS (CIBA-GEIGY AG, Basel) für gaschromatographische Untersuchungen. Herrn Dr. H. FUHRER (CIBA-GEIGY AG, Basel) sind wir für anregende Diskussionen zu den NMR-Spektren zu großem Dank verpflichtet.

J. BRUHIN und W. JENNY**

Institut für organische Chemie
der Universität Bern
und CIBA-GEIGY AG, Basel,
Forschungslaboratorien der Division Farbstoffe

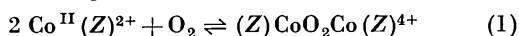
** Anfragen sind zu richten an W.J., CIBA-GEIGY AG, Basel.

Neue Kobalt(II)-Chelate als O₂-Träger*

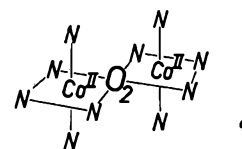
Summary

The uptake of molecular oxygen by cobalt(II) chelates of a series of new and known four- and five-dentate ligands has been studied in aqueous solution by spectrophotometric and potentiometric methods and by an O₂-sensitive electrode. The stability of the binuclear O₂-adduct of general composition (Z)CoO₂Co(Z) as measured by the rate of decomposition into Co^{III} and peroxide strongly depends (1) on the donor groups in the coordination sphere Z and (2) on the geometry of the CoO₂Co group. Whenever Z contains coordinated H₂O, a double bridged species (Z)Co· μ (O₂, OH)·Co(Z) is formed. The additional OH-bridge greatly stabilises the O₂-adduct. The rate of decomposition of the O₂-adduct varies over at least 6 orders of magnitude.

Früher beschriebene Beobachtungen¹ über die reversible Bindung von molekularem Sauerstoff an Kobalt(II)-Polyaminchelate in wäßriger Lösung regten zu einer Reihe weiterer Studien an, in denen der Einfluß der Koordinationssphäre des Metall-Ions auf die Stabilität der O₂-Addukte untersucht werden sollte. Kinetische Messungen von WILKINS *et al.* bestätigten², daß insbesondere Komplex-Ionen Co^{II}(Z)²⁺, in denen die Koordinationssphäre Z vier oder fünf basische N-Donorgruppen enthält, befähigt sind, in wäßriger Lösung nach (1) zu reagieren. Es ist dabei zunächst unerheblich, ob es sich um ein- oder mehrzählige Liganden handelt. Sowohl Co(NH₃)₅²⁺ als auch das Chelat-Ion Co(tetren)²⁺³



bilden ein binukleares O₂-Addukt vom Typ a⁴.



Aber auch schon bei drei N-Donorgruppen, wie z. B. mit den Liganden 1,5-Diamino-3-aza-pentan (dien) und N-(2-Pyridylmethyl)-äthylendiamin, ist die Bindung von O₂ an das Kobalt(II)-Chelat nachweisbar⁵. Die mit Co(dien)(H₂O)₂²⁺ und mit dem Pyridyl-substituierten analogen Komplex-Ion gebildeten O₂-Addukte sind allerdings kinetisch instabil und reagieren rasch unter Zerfall zu den entsprechenden Kobalt(III)-Verbindungen. Ersatz der beiden H₂O-Molekeln durch Oxalat

* Eingegangen am 8. Juli 1972.

¹ Vgl. S. FALLAB, *Chimia* 21 (1967) 538.

² F. MILLER, J. SIMPLICIO und R. G. WILKINS, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 1962.

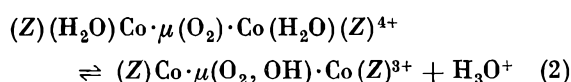
³ Diss. H. SCHUDEL, Basel 1972. tetren = 1,11-Diamino-3,6,9-triaza-undecan.

⁴ Die Figuren sind als grob schematische Darstellung der Koordinationsverhältnisse zu verstehen. Die genaue Struktur der Komplexe in Lösung ist unbekannt. Aufgrund der wenigen bisher mittels Röntgenbeugungsmethoden untersuchten Festkörper (vgl. z. B. W. P. SCHAEFFER, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 725, und M. CALLIGARIS, G. NARDIN und L. RANDACCIO, *J. Chem. Soc. A* 1970 [1069]) darf für die Gruppe CoO₂Co am ehesten eine gewinkelte Peroxid-ähnliche Struktur angenommen werden. Eine bestimmte Zuordnung formaler Ladungen wie z. B. Co³⁺O²⁻-Co³⁺ oder Co²⁺O₂⁰Co²⁺ ist in diesem Falle bedeutungslos.

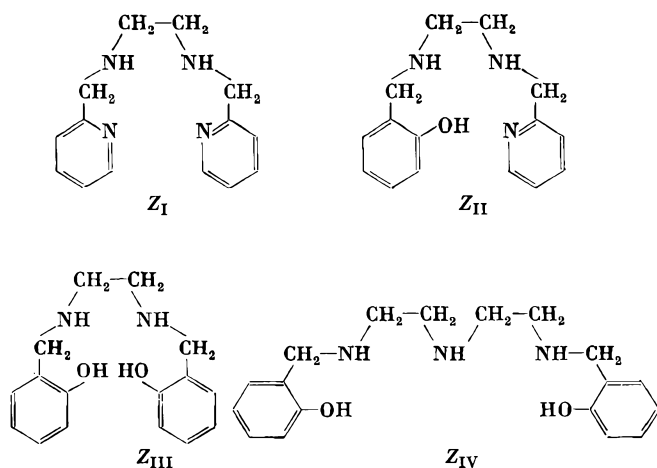
⁵ P. DONATSCH, K. H. GERBER, A. ZUBERBÜHLER und S. FALLAB, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 262.

wirkt stabilisierend auf die $\text{Co}^{\text{II}}\text{-O}_2$ -Bindung und eine Partikel (dien) $(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Co} \cdot \mu(\text{O}_2) \cdot \text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (dien) ist spektrophotometrisch wieder gut bestimmbar. Zwei N-Donorgruppen im Koordinationsverband hingegen genügen im allgemeinen nicht. So bilden die Kobalt (II)-Chelate von Äthylendiamin-N,N-diessigsäure⁶ oder Äthylendiamintetraessigsäure keine O_2 -Addukte in meßbarer Konzentration.

Eine besondere Stabilität⁷ weisen die binuklearen O_2 -Addukte der Chelate vierzähliger Komplexbildner wie 1,8-Diamino-3,6-diazaoctan⁸ und 1,6-Bis-(4-imidazolyl)-2,5-diazahehexan⁹ auf, da hier die Möglichkeit einer zusätzlichen Hydroxoverbrückung gegeben ist (2)¹⁰



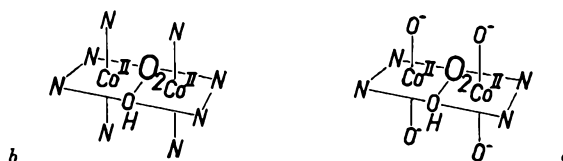
In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir das Verhalten von 1,6-Bis-(2-pyridyl)-2,5-diazahehexan (Z_{I}), 1-(2-Pyridyl)-6-(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahehexan (Z_{II}), 1,6-Bis-(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahehexan (Z_{III}) und 1,9-Bis-(2-hydroxyphenyl)-2,5,8-triaza-nonan (Z_{IV}).



Von den oben genannten Komplexbildnern sind Z_{II} und Z_{IV} neu. Über ihre Synthese wird an anderer Stelle berichtet werden. Die Protonenbilanz von (1) und (2) ermittelten wir durch Einzel-pH-Messungen an $4 \cdot 10^{-3}$ -M-Lösungen, die den Komplexbildner in 10prozentigem Überschuß enthielten und mit einer abgemessenen Menge an 0,2N NaOH versetzt worden waren. Die Lösungen waren 0,2M an KNO_3 . Die Stöchiometrie von (1) wurde mit einem Beckman Fieldlab TM Oxygen Analyzer in kapillarverschlossenem thermostatisierten Gefäß (20°) bestimmt. Die O_2 -Abgabe konnte mit derselben Meßanordnung durch Einspritzen von 50 μl einer konz. O_2 -Addukt-Lösung in eine sauerstofffreie saure Lösung verfolgt werden.

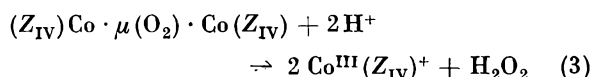
Mit den Liganden Z_{II} und Z_{IV} wurden, ausgehend von $\text{Na}_3\text{Co}(\text{CO})_3$, die entsprechenden Co^{III} -Chelate synthetisiert. Ihre Absorptionsspektren waren mit denjenigen der nach vollständigem Zerfall der O_2 -Addukte in Co^{III} und Peroxid erhaltenen Lösungen identisch. Alle Absorptionsspektren wurden mit einem Cary-Modell 14 aufgenommen. Rasche Extinktionsänderungen verfolgten wir mit Hilfe der Stopped-Flow-Technik an einem Durrum-Gibson-Gerät D110.

Die Kobalt(II)-Chelate aller vier Komplexbildner verhalten sich beim Spülen ihrer schwach alkalischen Lösungen mit Luft qualitativ gleich wie $\text{Co}(\text{trien})^{2+}$. Innerhalb von Minuten entstehen die charakteristischen gelben bis braunen Absorptionsfarben. Die Systeme mit Z_{I} , Z_{II} und Z_{III} weisen sehr ähnliche Spektren mit intensiven Banden ($\epsilon = 10^3$ bis 10^4) um 360 nm auf¹¹. Die quantitative Verfolgung der $[\text{O}_2]$ in der Lösung ergibt, daß auch bei diesen neuen Systemen parallel zu den Absorptionsänderungen pro Kobalt ein halbes Äquivalent O_2 gebunden wird, das nach Ansäuern der frischen Lösungen wieder vollständig freigesetzt werden kann. Gleichgewichte (1) und (2) sind im Falle von Z_{I} schon oberhalb pH5 vollständig auf die rechte Seite verschoben. Daß hier analog $\text{Co}(\text{trien})^{2+}$ nach (2) ein doppelt verbrücktes Addukt vom Typ b entsteht, in dem die Koordinationssphäre der Co^{II} neben den Brückenliganden O_2 und OH^- ausschließlich Aminogruppen enthält, dürfte aufgrund der Strukturähnlichkeit von Z_{I} mit trien erwartet werden.



Überraschenderweise ergeben aber auch $\text{Co}(\text{Z}_{\text{II}})^+$ und $\text{Co}(\text{Z}_{\text{III}})$ mit nur drei bzw. zwei N-Donorgruppen recht stabile O_2 -Addukte. Im Falle von $\text{Co}(\text{Z}_{\text{III}})$, einem System mit zwei Phenolatgruppen, ergibt sich die in c schematisch wiedergegebene Struktur.

Daß die relativ hohe Stabilität aller dieser O_2 -Addukte von Kobalt-Chelaten mit vierzähligen Komplexbildnern aber zu einem wesentlichen Teil der Hydroxoverbrückung zu verdanken ist, beweisen die Versuche mit $\text{Co}(\text{Z}_{\text{IV}})$, einem Chelat mit drei N-Donorgruppen und zwei Phenolatgruppen. $\text{Co}(\text{Z}_{\text{IV}})$ reagiert nach O_2 -Aufnahme, vermutlich unter primärer Bildung eines Komplexes vom Typ d, rasch nach (3) weiter.



⁶ R. G. WILKINS, *Advances in Chemistry Series*, Nr. 100, S. 131, berichtet dagegen über O_2 -Aufnahme von Äthylendiamin-N,N'-diacetatokobalt(II).

⁷ Der Begriff soll in der vorliegenden Arbeit im kinetischen Sinne bezüglich der Dissoziation zu den Ausgangskomponenten einerseits und des Zerfalls zu Co^{III} und Peroxid andererseits verstanden werden.

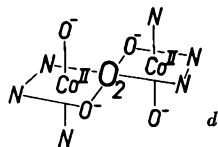
⁸ S. FALLAB, *Chimia* 23 (1969) 178.

⁹ A. ZUBERBÜHLER, Th. KADEN und F. KOECHLIN, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 1902.

¹⁰ Die Hydroxoverbrückung wurde in einer kürzlich erschienenen Arbeit aufs neue bestätigt: R. NAKON und A. E. MARTELL, *J. Amer. Chem. Soc.* 94 (1972) 3026.

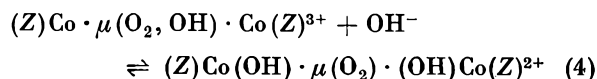
¹¹ Das sehr rasch zerfallende O_2 -Addukt von $\text{Co}(\text{Z}_{\text{IV}})$ weist, wie Stopped-Flow-Messungen ergeben, über 300 nm kein Maximum mehr, aber ähnlich hohe Absorptionen in der Region 300–400 nm auf.

Die zusätzliche OH-Brücke, die bei $\text{Co}(Z_{\text{IV}})$ wegen abgesättigter Koordinationssphäre nicht möglich ist, erzwingt eine andere Geometrie der CoO_2Co -Gruppe und hemmt auf diese Weise offenbar den irreversiblen Elektronentransfer und den damit verbundenen Zerfall nach (3). Die Bildung der Chelate $\text{Co}(Z_{\text{II}})^+$ und $\text{Co}(Z_{\text{III}})$ ist entsprechend der schwach sauren Phenolatgruppen¹² im Vergleich zu $\text{Co}(Z_{\text{I}})$ in einen höheren pH-Bereich verschoben, und die Ausbildung des doppelt verbrückten Adduktes vom Typ *c* ist, vermutlich infolge der verminderten positiven Ladung auf dem Metallzentrum, bei $\text{Co}(Z_{\text{II}})$ erst bei etwa pH 8 vollständig. Bei $\text{Co}(Z_{\text{III}})$ kann das gemäß Gleichung (2) zu erwartende halbe Proton pro Kobalt erst bei pH > 10 gemessen werden. Im Gegensatz zu $\text{Co}(Z_{\text{I}})$ tritt bei den Systemen mit Phenolatgruppen enthaltenden Liganden die einfach verbrückte Partikel $(Z)\text{Co}(\text{H}_2\text{O}) \cdot \mu(\text{O}_2) \cdot (\text{H}_2\text{O})\text{Co}(Z)$ im Gleichgewicht (2) in analytischen Konzentrationen auf. Dies zeigt sich besonders deutlich in der im pH-Gebiet 5–7 beobachteten starken pH-Abhängigkeit der Absorptionsspektren des O_2 -Adduktes von $\text{Co}(Z_{\text{II}})$ ¹³. Im Gegensatz dazu liegt im Falle von Z_{I} im ganzen pH-Bereich praktisch ausschließlich die doppelt verbrückte Partikel vor.



Die Frage, ob ein Kobalt-Chelat $\text{Co}^{\text{II}}(Z)$ als O_2 -Träger zu bezeichnen ist, hängt, abgesehen von der Lage des Gleichgewichtes (1), auch wesentlich von der Geschwindigkeit der Zerfallsreaktion vom Typ (3) ab, die durch in geeigneten Zeitabständen wiederholte Kontrolle der O_2 -Abgabe nach dem oben beschriebenen Verfahren ermittelt werden kann. Bei O_2 -Addukten vom Typ *b*, wie sie mit Liganden wie Z_{I} , trien oder 1,6-Bis-(4-imidazolyl)-2,5-diazahexan⁹ erhalten werden, kann für die Halbwertszeit des Zerfalls bei pH 8–10 eine untere

Grenze von $t_{1/2} > 10^5$ Minuten angegeben werden. Sie zählen zu den stabilsten bisher in wäßriger Lösung gefundenen O_2 -Komplexen. Bei Z_{II} und Z_{III} wurden für pH 9 $t_{1/2}$ -Werte von etwa 10^3 bzw. 4 Minuten gefunden. Die kinetische Stabilität dieser O_2 -Addukte nimmt mit steigendem pH wesentlich zu, was mit dem Gleichgewicht (2) gedeutet werden kann und erneut den stabilisierenden Effekt der OH-Verbrückung belegt¹⁴. Beim O_2 -Addukt von $\text{Co}(Z_{\text{IV}})$, bei dem die Hydroxoverbrückung verunmöglicht ist (*d*), ist bei pH 9 $t_{1/2} < 10^{-1}$ Minuten. Aber auch hier beobachtet man bei pH-Werten > 11 eine Stabilisierung des O_2 -Adduktes, die vermutlich ebenfalls durch eine nach Abdissoziation einer Phenolatgruppe erfolgte Hydrolyse und OH-Verbrückung gedeutet werden muß. Die bei den Systemen Z_{II} , Z_{III} und Z_{IV} eindeutig festgestellte wachsende Stabilität des O_2 -Adduktes mit erhöhtem pH wird jedoch im Falle von Z_{I} und trien nicht beobachtet. Hier läßt sich bei pH-Werten > 12 deutlich ein beschleunigter Zerfall (3) nachweisen, der mit einer für Komplexe vom Typ *b* mit ausschließlich neutralen N-Donorgruppen verständlichen erhöhten Hydrolysentendenz (4) gedeutet werden kann.



Dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2.357.70) sowie der CIBA-GEIGY AG danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

H. MÄCKE und S. FALLAB

Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel

¹² Für Z_{II} betragen die potentiometrisch bestimmten pK_s -Werte (25°, $\mu = 0,1$) 5,83, 8,61 und 10,56, wobei der letztere Wert der Phenolatgruppe zugeordnet werden muß. Die endständige Pyridingruppe ist kaum mehr meßbar basisch. Für Z_{I} und Z_{III} sind in der Literatur die Werte 1,8, 2,0, 5,47 und 8,28 bzw. 6,17, 8,37, 9,8 und 10,5 angegeben; D. GRÜNWEDEL, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 495.

¹³ Für Gleichgewicht (2) ergibt sich $pK \approx 6$.

¹⁴ Für Z_{II} z.B. konnte bei pH 12 auch noch nach vier Wochen das gebundene O_2 praktisch vollständig wieder freigesetzt werden.

Photochemische Cycloaddition von 3-Phenyl-2H-azirinen mit Ketenen¹

Summary

Irradiation of 2,2-dimethyl-3-phenyl-(1c) and 2,3-diphenyl-2H-azirine (1d) in benzene solution in the presence of ketene (5) yields 2,2-dimethyl-4-phenyl- (6) and 2,4-diphenyl-5-methylen-3-oxazoline (7), respectively. Similar cycloadducts (9a to d) are observed when 3-phenyl- (1a), 2-methyl-3-phenyl-2H-azirine (1b), 1c and 1d, respectively are irradiated in benzene solution in the presence of azibenzile (8).

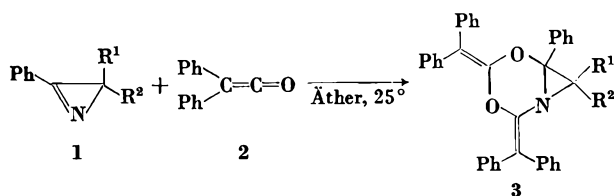
In einer kürzlich erschienenen Arbeit von HASSNER, MILLER und HADDADIN² wurde berichtet, daß 3-Phenyl-

2H-azirine 1 ($R^1, R^2 = \text{H}, \text{CH}_3$) mit 2 Moläquivalenten Diphenylketen (2) in Äther bei 25° 1:2-Addukte des Typs 3 ergeben (vgl. auch³).

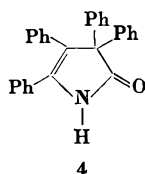
¹ Eingegangen am 15. Juli 1972. 24. Mitteilung über Photoreaktionen; 23. Mitteilung: TH. DOPPLER, H.-J. HANSEN und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 1730.

² A. HASSNER, A. S. MILLER und M. J. HADDADIN, *Tetrahedron Letters* 1972, 1353.

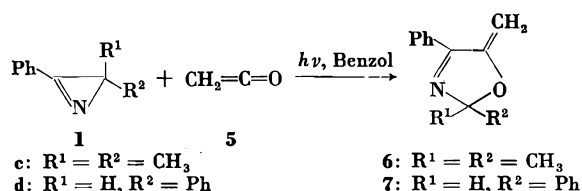
³ F. P. WOERNER, H. REIMLINGER und R. MERÉNYI, *Chem. Ber.* 104 (1971) 2786.



Im Falle des 2,3-Diphenyl-2H-azirins (1; $R^1 = H$, $R^2 = Ph$) wurde in schlechter Ausbeute das 1:1-Cycloaddukt 4 erhalten.



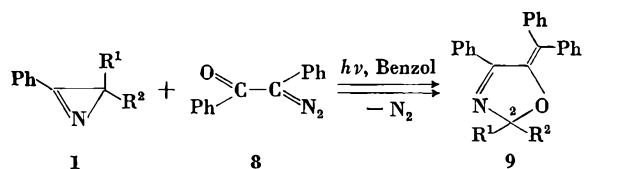
Im Rahmen unserer Untersuchungen über photochemische Cycloadditionen von 3-Phenyl-2H-azirinen 1 mit kumulierten Doppelbindungen^{4,5}, wie sie in Kohlendioxid, Isocyanaten, Isothiocyanaten und Carbodiimiden vorliegen, untersuchten wir auch photochemische Cycloadditionen von 1 mit Keten (5) bzw. Diphenylketen (2). Bestrahlt man 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (1c) oder auch 2,3-Diphenyl-2H-azirin (1d) in etwa 3×10^{-2} M Benzollösung unter gleichzeitigem Durchleiten von Keten (5)* bei 8 bis 10° , so erhält man 2,2-Dimethyl-4-phenyl- bzw. 2,4-Diphenyl-5-methylen-3-oxazolin (6 bzw. 7) in etwa 20% Ausbeute**.



Die Struktur der neuartigen Cycloaddukte 6 und 7 ergibt sich vor allem aus deren NMR- und IR-Spektren, die in der ausführlichen Mitteilung angegeben und diskutiert werden. Sie entspricht der Addition der aus 1 sich photochemisch bildenden Benzonitril-methylenylide^{4,5,6,7,8} an die C,O-Doppelbindung des Ketens. 7 wird in siedendem Benzol in Gegenwart von Triäthylamin in 2,4-Diphenyl-5-methyl-oxazol (Smp. 72° ; Lit.: 74 bis 75°) übergeführt.

Analoge Photocycloaddukte erhält man bei der Bestrahlung der Azirine 1a bis d in Benzollösung (etwa 3×10^{-2} Mol/Liter) in Gegenwart äquimolarer Mengen Azibenzil (8), das als Diphenylketenlieferant dient. Die Cycloaddukte 9a bis d wurden in präparativen Ausbeuten von 20 bis 40% erhalten.

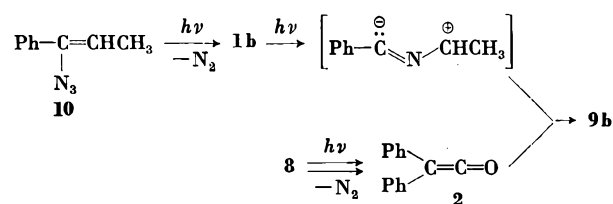
In den IR-Spektren der Cycloaddukte 9a bis d wird keine Carbonylbande beobachtet. Die Additionsrich-



a: $R^1 = R^2 = H^{10}$ a: $R^1 = R^2 = H$ (Smp. 51°)
 b: $R^1 = H, R^2 = CH_3^{10}$ b: $R^1 = H, R^2 = CH_3$ (Smp. 101°)
 c: $R^1 = R^2 = CH_3^{11}$ c: $R^1 = R^2 = CH_3$ (Smp. 186°)
 d: $R^1 = H, R^2 = Ph^{10}$ d: $R^1 = H, R^2 = Ph$ (Smp. 126°)

tung der aus 1a bis d photochemisch erzeugten Benzonitril-methylenylide an die Carbonylgruppe des aus 8 erzeugten Diphenylketens (2) ergibt sich aus den chemischen Verschiebungen der Protonen an C(2) für 9a, b und d (5,8 bis 7,0 ppm; Tetrachlorkohlenstoff, Tetramethylsilan als interner Standard).

Das Cycloaddukt 9b wurde in etwa 30% präparativer Ausbeute auch erhalten, wenn der Vorläufer von 2-Methyl-3-phenyl-2H-azirin (1b), nämlich α -Azidopropenylbenzol (10), in Benzollösung zusammen mit 8 bestrahlt wurde.



Über die Cycloaddition von Azomethin-yliden, die sich thermisch aus den entsprechenden Aziridinen bilden, an die C,O-Doppelbindung von Keten bzw. Diphenylketen wurde kürzlich von anderer Seite berichtet¹².

Diese Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom Schweizerischen Nationalfonds unterstützt. Herrn cand. chem. K. GROB danken wir für experimentelle Mitarbeit.

H. HEIMGARTNER, P. GILGEN, U. SCHMID, H.-J. HANSEN und H. SCHMID

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

K. PFOERTNER und K. BERNAUER

Chemische Forschungsabteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

⁴ H. GIEZENDANNER, M. MÄRKY, B. JACKSON, H.-J. HANSEN und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 745.

⁵ B. JACKSON, N. GAKIS, M. MÄRKY, H.-J. HANSEN und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 916.

⁶ A. PADWA und J. SMOLANOFF, *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1971) 548; A. PADWA, S. CLOUGH, M. DHARAN, J. SMOLANOFF und S. I. WETMORE, *ibid.* 94 (1972) 1395; A. PADWA, J. SMOLANOFF und S. I. WETMORE, *Chem. Comm.* 1972, 409.

⁷ N. GAKIS, M. MÄRKY, H.-J. HANSEN und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 748.

⁸ B. JACKSON, M. MÄRKY, H.-J. HANSEN und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 919.

⁹ D. L. ALDOUS, J. L. RIEBSOMER und R. N. CASTLE, *J. Org. Chem.* 25 (1960) 1151; vgl. auch P. P. E. STRZYBNY, T. VAN ES und O. G. BACKEBERG, *ibid.* 28 (1963) 3381.

¹⁰ F. W. FOWLER, A. HASSNER und L. A. LEVY, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 2077; A. HASSNER und F. W. FOWLER, *ibid.* 90 (1968) 2869.

¹¹ N. J. LEONARD und B. ZWANENBURG, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 4456.

¹² F. TEXIER und R. CARRIÉ, *Chem. Comm.* 1972, 199.

* Wir danken der Lonza AG, Visp, für die Überlassung von Diketen.

** Alle Bestrahlungen erfolgten mit einer Quecksilberhochdrucklampe hinter einem Pyrex-Filter, unter Durchleiten von Argon. Die beschriebenen neuen Verbindungen zeigten korrekte IR-, NMR- und Massenspektren.

Vortragsreferate

Basler Chemische Gesellschaft

20. April 1972

F. LINGENS (Institut für Mikrobiologie und Molekularbiologie der Universität Hohenheim, Stuttgart-Hohenheim), *Anaboler und kataboler Stoffwechsel in Mikroorganismen (Biosynthese von Vitaminen; mikrobieller Abbau aromatischer Verbindungen)*

Biosynthese von Riboflavin

Untersuchungen an den flavinogenen Organismen *Eremothecium ashbyii* und *Ashbya gossypii* führten zu der Erkenntnis, daß im letzten Schritt der Riboflavinbiosynthese 2 Moleküle 6,7-Dimethyl-8-ribityllumazin unter der Einwirkung von Riboflavinsynthetase 1 Molekül Riboflavin und 1 Molekül 5-Amino-2,6-dihydroxy-4-ribitylamino-pyrimidin liefern. Weiterhin war bekannt, daß die Biosynthese des Riboflavins von einer Purinverbindung ausgeht. Es war aber nicht bekannt, um welche Purinverbindung es sich handelt¹.

Eigene Untersuchungen wurden begonnen mit dem Ziel, auxotrophe Mutanten für die Aufklärung der Riboflavinbiosynthese heranzuziehen. Auxotrophe Mutanten werden aufgrund ihrer Wachstumsfähigkeit mit dem Endprodukt der jeweils blockierten Synthesekette erkannt. Riboflavin wird von dem viel untersuchten *Bacterium coli* nicht aufgenommen. So schien es schwierig zu sein, Riboflavinmangelmутanten zu erfassen. O. OLTMANN gelang es, durch Variation der Riboflavinkonzentration zu zeigen, daß Riboflavinmangelmутanten der Hefe *Saccharomyces cerevisiae* mit Riboflavin in höherer Konzentration wachsen können. Nach Behandlung von *S. cerevisiae* mit wirksamen Mutagenen (Methansulfonsäureäthylester und N-Methyl-N'-nitro-N-nitrosoguanidin) konnten zahlreiche Riboflavinmangelmутanten isoliert werden². Ein Teil dieser Mutanten gibt unter Mangelbedingungen an das Medium 6,7-Dimethyl-8-ribityllumazin ab. Andere Mutanten liefern unter diesen Bedingungen Pyrimidinverbindungen. Da bekannt war, daß diese Verbindungen labil sind, wurden sie direkt im Medium mit Diacetyl oder auch Glyoxal zu stabileren Derivaten umgesetzt. So liefert eine Mutante mit dem Primärakkumulat 5-Amino-2,6-dihydroxy-4-ribitylamino-pyrimidin unter Zusatz von Diacetyl 6,7-Dimethyl-8-ribityllumazin³. Aus dem Nachweis von 2-Amino-6,7-dimethyl-4-oxo-8-(1'-D-ribityl)-4,8-dihydropteridin nach Umsetzung mit Diacetyl im Me-

dium einer anderen Mutante ergibt sich, daß primär 2,5-Diamino-6-hydroxy-4-(1'-D-ribitylamino)pyrimidin an das Medium abgegeben wurde. Die Struktur des Pteridinderivates wurde durch Massenspektrometrie und durch Untersuchung von Zerfallsprodukten gesichert. Nach dem Erhitzen mit Salzsäure ließ sich 6,7-Dimethylumazin nachweisen, und beim Stehenlassen im Sonnenlicht wird 2-Amino-6,7-dimethyl-4-hydroxypteridin gebildet⁴.

Aus der strukturellen Ähnlichkeit von 2,5-Diamino-6-hydroxy-4-(1'-D-ribitylamino)pyrimidin mit Guanin lag die Annahme nahe, daß Riboflavin aus einer Guaninverbindung entsteht. Diese Vermutung konnte unter Verwendung einer polyauxotrophen Mutante von *Aerobacter aerogenes* bestätigt werden. Diese Mutante gibt größere Mengen von Riboflavin ans Medium ab und ist deshalb für Isotopenversuche besonders geeignet. Von diesem *A. aerogenes*-Stamm wurde nach Behandlung mit N-Methyl-N'-nitro-N-nitrosoguanidin eine Mutante mit genetischem Block im Grundzweig der Purinbiosynthese isoliert. Nach erneuter Mutagenbehandlung konnte eine Mutante mit einem zusätzlichen Block zwischen Xanthosinmonophosphat und Guanosinmonophosphat gewonnen werden. Es zeigte sich, daß 2-¹⁴C-Xanthin in Xanthosin, nicht aber in Riboflavin umgewandelt wird. 2-¹⁴C-Guanin wird in Riboflavin eingebaut. In Gegenwart von unmarkiertem Hypoxanthin und Adenin läßt sich keine Isotopenverdünnung beobachten. Daraus ergibt sich, daß Riboflavin aus einer Guaninverbindung entsteht, wobei bisher offen bleibt, ob es sich um Guanin, Guanosin, Guanosinmonophosphat oder Guanosintriphosphat handelt⁵.

Bei der Untersuchung weiterer Riboflavinmangelmутanten von *S. cerevisiae* ließ sich als Akkumulat 6-Hydroxy-2,4,5-triaminopyrimidin nachweisen. Die Verbindung wurde in bewährter Weise mit Diacetyl zu 2-Amino-6,7-dimethyl-4-hydroxypteridin und mit Glyoxal zu 2-Amino-4-hydroxypteridin umgesetzt und damit identifiziert⁶. Wir vermuten, daß dieses Pyrimidinderivat kein echtes Zwischenprodukt der Riboflavinbiosynthese ist. In der Zelle könnte das Ribosid oder der Phosphorsäureester des Ribosids vorliegen. Durch Amadoriumlagerung und nachfolgende Reduktion ließe sich die Bildung von 2,5-Diamino-6-hydroxy-4-(1'-D-ribitylamino)pyrimidin zwanglos erklären (Abb. 1 und 2).

Zur Prüfung der Frage, ob die Biosynthesewege des Riboflavins und der Folsäure einen gemeinsamen Grundzweig besitzen, wurde nach Mutanten gesucht, die auf die gleichzeitige

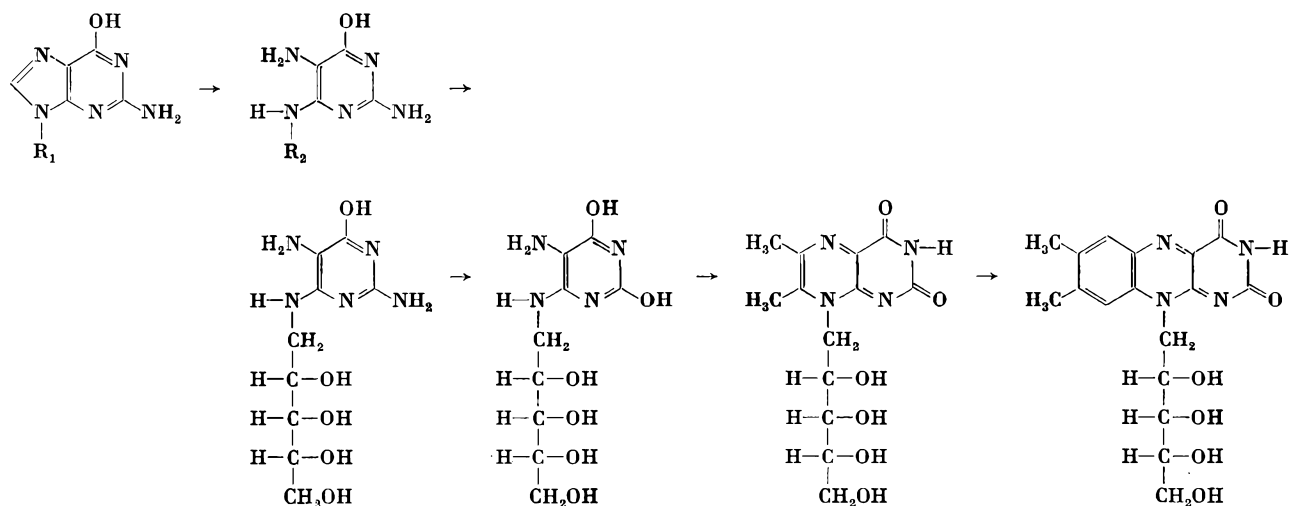


Abb. 1

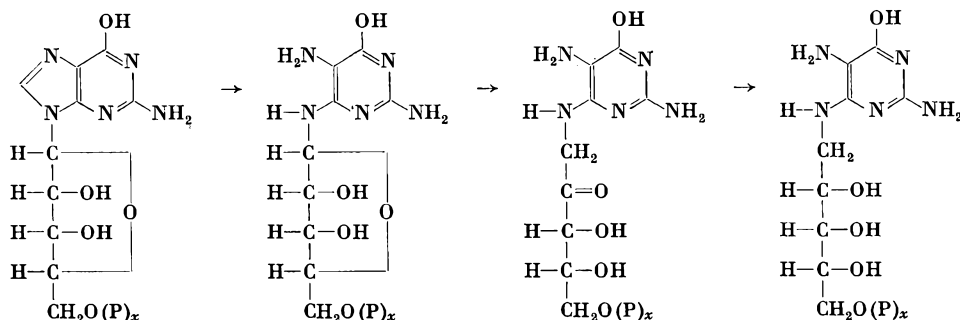


Abb. 2

Zufuhr von Riboflavin und Folsäure angewiesen sind. Es konnten aber nur Folsäure- und weitere Riboflavin-Mangelmутanten nachgewiesen werden. Auch Folsäuremangelmутanten von *S. cerevisiae* benötigen zum Wachstum größere Mengen Folsäure.

Mikrobieller Abbau aromatischer Verbindungen

Durch Inkubation von Bodenproben mit dem Breitbandantibiotikum Chloramphenicol konnten Bakterien mit der Fähigkeit zum Chloramphenicol-Abbau angereichert werden. Aus dem Kulturmedium dieser Bakterien ließen sich als Zwischenprodukte des Abbaues N-Dichloracetyl- β -(4-nitrophenyl)-serin, β -(4-Nitrophenyl)serin, 4-Nitromandelsäure, 4-Nitrobenzylalkohol, 4-Nitrobenzoesäure, 4-Aminobenzoessäure, 3-Hydroxy-4-aminobenzoessäure, Protocatechusäure und β -Carboxy-*cis*, *cis*-muconsäure isolieren. Außerdem treten noch die Acetylierungsprodukte 3-Hydroxy-4-acetylaminobenzoessäure und 4-Acetylprotocatechusäure auf. Aus den gefundenen Abbauprodukten kann ein einheitlicher Abbauweg formuliert werden^{7,8} (Abb. 3).

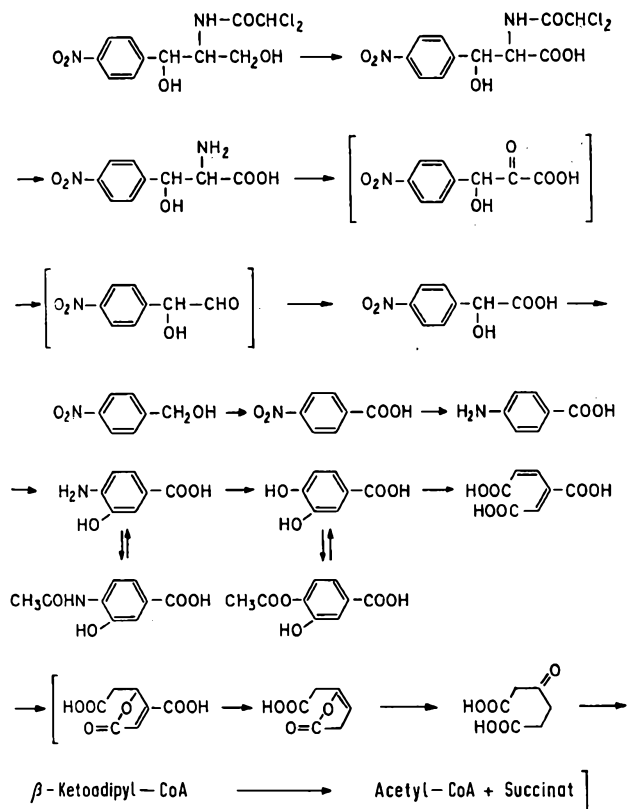


Abb. 3

Diese Bakterien sind nicht nur zum Chloramphenicol-Abbau befähigt, sondern sind auch gegenüber diesem Breitbandantibiotikum resistent. Außerdem sind diese Bakterien resistent gegenüber Ampicillin, Penicillin, Streptomycin, Neomycin, Nystatin und Sulfanilamid. In den Bakterien konnte extrachromosomale DNS nachgewiesen werden, die vermutlich die Gene für die Resistenzerscheinungen trägt. Es ist noch nicht geklärt, ob diese extrachromosomale DNS für den Chloramphenicol-Abbau oder für einen wichtigen Schritt des Abbaues verantwortlich ist⁹. Zur weiteren Charakterisierung des Bakteriums wurde der Guanin-Cytosin-Gehalt der DNS untersucht und zu 65 Mol-% bestimmt.

Auch Herbizide werden durch geeignete Mikroorganismen abgebaut. Das selektive Röhrenherbizid Pyramin [(1-Phenyl-4-amino-5-chlor-pyridazin-(6))], dessen Aktivsubstanz in Kurzform Pyrazon genannt wird, wird von Mikroorganismen des Bodens in die entphenylierte Verbindung umgewandelt. Aus Erdproben konnten mit einem Anreicherungsverfahren Bakterien isoliert werden, die in einem Mineralsalzmedium, dem noch wenig Cobalamin zugesetzt werden muß, mit Pyrazon als einziger Kohlenstoffquelle wachsen können. Überraschenderweise wachsen diese Bakterien nicht auf einer üblichen Kohlenstoffquelle wie Glucose oder einem anderen Zucker. Auch aromatische Verbindungen, wie z.B. Brenzkatechin, Hydroxybenzoessäuren oder Protocatechusäure, die vielfach von Mikroorganismen angegriffen werden, eignen sich nicht als Kohlenstoffquelle für dieses Bakterium. Interessanterweise kann aber dieser Mikroorganismus mit dem Benzolteil von Antipyrin und Pyramidon wachsen¹⁰.

Als erstes Zwischenprodukt des Pyrazonabbaues ließ sich 1-(2,3-Dihydro-2,3-dihydroxyphenyl)-4-amino-5-chlor-pyridazin-(6) nachweisen. Als Folgeprodukt des Abbaues ist das Brenzkatechinderivat zu postulieren, das bisher aber noch nicht gefaßt werden konnte. Im Einklang mit dieser Vorstellung steht die Isolierung einer Dicarbonsäure, die durch Orthospaltung des Brenzkatechinderivates entstehen kann. Dieses Dicarbonsäurederivat wird vermutlich durch enzymatische Hydrolyse zu α -Hydroxymuconsäure und dem entphenylierten

¹ G.W.E. PLAUT, *Annu. Rev. Biochem.* 30 (1961) 409.

² O.OLTMANN und F.LINGENS, *Z. Naturforsch.* 22b (1967) 751.

³ F.LINGENS, O.OLTMANN und A.BACHER, *Z. Naturforsch.* 22b (1967) 755.

⁴ A.BACHER und F.LINGENS, *J. Biol. Chem.* 245 (1970) 4647.

⁵ A.BACHER und F.LINGENS, *Angew. Chem.* 81 (1969) 393. *Angew. Chem.* (Intern. Ed. Engl.) 8 (1969) 371.

⁶ A.BACHER, R.BAUR, O.OLTMANN und F.LINGENS, *Fed. Europ. Biochem. Soc. Lett.* 5 (1969) 316; A.BACHER und F.LINGENS, *J. Biol. Chem.* 246 (1971) 7018.

⁷ F.LINGENS und O.OLTMANN, *Biochim. Biophys. Acta* 130 (1966) 336.

⁸ F.LINGENS, H.EBERHARDT und O.OLTMANN, *Biochim. Biophys. Acta* 130 (1966) 345.

⁹ W.GOEBEL, H.SCHREMPF und F.LINGENS, unveröffentlicht.

¹⁰ C.FRÖHNER, O.OLTMANN und F.LINGENS, *Arch. Mikrobiol.* 74 (1970) 82.

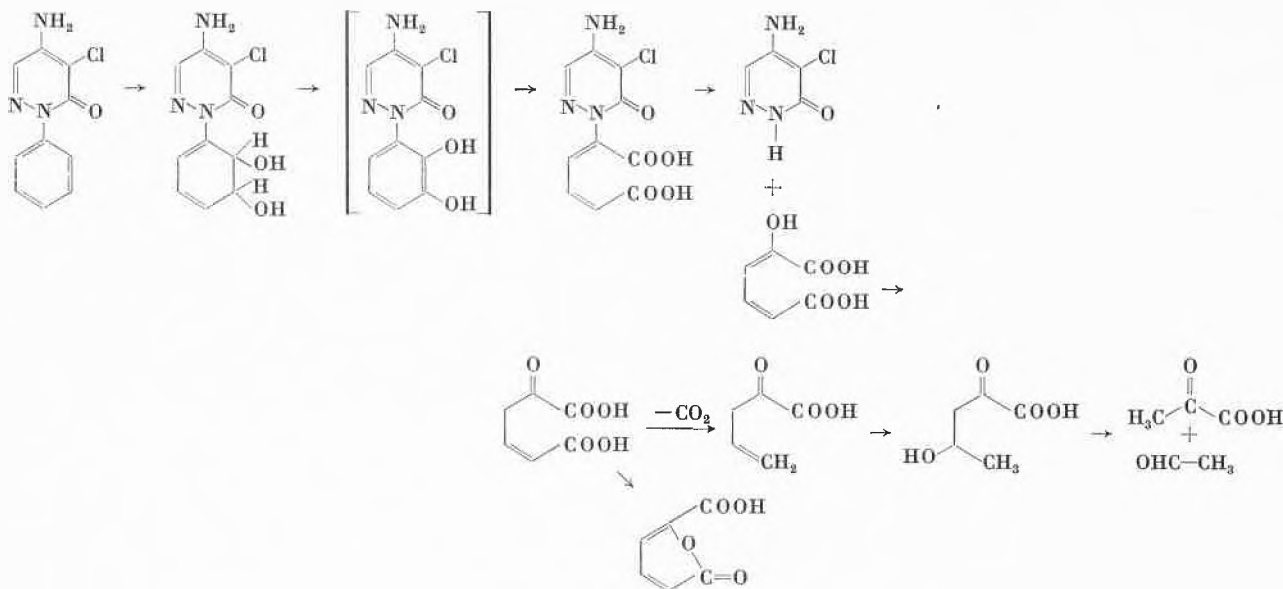


Abb. 4

Heterozyklus gespalten. Es konnte gezeigt werden, daß α -Hydroxymuconsäure durch einen Enzymextrakt aus den Pyrazon-abbauenden Bakterien unter gleichzeitiger Bildung von CO_2 umgesetzt wird. Wahrscheinlich entsteht hierbei Vinylbrenztraubensäure, die zu 2-Keto-4-hydroxy-valeriansäure hydrolysiert und anschließend zu Brenztraubensäure und Acetaldehyd gespalten wird. Aus α -Hydroxymuconsäure kann aber auch enzymatisch durch Wasserabspaltung α -Hydroxymuconolacton gebildet werden. Dieses Lacton läßt sich leicht aus dem Medium isolieren. Offensichtlich wird diese Verbindung nicht weiter abgebaut¹¹ (Abb. 4).

Bei der Untersuchung der Frage, welche Strukturelemente des Pyrazons zur Abbaufähigkeit einer Verbindung gegeben sein müssen, stellte es sich heraus, daß N-Methylformanilid und N-Methylacetanilid abgebaut werden, Acetanilid hingegen nicht. Auch beim Abbau von N-Methylacetanilid läßt sich aus dem Medium α -Hydroxymuconolacton isolieren¹².

Unter Cometabolismus-Bedingungen werden 1-(o-Methylphenyl)-4-amino-5-chlor-pyridazin-(6) und 1-(m-Methylphenyl)-4-amino-5-chlor-pyridazin-(6) zu den entsprechenden Hydroxymethylverbindungen umgewandelt. Die p-Methylverbindung wird unter diesen Bedingungen nicht verändert¹³.

Zur weiteren Charakterisierung der Pyrazon-abbauenden Bakterien wurde der Guanin-Cytosin-Gehalt der DNS untersucht und zu 58 Mol-% bestimmt. Auch die Art der Regulation der Biosynthese der aromatischen Aminosäuren kann als taxonomisches Hilfsmittel herangezogen werden. Das erste Enzym des Grundzweiges dieser Biosynthesekette, das die Kondensation von Phosphoenolbrenztraubensäure mit Erythrose-4-phosphat zu 2-Keto-3-desoxy-araboheptonsäure-7-phosphat katalysiert, kann in verschiedenen Mikroorganismen in verschiedener Weise von Zwischen- und Endprodukten der Biosynthesekette beeinflusst werden. So tritt bei *Bacillus*-Arten¹⁴ ein Hemmeffekt durch Chorisminsäure und Prephensäure auf, bei *Streptomyces*^{14,15} wird nur durch Tryptophan gehemmt,

und bei *Saccharomyces cerevisiae*¹⁶ und *Claviceps paspali*¹⁷ liegen mehrere Enzyme vor, die durch Phenylalanin und Tyrosin bzw. Phenylalanin, Tyrosin und Tryptophan gehemmt werden. In den Pyrazon-abbauenden Bakterien ließ sich eine 2-Keto-3-desoxy-araboheptonsäure-7-phosphatsynthetase mit einem kumulativen Feedback-Effekt durch Phenylalanin, Tyrosin und Tryptophan nachweisen¹⁸.

Autoreferat

¹⁶ F. LINGENS, W. GOEBEL und H. UESSELER, *Europ. J. Biochem.* 1 (1967) 363.

¹⁷ J. EBERSPÄCHER, H. UESSELER und F. LINGENS, *Z. Physiol. Chem.* 351 (1970) 1465.

¹⁸ J. EBERSPÄCHER und F. LINGENS, *Arch. Mikrobiol.*, in Vorbereitung.

Chemisches Kolloquium der Universität Zürich

25. April 1972

Prof. Dr. R. SCHEFFOLD¹ (Organisch-Chemisches Institut der Universität Freiburg, Schweiz), *Neuere Methoden der organisch-chemischen Synthese*²

Die spezifischen komplexchemischen Eigenschaften von Organoquecksilberkationen R-Hg^+ lassen diese weichen Lewis-Säuren³ als Reagentien auch im Bereich der organischen Chemie interessant erscheinen. Im Rahmen von Studien auf diesem Gebiet wurden auch allgemein anwendbare Synthesemethoden erarbeitet.

Synthese von Cyclopropan-Derivaten mit Benzylquecksilbercarbenoiden⁴

Verfahren zur Synthese von geminalen Dihalogencyclopropanen aus Organoquecksilbercarbenoiden und Olefinen sind schon seit einiger Zeit von SEIFERTH⁵ mit Erfolg eingeführt

¹¹ E. DE FRENNE, J. EBERSPÄCHER und F. LINGENS, Veröffentlichung in Vorbereitung.

¹² C. FRÖHNER und F. LINGENS, unveröffentlicht.

¹³ E. DE FRENNE, J. EBERSPÄCHER und F. LINGENS, Veröffentlichung in Vorbereitung.

¹⁴ R. A. JENSEN, D. S. NASSER und E. W. NESTER, *J. Bacteriol.* 94 (1967) 1582.

¹⁵ H. GÖRISCH und F. LINGENS, *Biochim. Biophys. Acta* 242 (1971) 630.

¹ Der Inhalt des Vortrages ist auszugsweise den Dissertationen der Herren URS MICHEL, PETER RACH und EMIL SALADIN (Freiburg) entnommen.

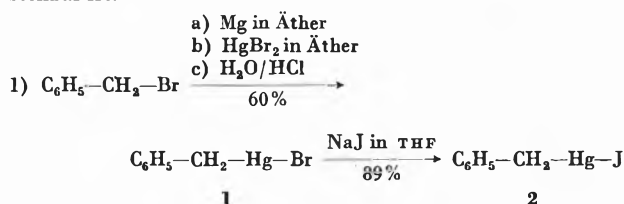
² Diese Arbeiten wurden vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Projekt 2185.69, unterstützt.

³ G. SCHWARZENBACH und M. SCHELLENBERG, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 28; R. SCHEFFOLD, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 56.

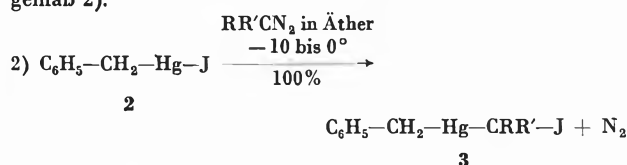
⁴ R. SCHEFFOLD und U. MICHEL, *Angew. Chem.* 84 (1972) 160.

⁵ D. SEIFERTH, *Accounts Chem. Res.* 5 (1972) 65.

worden. Entsprechende Methoden zur Bereitung von Cyclopropanen mit Organoquecksilbercarbenoiden sind wenig befriedigend⁶. Verfahren zur Synthese von Mono- oder Di-alkylcyclopropanen sind unseres Wissens noch nicht beschrieben. Wir untersuchten deshalb die Synthese und die carbenoide Reaktivität von Iodoalkylbenzyl-quecksilber-Verbindungen **3**. Die Bereitung dieser Carbenoide erfordert als Ausgangsmaterial Benzylquecksilberjodid **2**, welches gemäß 1) leicht herstellbar ist.



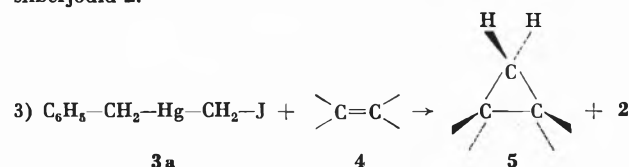
Bei der Umsetzung von **2** mit Diazoalkanen $\text{RR}'\text{CN}_2$ ($\text{R} = \text{H}$ oder Alkylrest) bilden sich die entsprechenden Iodoalkylbenzyl-quecksilber-Verbindungen **3** in quantitativer Ausbeute gemäß 2).



Die Carbenoide **3a** bis **c** sind in reiner Form isolierbar. Die thermische Stabilität hängt von R und R' ab:

- 3a** $\text{R} = \text{H}$ $\text{R}' = \text{H}$ unverändert über mehrere Std. bei 90° haltbar
3b $\text{R} = \text{H}$ $\text{R}' = \text{CH}_3$ langsame Zersetzung bei 90°
3c $\text{R} = \text{CH}_3$ $\text{R}' = \text{CH}_3$ langsame Zersetzung bei Raumtemperatur

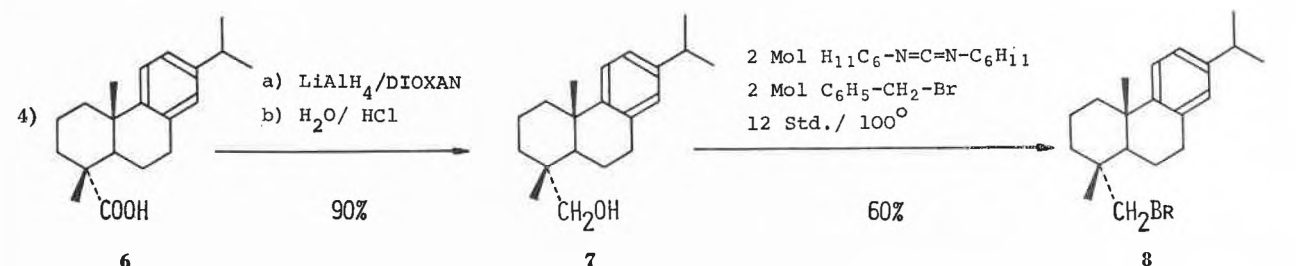
Vorläufig wurden vor allem die Reaktionen von **3a** mit Olefinen **4** untersucht. Sie verlaufen gemäß 3) unter Bildung von Cyclopropanderivaten **5** und Rückbildung von Benzylquecksilberjodid **2**.



Die Reaktionsbedingungen und die Ausbeuten an **5** hängen von der Reaktivität der Olefine **4** ab. Die Reaktivität steigt mit zunehmender Nukleophilie der Olefine z.B. in der folgenden Sequenz an:

α, β -unges. Carbonylverbindung (reagiert nicht) < Stilben < Enolacetate < disubst. Olefine < tetrasubst. Olefine < Enoläther < Enamine (reagieren bereits bei -10°).

Die Stereochemie entspricht einer *syn*-[1,2]-Addition.

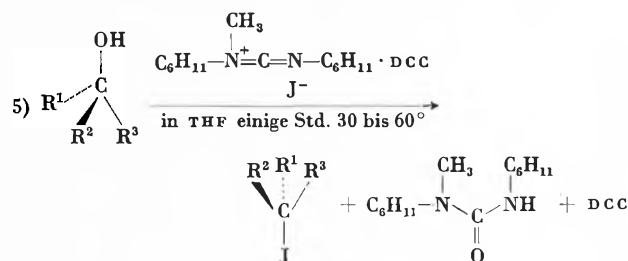


Synthese von Alkylhalogeniden aus Alkylalkoholen⁷

Zur Bereitung von chiralen, optisch reinen Alkylquecksilber-Verbindungen R---Hg---X mit chiraler Alkylgruppe R gemäß 1) sind als Ausgangsmaterialien optisch reine Alkylhalogenide notwendig, wobei das Halogen-tragende C-Atom notwendigerweise kein Chiralitätszentrum sein darf. Wir untersuchten vor allem die Synthese von 13-Isopropyl-15-halogeno-podocarpa-8,11,13-trien aus dem entsprechenden 15-Alkohol **7**, welcher durch Reduktion⁸ aus optisch reiner (+)-Dehydroabietinsäure⁹ **6** leicht zugänglich ist. Die Überführung dieses Alkohols **7** in das Bromid **8** war selbst mit den für Alkohole vom Neopentyltypus empfohlenen Methoden¹⁰ nicht oder nur unbefriedigend¹¹ möglich. Es wurde deshalb eine neue Methode ausgearbeitet¹², siehe Schema 4).

Es wurde angenommen, daß Benzylbromid mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) vorerst N-Benzyl-N,N'-dicyclohexylcarbodiimidiumbromid bildet, welches sofort ein Mol Alkohol **7** zum entsprechenden Isoharnstoffhydrobromid addiert und anschließend in einer Reaktion, welche wir als nukleophile Substitution interpretieren, unter Inversion der Konfiguration am Kohlenstoff das Bromid **8** liefert, wobei als Nebenprodukt N-Benzyl-N,N'-dicyclohexylharnstoff entsteht.

Da alle N-Alkyl-carbodiimidium-halogenide als potentielle Reagentien zur Überführung von Alkoholen in Halogenide in Frage kommen, wurde dieses Gebiet etwas genauer untersucht. Die durch Alkylierung von DCC mit Methyljodid oder Methylbromid entstehenden kristallinen Produkte erwiesen sich als Addukte von einem Äquivalent N-Methyl-N,N'-dicyclohexylcarbodiimidiumhalogenid und einem Äquivalent DCC. In Lösung sind diese Addukte teilweise in die Komponenten dissoziiert. Die Reaktion dieser Verbindungen mit Alkoholen ist am Beispiel des entsprechenden Iodids in Schema 5) dargestellt.



⁶ D. SEYFERTH, R. M. TURKEL, M. A. EISTERT und L. J. TODD, *J. Amer. Chem. Soc.* **91** (1969) 5027.

⁷ R. SCHEFFOLD und E. SALADIN, *Angew. Chem.* **84** (1972) 158.

⁸ H. KANNO, *Chem. Abstr.* **60** (1964) 12061h.

⁹ N. J. HALBROOK und R. V. LAWRENCE, *J. Org. Chem.* **31** (1966) 4246.

¹⁰ S. R. LANDAUER und H. N. RYDON, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2224; D. C. COE, R. S. LANDAUER und H. N. RYDON, *J. Chem. Soc.* **1954**, 2281; G. E. WILEY, R. L. HERSHKOWITZ, B. M. REIN und B. C. CHUNG, *J. Amer. Chem. Soc.* **86** (1964) 964.

¹¹ L. HORNER, H. OEDINGER und H. HOFFMANN, *Liebigs Ann. Chem.* **626** (1959) 26.

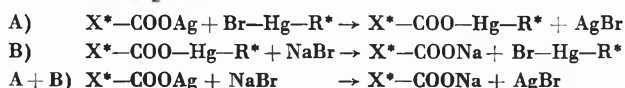
¹² Noch nicht veröffentlichte Arbeiten aus der Dissertation von P. RACH (Freiburg).

Reaktionsbedingungen: Prim. und sec. Alkohole lassen sich mit der 1- bis 2fach molaren Menge an Carbodiimidiumsalz · DCC-Addukt in THF, Benzol oder Hexan bei 30 bis 60° zu den prim. oder sec. Alkylhalogeniden umsetzen.

Stereochemie: An Stereoidalkoholen (Testosteron, Cholestanol, Cholesterin) wurde gezeigt, daß Inversion der Konfiguration am Hydroxylgruppen-tragenden C-Atom des Alkohols eintritt⁷.

Racematspaltung mit optisch aktiven Organoquecksilberkomplexen¹²

Optisch reine Organoquecksilber-Verbindungen können als chirale Lewis-Säuren zur Racematspaltung von chiralen Lewis-Basen über diastereomere Säure-Basen-Paare eingesetzt werden. Als Beispiel wurde die Racematspaltung am Silbersalz der racemischen 2,4-Dinitrohydratropasäure ($X^*-\text{COOAg}$) mit (–)-13-Isopropyl-15-bromomercuri-podocarpa-8,11,13-trien ($R^*-\text{Hg}-\text{Br}$) untersucht. An zwei räumlich getrennten Flüssig-flüssig-Phasengrenzen $\text{H}_2\text{O}/\text{Hexan}$ mit gemeinsamer Hexanphase konnten die Teilreaktionen A) und B) ablaufen.



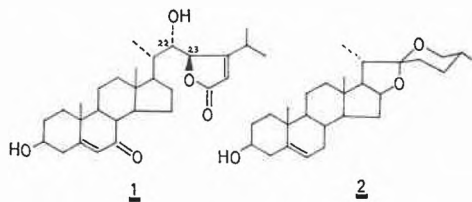
Da alle Verbindungen, die den Dehydroabietylrest R^* enthalten, hexanlöslich sind, die übrigen in A) und B) vorkommenden Verbindungen unlöslich oder nur in Wasser löslich sind, sollte gemäß der Summengleichung A + B) ein Carboxylattransport von der ersten Wasserphase durch die Hexanphase in die zweite Wasserphase erfolgen. Da es sich bei den intermediär durchlaufenen Organoquecksilbercarboxylaten $X^*-\text{COO}-\text{Hg}-R^*$ jedoch notwendigerweise um zwei Diastereomere handelt, kann erwartet werden, daß der Transport der beiden Diastereomeren mit verschiedener Geschwindigkeit erfolgt. In einer vorerst noch primitiven Versuchsanordnung konnte mit einer katalytischen Menge $R^*-\text{Hg}-\text{Br}$ in der Hexanphase tatsächlich ein Transport mit partieller Racematspaltung nachgewiesen werden.

Autoreferat

17. Mai 1972

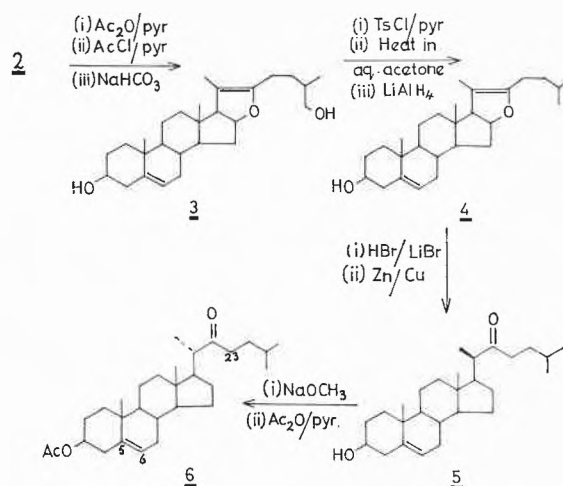
G. A. SMITH and D. H. WILLIAMS (University Chemical Laboratory, Cambridge, England), *Experiments towards a Synthesis of Antheridiol: Synthesis of a Biologically Active Product*

Antheridiol was the first steroidal sex hormone to be identified in the plant kingdom, and is active in the sexual reproduction of the aquatic fungus *Achlya bisexualis*.¹ The gross structure 1 (without stereochemical detail at C-22 and C-23) was described for antheridiol in 1968.² Work carried out by the Syntex group has recently established the 22S, 22R stereochemistry shown in 1.³ This lecture describes the conversion of the readily available steroid diosgenin 2 to a product showing the activity of antheridiol, but at a slightly reduced level.

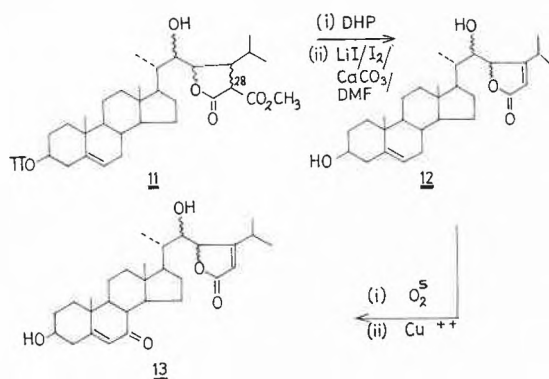


Diosgenin was converted to 22-ketocholesterol via the sequence of steps shown (3 → 6), further details of which are available in our published procedure.⁴

The 22-ketone 6 was selectively brominated at C-23, but undesired bromine addition to the 5,6-double bond also occurred. The 5,6-double bond was regenerated upon treatment



sensitiser. The 5 α -hydroperoxide was rearranged to the $\Delta^{6,7}$ -ketone **13** by cupric ion in pyridine.⁶ Crystalline **13** caused antheridial branching at a concentration of approximately 10⁻¹⁰ g/cm³ (tests kindly carried out by Drs. T. McMorris and A. Barksdale). This activity is of the order of one tenth of that of authentic antheridiol, and **13** probably has the undesired 22R stereochemistry: it may be a pure stereoisomer exhibiting reduced activity, or an inactive isomer contaminated with small amounts of antheridiol.



⁶ G. O. SCHENK, O. A. NEUMULLER and W. EISFIELD, *Angew. Chem.* 70 (1958) 595.

23. Mai 1972

G. SCHWARZ (Abteilung Biophysikalische Chemie, Biozentrum der Universität Basel), *Kooperative Prozesse mit linearen Biopolymeren*

Kooperative chemische Reaktionen spielen eine wichtige Rolle in der Molekularbiologie¹. Viele Funktionen der Proteine, Nukleinsäuren und Membranstrukturen beruhen auf einer mehr oder weniger großen Zahl von elementaren Reaktionsschritten, die nicht unabhängig voneinander ablaufen, sondern in kooperativer Wechselwirkung miteinander stehen. Durch einen solchen Mechanismus ergibt sich die charakteristische phänomenologische Eigenschaft kooperativer Umwandlungen, nämlich ein ausgeprägter Schwellenwert des auslösenden Parameters, oberhalb dessen eine weitere kleine Stimulation eine verhältnismäßig große Wirkung hat. Graphische Auftragungen entsprechender Umwandlungskurven haben formal starke Ähnlichkeit mit den Kennlinien von elektronischen Schaltungs- und Verstärkerelementen. In der Tat können durch kooperative Prozesse von makromolekularen Strukturen Schaltungs-, Verstärker- und Regelfunktionen in molekularbiologischen Systemen erklärt werden.

Naturgemäß sind die kooperativen Mechanismen der Molekularbiologie in der Regel ziemlich komplex und daher schwierig quantitativ zu analysieren. Aus diesem Grunde hat man sich bemüht, kooperative Prozesse an verhältnismäßig einfachen und klar definierten Systemen zu untersuchen und daraus grundsätzliche Erkenntnisse zum Verständnis komplizierter Phänomene zu gewinnen. Zu diesem Zweck eignen sich insbesondere gewisse kooperative Reaktionen mit linearen Biopolymeren, und zwar

1. die sogenannte Helix-Coil-Umwandlung von Polypeptiden in Lösung, eine bei manchen Polyaminoaciden beobachtete reversible Umwandlung der Struktur der α -Helix in ein statistisches Knäuel, die als Modell der Proteindenaturierung viel untersucht worden ist²;
2. die Polyprolin-I-II-Umwandlung, eine durch geeignete Lösungsmittel induzierte Strukturumwandlung des Poly-L-

- prolins zwischen zwei helikalen Konformationen, die der *cis*- bzw. *trans*-Form der Peptidbindung entsprechen²;
3. die kooperative Bindung gewisser Farbstoffe an lineare Polyanionen, bei der infolge hydrophober Wechselwirkungen zwischen den Farbstoffmolekülen die Besetzung von Bindungsplätzen wesentlich erleichtert ist, wenn bereits ein Nachbarplatz besetzt wurde³.

Ein einfaches, jedoch sehr extremes Modell kooperativer Wechselwirkung beruht auf der Annahme, daß der erste Elementarprozess der Umwandlung (Keimbildung) verhältnismäßig schwierig durchzuführen ist, für alle weiteren dann aber eine extrem hohe Affinität auftritt. Dieses Modell wird als sogenannter «Alles-oder-nichts»-Mechanismus bezeichnet, da ein Molekül entweder in der reinen ursprünglichen Form vorliegt oder aber unter Betätigung *aller* seiner Wechselwirkungen in das vollständige Endprodukt übergegangen ist. Zwischenzustände sind also praktisch nicht vorhanden. Manche kooperative Prozesse können wirklich so beschrieben werden. In der Mehrzahl aller Fälle müssen wir jedoch davon ausgehen, daß auch die Zwischenzustände in endlicher Menge vorkommen. Ein allgemeines Modell, das fundamentale Bedeutung für die Behandlung kooperativer Prozesse gewonnen hat, ist das Ising-Modell, bei dem nur kooperative Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn berücksichtigt werden. Trotz dieser Einschränkung sind die mathematischen Probleme beträchtlich. Praktisch brauchbare allgemeine Lösungen sind bisher nur für lineare Systeme erhalten worden.

Die thermodynamischen Eigenschaften von kooperativen Prozessen mit linearen Biopolymeren können auf der Basis des linearen Ising-Modells berechnet werden. Man geht üblicherweise davon aus, daß bei der Umwandlung des einen Zustandes (A) eines Kettenelements (z. B. einer Peptidbindung) in einen anderen (B) zwei wesentliche Elementarprozesse zu unterscheiden sind, nämlich

- a) Keimbildung: ... AAA ... $\rightleftharpoons$... ABA ...
 b) Wachstum: ... AAB ... $\rightleftharpoons$... ABB ...

Die Gleichgewichtskonstante für den Wachstumsprozeß wird mit s und diejenige für den Keimbildungsprozeß mit σs bezeichnet. So ergibt sich u. a. der experimentell meßbare Umwandlungsgrad allgemein als eine Funktion der Parameter s und σ , der Kettenlänge sowie zwei spezieller Endeffektparameter, die die besonderen Verhältnisse des linken bzw. rechten Kettenendes quantitativ beschreiben⁴. Es stellt sich heraus, daß häufig die Endeffekte praktisch vernachlässigt werden können. Dann ist der Umwandlungsgrad eine verhältnismäßig einfache Funktion lediglich der Parameter σ und s . Grundsätzlich wird die Umwandlung um so schärfer, je kleiner der Parameter σ ist, d. h. je stärkere kooperative Wechselwirkungen auftreten. Die erwähnten kooperativen Prozesse mit linearen Biopolymeren konnten mit Hilfe dieser Theorie quantitativ verstanden werden.

Neben den Gleichgewichtseigenschaften kooperativer Prozesse ist natürlich auch ihre Reaktionskinetik von großer Bedeutung. Wegen der großen Zahl möglicher Zwischenzustände wird sich die Geschwindigkeit solcher Prozesse jedoch nicht unbedingt so einfach darstellen wie man das von vielen normalen chemischen Reaktionsprozessen gewöhnt ist. In jedem Fall erweist es sich als praktisch, chemische Relaxationsmethoden für die kinetische Analyse anzuwenden⁵, d. h. man stört den Gleichgewichtszustand des in Frage kommenden Prozesses und

¹ G. SCHWARZ, *Umschau in Wissenschaft und Technik* 1971, Heft 5, S. 147.

² J. ENGEL und G. SCHWARZ, *Angew. Chem.* 82 (1970) 468.

³ G. SCHWARZ, *Eur. J. Biochem.* 12 (1970) 442.

⁴ G. SCHWARZ, *Biopolymers* 6 (1968) 873.

⁵ G. SCHWARZ, *Rev. Mod. Physics* 40 (1968) 206.

mißt die daraufhin einsetzende zeitliche Änderung. Je nach Komplexibilität des zugrunde liegenden Mechanismus muß man damit rechnen, daß ein mehr oder weniger ausgeprägtes Spektrum von Relaxationszeiten auftritt.

Stark ausgeprägte Relaxationsspektren lassen sich in der Regel leider außerordentlich schwierig berechnen und auch aus experimentellen Kurven praktisch nicht einwandfrei bestimmen. Trotzdem kann eine kinetische Analyse immer noch mit Hilfe geeigneter mittlerer Relaxationszeiten definiert durchgeführt werden⁵.

Eine kürzlich entwickelte vollständige kinetische Theorie des linearen Ising-Modells ergab für den allgemeinen Fall nur vier verschiedene Relaxationszeiten, wenn man die Endeffekte vernachlässigen kann⁶. Im Falle kooperativer Konformationsumwandlungen mit starker Kooperativität, wie sie z. B. bei den Helix-Coil-Umwandlungen von Polypeptiden vorliegen, tritt praktisch nur eine davon mit endlicher Amplitude auf⁷. Hier kann also die Kinetik der Umwandlung mit einer einzigen Zeitkonstante beschrieben werden.

In Übereinstimmung mit den Voraussagen der Theorie wurde experimentell gefunden, daß die Helix-Coil-Umwandlungen Relaxationszeiten unterhalb einer Mikrosekunde aufweisen^{8,9}. Dies bedeutet, daß die entsprechenden Elementarprozesse nur eine geringe Aktivierungsenergie besitzen. Im Falle der Umwandlung des Polyprolins haben wir es hingegen mit ziemlich langsamen Vorgängen zu tun, da der Elementarprozeß der *cis-trans*-Isomerisierung eine Aktivierungsenergie von etwa 20 kcal pro Mol besitzt. Die im Bereich von Minuten bis Stunden auftretenden Relaxationszeiten sind auch hier in Übereinstimmung mit der kinetischen Theorie des linearen Ising-Modells⁹.

Die kooperative Bindung von Farbstoffen (z. B. Acridinorange und Proflavin) an lineare Polymere (z. B. Polyglutaminsäure) kann mit Hilfe der Temperatursprungmethode verhältnismäßig leicht kinetisch verfolgt werden. Unter den üblichen Meßbedingungen sagt die Theorie drei Relaxationszeiten voraus, von denen allerdings eine praktisch keine Amplitude besitzt, während sich die beiden anderen kaum voneinander unterscheiden¹⁰. Die theoretischen Ergebnisse stehen in gutem Einvernehmen mit den gemessenen Daten¹¹. Es stellt sich heraus, daß der wesentliche Elementarprozeß, nämlich die Bindung bzw. Dissoziation von Farbstoffmolekülen am Ende von gebundenen Farbstoffaggregaten, diffusionskontrolliert verläuft.

Autoreferat

⁶ G. SCHWARZ, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 75 (1971) 40.

⁷ G. SCHWARZ, *J. Theor. Biol.*, im Druck.

⁸ G. SCHWARZ und J. SEELIG, *Biopolymers* 6 (1968) 1263.

⁹ G. SCHWARZ und J. ENGEL, *Angew. Chem.* 84 (1972) 615.

¹⁰ G. SCHWARZ, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 76 (1972) 373.

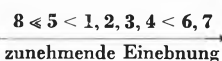
¹¹ G. SCHWARZ und S. KLOSE, *Eur. J. Biochem.*, im Druck.

20. Juni 1972

F. GERSON (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel), *Einfluß der Nicht-Planarität auf die ESR-Spektren von Radikal-Anionen überbrückter [14] Annulene*

In den letzten Jahren wurde von VOGEL und Mitarbeitern¹ eine Reihe zweifach überbrückter [14] Annulene 1 bis 8 dargestellt (Abb. 1).

Die Molekelmodelle der acht Verbindungen zeigen, daß der vierzehngliedrige Perimeter nicht unerheblich von der Planarität abweicht. Diese Modelle sagen die folgende Sequenz für die Einebnung des Perimeters voraus:



Danach sollte die *anti*-überbrückte Verbindung 8 die größte Abweichung von der Planarität aufweisen, und in der Tat las-

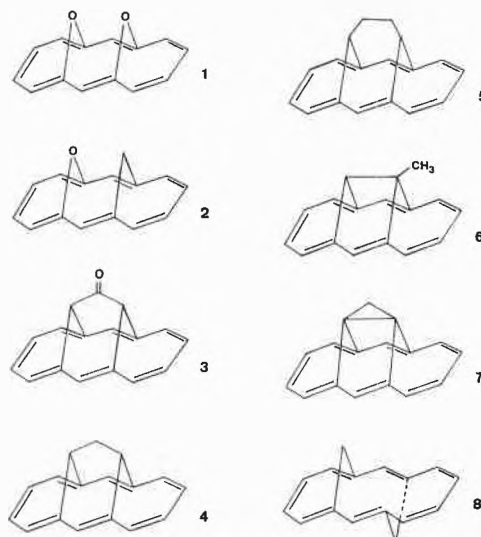


Abb. 1. Formelschemata der zweifach überbrückten [14] Annulene 1 bis 8

sen die Elektronen- und Protonenresonanzspektren auf eine weitgehende Unterbindung der zyklischen π -Delokalisierung in 8 schließen. Im Gegensatz dazu und im Einklang mit den Aussagen der Modelle deuten solche Spektren an, daß in den *syn*-überbrückten Verbindungen 1 bis 7 die Abweichungen des Perimeters von der Planarität nicht ausreichen, um die zyklische π -Delokalisierung merklich zu beeinträchtigen. Die zu erwartenden feineren Differenzen in der Geometrie der *syn*-Reihe kommen jedoch in den Elektronen- und Protonenresonanzspektren nicht eindeutig zum Ausdruck, indem sich die Spektren von 1 bis 7 nur geringfügig voneinander unterscheiden.

Wesentlich empfindlicher sollen die ESR-Spektren der entsprechenden Radikal-Anionen auf die Abweichungen des Perimeters von der Planarität reagieren. Diese Empfindlichkeit dürfte sich wie folgt begründen lassen:

In planaren π -Radikalen ist der *indirekte* Mechanismus der Spinübertragung, die *Spinpolarisation*, für die Kopplungskonstante $a_{H\mu}$ eines Ringprotons verantwortlich². Deshalb ist das Vorzeichen von $a_{H\mu}$ dem der π -Spin-Population *entgegengesetzt*, d. h. im allgemeinen *negativ*. Weicht jedoch das π -System des Radikals von der Planarität ab, so kann auch der *direkte* Mechanismus, die *Spindelokalisierung*, zur Kopplungskonstante $a_{H\mu}$ beitragen. Da ein solcher Beitrag das *gleiche positive* Vorzeichen hat wie die π -Spin-Population, bewirkt er eine Reduktion des absoluten Wertes von $a_{H\mu}$.

Zunehmende Abweichung des Perimeters in 1 bis 8 von der Planarität sollte deshalb eine entsprechende Abnahme der beobachteten $|a_{H\mu}|$ -Werte für die Radikal-Anionen $1^\ominus$ bis $8^\ominus$ zur Folge haben. Dabei wird vorausgesetzt, (1) daß die Verteilung der π -Spin-Population in $1^\ominus$ bis $8^\ominus$ sehr ähnlich ist, und (2) daß sich die Geometrie beim Übergang einer Verbindung in ihr Radikal-Anion nicht wesentlich ändert.

Die ESR-Spektren von $1^\ominus$ bis $8^\ominus$ zeigen eine deutliche Abstufung der $|a_{H\mu}|$ -Werte, welche mit der durch die Molekelmodelle vorausgesagten Sequenz völlig übereinstimmt³. Als Beispiel seien hier die experimentellen Daten für die Radikal-Anionen $5^\ominus$, $4^\ominus$ und $6^\ominus$ angeführt (Tabelle 1). Die drei Ver-

¹ E. VOGEL *et al.*, *Angew. Chem.* 78 (1966) 755, 82 (1970) 510, 512, 513, 514; E. VOGEL und H. REEL, in Vorbereitung.

² H. M. MCCONNELL und D. B. CHESNUT, *J. Chem. Physics* 28 (1958) 107.

³ F. GERSON, K. MÜLLEN und E. VOGEL, *J. Amer. Chem. Soc.* 94 (1972) 2924.

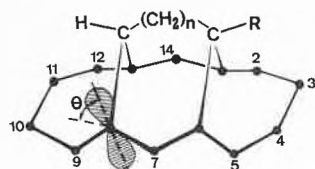


Abb. 2. Molekelmodelle der Verbindungen 5 ($n = 2$; $R = H$), 4 ($n = 1$, $R = H$) und 6 ($n = 0$, $R = CH_3$)

bindungen unterscheiden sich durch die Anzahl n der Methylengruppen, welche die beiden *syn*-Alkylbrücken miteinander verbinden (Abb. 2). Gemäß den Molekelmodellen führt die Verringerung der Zahl n von zwei (5) auf eins (4) und Null (6) zu einer Einebnung des Perimeters, und dies bedingt die beobachtete Zunahme der $|a_{H\mu}|$ -Werte in der Reihenfolge $5^\ominus < 4^\ominus < 6^\ominus$. Die experimentellen Daten konvergieren eindeutig gegen die theoretischen Werte, welche für das entsprechende antibindende Orbital eines planaren [14] Annulens berechnet wurden (Tabelle 1). Die Kopplungskonstanten $a_{H\mu}$ lassen sich somit als ein Maß für die Einebnung des Perimeters verwenden.

Tabelle 1. Kopplungskonstanten $a_{H\mu}$ von Ringprotonen in den Radikal-Anionen 5 $^\ominus$, 4 $^\ominus$ und 6 $^\ominus$

Radikal-Anion von	$a_{H\mu}$ in Gauß $\mu = 2, 5, 9, 12^a$	$3, 4, 10, 11^a$	$7, 14^a$
5 ($n = 2$)	(-) 2,42	< 0,05	(-) 2,77
4 ($n = 1$)	(-) 2,78	< 0,05	(-) 3,44
6 ($n = 0$)	(-) 3,15 ^b	(-) 0,50 ^b	(-) 4,39
[14] Annulen	- 3,42 ^c	- 0,97 ^c	- 4,52 ^c

^a Für Numerierung siehe Abb. 2.

^b Gemittelt über $\mu = 2, 5$ und $9, 12$ bzw. über $\mu = 3, 4$ und $10, 11$.

^c Theoretische Werte (vgl. Text)

Tabelle 2. Raumwinkel θ und Kopplungskonstanten a_H^{CH} von Methinprotonen in den Radikal-Anionen 5 $^\ominus$, 4 $^\ominus$ und 6 $^\ominus$

Radikal-Anion von	θ in Grad	$\cos^2 \theta$	a_H^{CH} in Gauß
5 ($n = 2$)	65	0,18	0,47
4 ($n = 1$)	50	0,41	0,88
6 ($n = 0$)	10	0,97	2,65

Neben den Kopplungskonstanten $a_{H\mu}$ der Ringprotonen liefern auch die der Brückenprotonen Informationen über die Geometrie. Betrachten wir noch einmal die Verbindungen 6, 5 und 4. Die Molekelmodelle erlauben uns, den Raumwinkel θ abzuschätzen, welchen die Methin-C-H-Bindung mit der $2p_z$ -Achse eines überbrückten Kohlenstoffatoms bildet (Abb. 2 und Tabelle 2). Laut der Theorie, die eine Delokalisierung der π -Spin-Population in die C-H-Bindung als den Hauptmechanismus der Spinübertragung vorsieht, sollte die Kopplungskonstante a_H^{CH} dem $\cos^2 \theta$ -Wert proportional sein⁴. Die vorzügliche Übereinstimmung zwischen a_H^{CH} und $\cos^2 \theta$ (Tabelle 2) kann als eine weitere Bestätigung der Voraussagen der Molekelmodelle gewertet werden.

Autoreferat

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds (Projekt SR 2.120.69) unterstützt.

⁴ H. C. HELLER und H. M. MCCONNELL, *J. Chem. Physics* 32 (1960) 1535.

Paul-Karrer-Vorlesung, Zürich

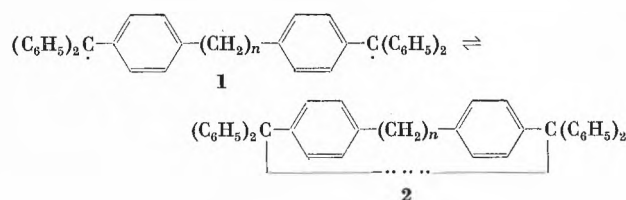
21. Juni 1972

Über die gleichzeitig erfolgte Verleihung der Paul-Karrer-Medaille an den Referenten wurde schon berichtet (*Chimia* 26 [1972] 395)

Prof. emer. GEORG WITTIG (Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg). *Skurriles um Kohlenwasserstoffe auf meinem Wege von den Diylen zu den Yliden*

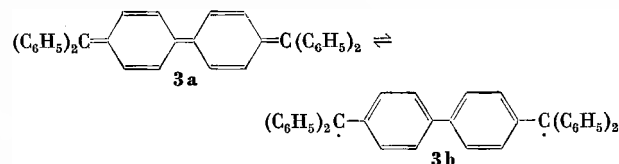
Es wurde im speziellen über solche Kohlenwasserstoffe berichtet, die sich entweder bei ihrer Bildungsweise oder in ihrer Struktur oder schließlich in ihrem Verhalten als ein wenig skurril erwiesen.

Vor etwa 45 Jahren stellten wir Diradikale (kurz Diyle genannt) vom Typus 1 her, von denen zu erwarten war, daß sie sich zyklisieren, sofern die Ringspannung das zuläßt.



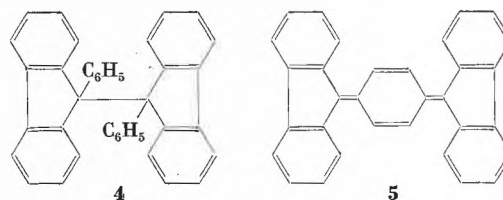
Wenn auch die Beobachtungen zu bestätigen schienen, daß sich in 2 die radikalgeschwächte C-C-Bindung – in Abhängigkeit von der Länge der Methylengruppe – leichter oder schwerer zu den entsprechenden Diylen öffnet, so bleiben die Resultate nach neueren Erkenntnissen der Triphenyl-methyl-dimerisation noch problematisch.

Anders liegen die Dinge bei 3, dem Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoff, bei dem die Diskussion darum ging, ob er ein echtes Diradikal 3b repräsentiert, das mit seinem chinoiden Partner 3a in einer Valenztautomerie im Gleichgewicht steht, oder ob es sich um eine Mesomerie 3a $\leftrightarrow$ 3b handelt.



Seine Sauerstoffempfindlichkeit und sein durch Elektronenspinresonanz aufgedeckter Radikalcharakter scheinen für eine Valenztautomerie zu sprechen. Doch zeigen neuere experimentelle Befunde, daß das Problem noch ungelöst ist.

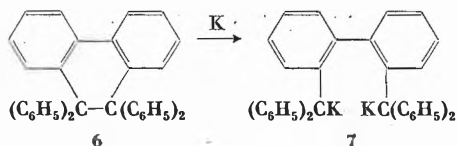
Für die Verbindung 5, einem Derivat des Thieleschen Kohlenwasserstoffs, deren Grundsubstanz 4 keine Neigung zur Radikaldissoziation verrät, stellte sich heraus, daß sie ein farbloses Tetrameres bildet, das in Lösung und bei Druck im festen Zustand zum tiefblauen Monomeren 5 zerfällt.



Die ω, ω' -Tetraphenyl-polyene, die keine Phenylreste in ihrer Polyenkette enthalten, sind wie auch das β -Carotin inert gegenüber Sauerstoff und zeigen keinen Diylcharakter.

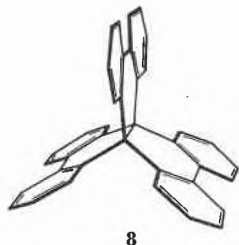
Das von uns synthetisierte Tetraphenyldihydrophenanthren 6 erwies sich ebenfalls als unempfindlich gegenüber Sauerstoff, ließ sich aber leicht durch Alkalimetall zu 7 aufspalten. Analog verhielten sich im Biphenylsystem *o,o'*-disubstituierte Verbindungen.

dungen, in deren Moleküle die *ortho*-Substituenten mit der Verdrehung des Biphenylrestes eine gewisse Ringspannung hineintragen.



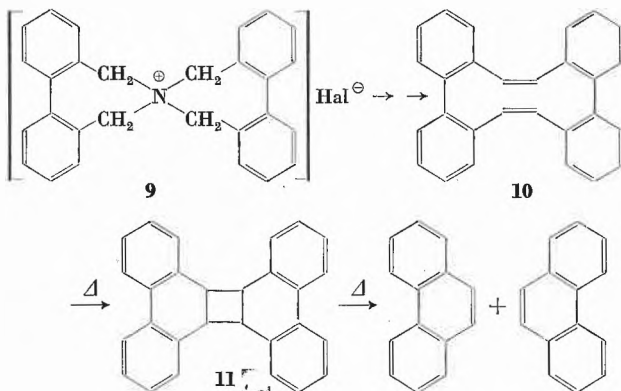
Alles in allem scheint der Ringschluß in 6 die Äthanbindung zu verfestigen.

In diesem Zusammenhang war es reizvoll, das Trisbiphenylenäthan 8 zu synthetisieren, das strukturell ein *ortho*-verknüpftes Hexaphenyläthan repräsentiert.



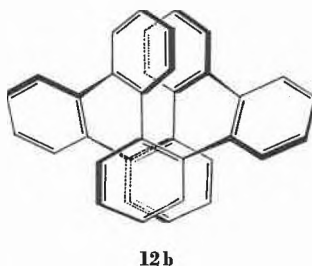
Dieser Kohlenwasserstoff, das erste aromatische Propellan, dessen Konstitution NMR-spektroskopisch gesichert wurde, reagierte weder mit Sauerstoff noch mit Alkalimetall.

Zu den zyklischen Polyenen, von denen einige auf ungewöhnliche Weise hergestellt wurden, gehört das Tetrabenzocyclo-dodecahexaen 10.

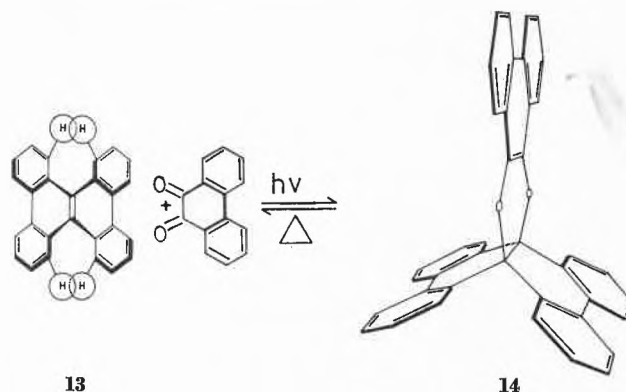


Ausgangsverbindung war das Ammoniumsalz 9, das sich über eine Reihe von Ylidstufen im Sinne einer Stevens-Umlagerung und eines jeweilig darauffolgenden Hofmann-Abbaus zu 10 abwandeln ließ. Der *cis-trans*-isomere Kohlenwasserstoff 10 ging beim Erhitzen in das Cyclobutanderivat 11 über, das bei höherer Temperatur zum Phenanthren zerfiel.

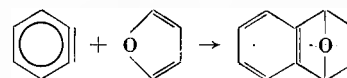
Auf ganz anderem Wege ließen sich die zwei atropisomeren *o*-Hexaphenylene 12a und 12b präparieren, von denen sich das schraubenförmige 12b den Erwartungen gemäß in seine optischen Antipoden auftrennen ließ.



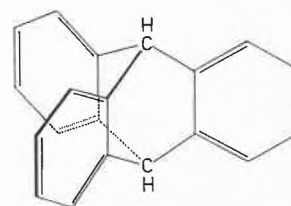
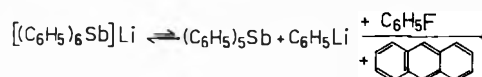
Das Tetrabenzonaphthalin 13 dürfte infolge der sterischen Hinderung durch die markierten *ortho*-ständigen Wasserstoffatome nicht ganz planar gebaut sein. Daß sich daher die mittlere aromatische C=C-Bindung durch eine besondere Reaktivität auszeichnet, beweist das Verhalten gegenüber Phenanthrenchinon, das sich beim Bestrahlen mit UV-Licht glatt zum Propellanderivat 14 addiert und thermisch die Ausgangskomponenten zurückbildet.



Abschließend wurde über die Entdeckungsgeschichte des Dehydrobenzols referiert, an das sich *in situ* Furan als Solvens im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion anlagert.



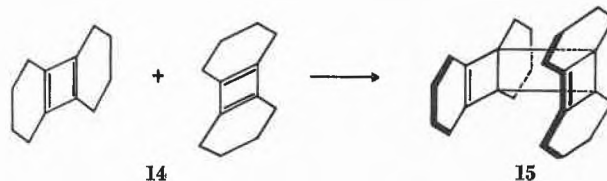
Dieses dienophile Verhalten ermöglicht auch eine einfache Triptycen-Synthese, wie die folgende Formulierung erkennen läßt.



Auch im Gaszustand war Dehydrobenzol nachweisbar, seine Lebensdauer wurde bei 600° zu maximal 20 m sec abgeschätzt.

Zum Unterschied von Dehydrobenzol verfügen die Cycloalkyne über eine reale Dreifachbindung. Während das bereits bekannte Cyclooctin *in substantia* zu isolieren ist, lebt Cycloheptin in Lösung nur einige Stunden, und die niedergliedrigen Verbindungen Cyclohexin und Cyclopentin lassen sich nur *in situ* mit Diels-Alder-Reagenzien abfangen.

Speziell beim Cyclohexin ließ sich eine Selbstaddition zum Cyclobutadien 14 nachweisen, das sich seinerseits zum Tetrameren 15 stabilisiert.



Der Vortragende schloß mit einem Dank an seine Mitarbeiter.
Autoreferat

Praxis Technik Industrie

Die Beschaffenheit der Oberfläche eines Materials spielt eine wichtige Rolle. Ihr Einfluß auf chemische und physikalische Vorgänge – Katalyse, Formen der Sorption als Stichworte – bildet allein ein ausgedehntes Studien- und Applikationsgebiet, das an den Veranstaltungen in Basel

der Fachmesse SURFACE und dem Kongreß INTERFINISH

ausgenommen wird. Hier handelt es sich um die Behandlung der Oberfläche mit den beiden Hauptzielen, das Aussehen eines Metalls oder heute auch Kunststoffs mit einem ansprechenderen Überzug zu versehen oder das Unterlagematerial und damit das ganze Werkstück vor Korrosion zu schützen. Es handelt sich vornehmlich nicht um Überzüge, die dem Lack- und Farbengebiet entstammen, sie sind vielmehr metallischer Art. Nach vorbereitender Behandlung des Werkstückes wird der Überzug hauptsächlich galvanisch oder im Schmelztauchverfahren aufgetragen, aber auch neuere Verfahren, wie die Pulverversprühung, haben Eingang gefunden. Die Fachmesse und die Vortragsreihe werden den Interessenten in bester Form in den Problemkreis und ihre Lösungen einführen.

Chemische Probleme stehen im Bereich der Pharmazeutik in vorderster Reihe. Die Chimia hat deshalb im Teil «Praxis – Technik – Industrie» der Septembernummer (9/72) Artikel aus diesem Bereich vorbereitet.

Surface 72

Internationale Fachmesse für die Oberflächenbehandlung



Vom 6. bis 12. September 1972 findet in den Basler Messehallen die 3. Internationale Fachmesse für Oberflächenbehandlung, die Surface 72, statt. Ihre Vorgängerinnen von 1966 und 1969 haben jeweils rund 150 Aussteller aus 12 Ländern und 10 000 Fachbesucher vereinigt. Das Ansehen, das sich diese Veranstaltung mittlerweile erworben hat, wird nicht zuletzt dadurch dokumentiert, daß die «International Union for Electrodeposition and Surface Finishing» ihren 8. Internationalen Kongreß «Interfinish» mit der bevorstehenden Surface 72 zusammengelegt hat.

Einer kritischen Würdigung von mehr als 10 000 Besuchern gegenüber und vor dem Gremium eines solchen Kongresses zu bestehen, bedarf es auch im Ausstellungsbereich hervorragender Leistungen. Die Messeleitung ist überzeugt, daß die 192 ausstellenden Firmen, die gesamt-haft Erzeugnisse aus 12 Ländern vorlegen, diesen hohen Anforderungen entsprechen.

Die Prozesse der Oberflächenbehandlung sind namentlich dem Schutz oder der Veredelung von Erzeugnissen verschiedenster chemischer Zusammensetzung gewidmet. Die Messestadt Basel, zu deren Besuch die Veranstalter einladen, vermag mit einem Blick von den Türmen des Münsters eindruckliche Beispiele zu geben, in welchem Ausmaß Vorgänge der Oberflächenbehandlung unser Stadtbild mitbeeinflussen: von den ehrwürdig grün patinierten Kupferdächern bis zu den bunten, glasierten Dachziegeln der Kathedrale bieten sich dem Betrachter unzählige Beispiele dar, wie seit Jahrhunderten schon Oberflächen behandelt wurden und dank dieser Behandlung Zeugnisse früherer Kulturen in unsere Zeit hinübergetragen haben.

Heute ist die Behandlung von Oberflächen eine technische Wissenschaft, in deren Rahmen Prozesse gesteuert werden, die wohl den natürlichen Vorgängen und den einst lediglich handwerklich betriebenen Verfahren entsprechen, die aber nunmehr in den Griff einer industriellen

Fertigung geraten sind, welche die Durchführung einer eigenen Fachmesse rechtfertigt. Das Angebot dieser relativ jungen Industrie kritisch und prüfend zu betrachten, soll die Surface 72 willkommener Anlaß sein.

F. Walthard,
Direktor der Schweizer Mustermesse

Einige Hinweise auf die Messe

Die Fachmesse verzeichnet auf einer Netto-Ausstellungsfläche von 7050 m² (1969: 4790 m²) 188 Aussteller (1969: 156); zusammen mit den vertretenen Lieferwerken werden Erzeugnisse von 269 Fabrikanten aus folgenden 13 Ländern vorzufinden sein: Belgien, Bundesrepublik Deutschland, Deutsche Demokratische Republik, Frankreich, Großbritannien, Holland, Italien, Japan, Liechtenstein, Österreich, Schweden, Schweiz und Vereinigte Staaten von Amerika.

Das Fachgebiet der «Surface» ist thematisch in zehn Gruppen aufgeteilt, die sich indessen räumlich überschneiden und gegenseitig ergänzen. Eine erste Gruppe von Ausstellungsgütern umfaßt die mechanische Vor- und Nachbehandlung (ohne spanabhebende Bearbeitung), eine weitere die chemische und elektrochemische Vor- und Nachbehandlung. Der chemischen und elektrochemischen Oberflächenveredelung ist ein ausgedehntes Angebot gewidmet, ebenso der chemischen und elektrochemischen Metallbearbeitung.

Eine fünfte Gruppe umfaßt «klassische» Prozesse der Oberflächenbehandlung, nämlich die thermischen Verfahren wie Feuerverzinken, Verbleien, Verzinnen, Feuere-mailieren. Als weiteres Fachgebiet ist das Metallspritzen, Plattieren und Aufdampfen zu nennen, während die Industrielackiertechnik das weite Spektrum ihrer heutigen Anwendungsmöglichkeiten aufzeigt.

Unerläßlich für den Fachmann der Oberflächenbehandlung und die in dieser Branche erforderlichen Fabrikationsprozesse sind die Laboreinrichtungen, die Meß- und Prüfgeräte, welchen zusammen mit weiterem Laborbedarf eine weitere Fachgruppe gewidmet ist. Großes Gewicht wird auf die lufttechnischen Anlagen, die elektrotechnischen Anlagen, auf die Wasser- und Abwassertechnik, auf allgemeine Betriebseinrichtungen wie Hilfseinrichtungen und Schutzeinrichtungen gelegt. Auch dieser Sektor ist an der «Surface» gut vertreten. In einer letzten Gruppe «Diverses»

schließlich finden sich der Beratungsdienst der Grundstoffindustrie sowie die Fachliteratur in Form von Büchern und Zeitschriften.

Allein 380 Quadratmeter belegt die

Sonderschau «Galvanorama»

die schon 1969 ein großer Erfolg war.

Das Thema der diesjährigen Schau ist wiederum das aktuelle Verfahren, wie es in der modernen Fabrikation bereits Eingang gefunden hat, bzw. in naher Zukunft finden wird. Obwohl die Verfahrenstechnik der galvanotechnischen Fabrikation gegenüber 1969 deutliche Fortschritte aufweist, wurden diese nicht in den Mittelpunkt gesetzt. Hingegen werden Fabrikationsprozesse gezeigt, bei denen die Prozeßsteuerung und -überwachung sowie die Qualitätsprüfung der Teile im Vordergrund stehen.

Für dringende Forderung nach einem wirksamen Umweltschutz, bezüglich Abluft und Abwasser, werden Vorschläge gemacht. Eine zukunftsweisende Abwasserbehandlung wird die Schau abrunden.

Das Galvanorama ist in drei Abteilungen unterteilt:

1. Mechanische Prozesse
2. Chemisch-galvanische Prozesse
3. Dienstleistungsbetrieb und Laboratorien

In der «Mechanik» werden Teile in einer rationellen «Folge-Anlage» gereinigt, geschliffen, poliert und getrocknet, und zwar in einem sogenannten «Bearbeitungswurm» in der Vibrationstechnik. Des weiteren werden Teile mechanisiert im Strahlverfahren bearbeitet.

Die «Formteilätzung» ist ein Teil der chemischen Fertigung, die für zukünftige Fertigungszweige große Bedeutung erlangen wird (Uhren- und Elektronikindustrie). Im Rahmen

einer galvanischen Prozeßreihe, welche mittels Computer gesteuert wird und verschiedene Verfahren «nach Wunsch» bezüglich Kombination und Schichtdicke vorgesehen werden können (Pilotanlage für Kupfer, Nickel, Gold, Platinmetalle), wird auch eine autokatalytische Vernickelung und eine Plastikveredelung vorgesehen. Bei den Verfahren stehen, wie erwähnt, immer die Überwachungsmethoden im Vordergrund, so werden z. B. die diversen Prozeßparameter und die Elektrolytkomponenten weitgehend mechanisiert überwacht.

Gleichzeitig steht ein Laboratorium zur Verfügung, das die periodischen Überwachungsfunktionen übernimmt, wie z. B. auch die des Abwassers (Restwerte), Spurenanalyse von Fremdmetallen in den Elektrolyten, Schichtdickenprüfungen u. a. m.

Der Umweltschutz soll nicht aufgebauscht werden, vielmehr werden wirksame Maßnahmen zur Erhaltung des Lebens vorgeführt. Eine vollautomatische, kontinuierlich arbeitende Abwasserreinigungsanlage und eine Abluftreinigung stehen in Betrieb.

Das Galvanorama dürfte Hinweise liefern, wie eine zukünftige moderne Fabrikation zu gestalten ist, wobei nicht die Art und die Menge der Fabrikation, sondern deren Überwachung und Steuerung und die Möglichkeiten, zukünftig in die Fabrikation Eingang zu finden, im Vordergrund stehen. Zur Vermeidung der Umweltbelastung bzw. -schädigung werden neue Wege aufgezeichnet.

Das Galvanorama, auf einer Grundfläche von 380 m² aufgebaut, dürfte wieder als Kernstück der Ausstellung für den Besucher von großem Interesse sein, ist doch die Möglichkeit geboten, an Ort und Stelle an in Fabrikation stehenden Einheiten Diskussionen auszulösen und neue Ideen mitzunehmen.

8. INTERFINISH Kongreß

unter dem Patronat der International Union for Electrodeposition and Surface Finishing und der Europäischen Föderation Korrosion, veranstaltet von der Schweizerischen Galvanotechnischen Gesellschaft (SGT)



In wenigen Tagen werden sich in Basel in den Gebäuden der Schweizer Mustermesse die Pforten der Doppelveranstaltung «Interfinish-Surface 72» öffnen. Es sei mir gestattet, bei diesem Anlaß einen Blick auf den Hintergrund und die Geschichte dieser beiden an sich unabhängigen Veranstaltungen zu werfen.

Interfinish ist die Kurzbezeichnung einer internationalen Vereinigung, die mit dem vollen Namen «International Union for Electrodeposition and Surface Finishing» heißt, aber gleichzeitig auch das Signet für den Kongreß, den diese Vereinigung alle 4 Jahre durch eines ihrer Mitgliedsvereine organisieren läßt. Die Union, der heute etwa 15 auf dem Gebiete der Oberflächenbehandlung und speziell der Galvanotechnik tätige nationale Gesellschaften angehören, ist ursprünglich aus der Zusammenarbeit der beiden größten derartigen Gesellschaften, der «American Electroplaters' Society» (AES) und des englischen «Institute of Metal Finishing» (IMF), entstanden. Im Laufe der letzten 10 bis 15 Jahre sind viele andere nationalen Vereinigungen dazu gestoßen, so daß die Union heute die Gemeinschaft der nationalen technisch wissenschaftlichen Vereinigungen aus aller Welt schlechthin geworden ist, gehören ihr doch neben Gesellschaften aus Mitteleuropa solche aus Japan und

Brasilien, aus Skandinavien und Spanien an. Die Ziele der Union sind die nämlichen wie die der nationalen Gesellschaften, jedoch mit Betonung der internationalen Zusammenarbeit zur Erfüllung von Aufgaben, die für die meisten nationalen Gesellschaften zu groß oder kostspielig wären. Die ursprünglich nur in USA und England abgehaltenen Kongresse werden jetzt im Turnus einem geeigneten nationalen Mitgliedsverein anvertraut. Die Schweizerische Galvanotechnische Gesellschaft (SGT) ist seit Jahren Mitglied der Union und somit Vertreterin der Schweiz in diesem internationalen Gremium. Vor zwei Jahren ist ihr die Ehre widerfahren, das Präsidium der Union und die Organisation des 8. Interfinish-Kongresses zugesprochen zu erhalten.

Es dürfte allgemein anerkannt sein, daß internationale Zusammenkünfte, an denen Wissenschaftler und Praktiker aus aller Welt in persönlichem Kontakt Gedanken austauschen können, wünschenswert und notwendig sind. Unerläßlich ist allerdings, daß in bezug auf die Häufigkeit ein vernünftiges Maß gehalten wird. Es ist das Verdienst der Union, durch den vierjährigen Turnus ihrer Kongresse (wodurch nationale Tagungen der Mitgliedsvereine selbstverständlich nicht tangiert werden) diese Ordnung herbeigeführt zu haben.

Surface, auf der anderen Seite, ist das Signet für die internationale Fachmesse für Oberflächenbehandlung, die 1966 auf Anregung ihres heutigen Präsidenten, Herrn J. J. Reymond, von der Schweizer Mustermesse aus der Taufe gehoben wurde und seither alle 3 Jahre stattfindet. Wohl gab es schon früher internationale Messen, an denen das Gebiet der Oberflächenbehandlung mitberücksichtigt wur-

de, doch war diese so zersplittert und überstrahlt vom Riesengebiet anderer Fachrichtungen, daß es wünschbar erschien, dem Gebiet der Oberflächenbehandlung eine eigene Fachmesse zu widmen, die in konzentrierter Form alle Sparten der Oberflächenbehandlung, aber nur diese, berücksichtigt und alle potentiellen Lieferanten vereinigen kann. Die Ausstellung von 1966 fand begeisterte Aufnahme, und die heutige «Surface 72» ist also die dritte ihrer Art.

Die Schweizerische Galvanotechnische Gesellschaft (SGT) profitierte vom Zusammentreffen im Jahre 1972 des vierjährigen Turnus der Interfinish-Kongresse mit dem dreijährigen Turnus der Surface-Fachmesse, um der Fachwelt die einmalige Chance zu geben, die in Europa einzig dastehenden Veranstaltungen Internationaler Kongreß und Internationale Fachmesse für Oberflächenbehandlung am gleichen Ort und zur gleichen Zeit zu besuchen. Erwähnt sei aber auch, daß die Europäische Föderation Korrosion, eine Gemeinschaft von technisch-wissenschaftlichen Vereinen, die sich auf dem Gebiet der Korrosionsforschung und des Korrosionsschutzes in ähnlicher Weise betätigt wie die Union auf dem Gebiete der Oberflächenbehandlung, ihre diesjährige Generalversammlung auf Einladung der SGT am Vorabend des Kongreßbeginns in Basel abhält und somit den Interfinish-Kongreß (den sie zu ihrer 67. Veranstaltung erklärt hat) ebenfalls unterstützt. Diese Zusammenarbeit auf internationaler Ebene ist eine der erfreulichen Aspekte, die die organisierenden Vereinigungen mit Genugtuung erfüllen.

Im Namen der International Union for Electrodeposition and Surface Finishing, der Europäischen Föderation Korrosion und der Schweizerischen Galvanotechnischen Gesellschaft darf ich dem Wunsch Ausdruck geben, diese Veranstaltung, zu der viele hundert Fachleute aus aller Welt erwartet werden, möge ihre wichtige Aufgabe zur Förderung

von Wissenschaft und Technik der Oberflächenbehandlung erfolgreich lösen. Den Teilnehmern aber entbiete ich einen herzlichen Willkomm, den ich mit dem Wunsch verbinde, Kongreß und Ausstellung mögen ihnen nicht nur in fachlicher Hinsicht Interessantes bieten, sondern auch zu einem angenehmen Aufenthalt in unserem Lande Anlaß geben.

Für die Organisatoren
Dr. Dr. Ing. A. L. Saboz
Präsident der International
Union for Electrodeposition
and Surface Finishing

Die Vorträge

Die Plenarvorträge des «Interfinish»-Kongresses (Simultanübersetzung in den Sprachen Deutsch, Französisch und Englisch) behandeln folgende Themen:

Prof. Dr. I. Epelboin, Paris (F): Fortschritte der Untersuchung elektrolytischer Prozesse in der Oberflächenbehandlung der Metalle;

Prof. Dr. H. Fischer, Karlsruhe (BRD): Kristallwachstum und Eigenschaften der verschiedenen Spezies galvanischer Metallüberzüge;

Dr. F. Sjollem, Oss (NL): Charakteristiken der Anstrichstoff-Filmbildung und deren Konsequenzen für die Filmqualität;

B. B. Joffe, Buffalo (USA): Moderne Methoden der Qualitätskontrolle elektrolytischer Metallüberzüge;

A. W. Wallbank, Birmingham (GB): Internationale Normung.

Des weiteren finden 72 Einzelvorträge von Referenten aus 18 Ländern statt. Ein Sondersymposium ist den Problemen von Galvanikabwässern gewidmet. Das Hauptgewicht wird hierbei auf die Diskussion gelegt; das einführende Referat wird von Prof. Dr. R. Weiner, Innsbruck, gehalten.

Oberflächenbehandlung nach dem Pulver-Sprühverfahren

Seit 10 Jahren spricht die Fachwelt von elektrostatischen Kunststoffbeschichtungen, und immer noch haben viele von diesen modernsten Lackierungsverfahren Vorstellungen wie von einer nur wenigen Eingeweihten zugänglichen Geheimwissenschaft. Das hängt natürlich auch damit zusammen, daß die Pulverbeschichtung in ihrem Anwendungsbereich tatsächlich auf metallverarbeitende Industriebetriebe beschränkt bleiben muß – also kein Verfahren ist, das den Anstreicher- oder Lackiermeister oder gar den bastelnden Selbstverbraucher interessieren müßte. Wo aber die lösungsmittelfreie Kunststoffbeschichtung angewendet werden kann, bietet sie Vorteile, die bisher von keinem anderen Verfahren auch nur annähernd erreicht werden konnten.

Die CWS-Lackfabrik Conrad W. Schmidt in Düren (Westdeutschland) gehört zu den Pionieren des neuen Pulver-Sprühverfahrens: das CWS-Epoxy pulver hat heute weltweite Bedeutung – aber worum handelt es sich dabei eigentlich?

CWS-Epoxy pulver ist von der Rohstoffbasis her eine lösungsmittelfreie Kombination polymerer Harze, von Epoxiden und Acrylaten, also tatsächlich ein Pulver, ein rieselfähiges, pigmentiertes Kunstharzgranulat mit einer Korngröße zwischen 20 und 60 micron. Es ist für die lösungsmittelfreie, elektrostatische Kunststoffbeschichtung von Stahl, Eisen und NE-Metallen bestimmt und kann mit allen auf dem Markt befindlichen Elektrostattanlagen und im Wirbelsinterverfahren verarbeitet werden. Im anschließenden

Einbrennvorgang erfolgt die Aushärtung: die Aushärtungszeit beträgt im allgemeinen 6 Minuten bei 200°C, variiert aber je nach Wärmeaufnahmefähigkeit des Werkstückes. Die zu erreichende Trockenfilmschichtstärke beträgt ca. 60 bis 120 micron. Auf vorgewärmten Metallflächen sind höhere Schichtdicken (bis 200 micron) durchaus möglich.

Das Epoxypulver-Verfahren zeichnet sich durch Vorteile aus, die kein Lackierungssystem bieten kann: in höchstem Maße abreib-, stoß- und kratzfest, ungewöhnlich hohe Temperaturwechselbeständigkeit, hervorragende Isolierung, ausgezeichnete Chemikalienbeständigkeit und Porenfreiheit, beste Haftung und Elastizität, gute Kantenabdeckung, keine Geruchsbelästigung, keine gesundheitsschädlichen Dämpfe, keine Abdunstzeiten, kein Materialverlust durch Verdunsten von Lösungsmitteln, keine Luftverschmutzung, kurze Einbrennzeiten, sehr wirtschaftlich, weil durch Verwendung einer leistungsfähigen Rückgewinnungsanlage der Materialverlust nur ca. 2% beträgt. Die Eigenschaften der mit CWS-Epoxy pulver ausgeführten Beschichtungen haben sich in jedem Test hervorragend bewiesen: Alle Werte übertreffen die DIN-Mindestvorschriften bei weitem.

Groß ist auch die Mannigfaltigkeit der Oberflächenwirkungen: hochglänzende, seidenglanzende, seidenmatte und Metallisé-Effekte stehen zur Verfügung.

Neuerdings sind auch hochwetterbeständige Beschichtungspulver auf Polyester- und Polyurethanbasis in den Verkauf gekommen, welche den Anwendungsbereich dieses Verfahrens noch wesentlich erweitern.

Der Vorsprung, den die CWS-Lackfabrik Conrad W. Schmidt auf dem Gebiet der elektrostatisch versprühbaren Lackpulver erreicht hat und der bei den europäischen Verarbeitern längst anerkannt ist, veranlaßte die Firma M & T Chemicals Inc. in Greenwich/Connecticut (Tochter der American Can Company), einen Lizenzvertrag mit der CWS-Lackfabrik abzuschließen, um deren besondere Erfahrungen auf dem Gebiete der Epoxy-, Polyester- und Polyurethanpulver mit glatter und struktureller Oberfläche für den US-Markt nutzbar zu machen. CWS gehört damit

zu den wenigen europäischen Firmen, die eine Lackpulverlizenz nach den USA vergeben konnten.

Der Alleinverkauf für CWS-Beschichtungspulver für die Schweiz ist der Lack- und Farbenfabrik G. Labitzke Erben, 8048 Zürich, übertragen worden. Fachleute dieser Firma führen die technische Beratung bei der Kundschaft durch, und im Applikationslabor steht eine komplette Pulverspritzanlage für Versuche und Bemusterungen zur Verfügung.

Anodische Oxidation von Aluminium

Die Verfahren der anodischen Oxidation von Aluminium haben eine bedeutende Verbreitung gefunden und sind hauptsächlich für ihre Möglichkeiten des Oberflächenschutzes und der dekorativen Wirkung bekannt. Auf dem Gebiet der dekorativen Oxidation hat die Firma Oxal Pionierleistungen erbracht; ihr Gründer, A. Oechslin, hat die Verwendung der hochreinen Aluminiumlegierungen (Reflectal) zu dekorativen Zwecken (Schmucksachen, Uhrengelände, Brillengestelle) maßgebend gefördert. Er hat dann seine Forschungsarbeiten in Richtung der technischen anodischen Oxidation getrieben und ein eigenes Verfahren zur Erzeugung von harten Oxidschichten auf Aluminium und seinen Legierungen entwickelt. Dieses Hartanodisierungsverfahren hat er seither ständig verbessert. Heute verfügt Oxal in ihren drei modernen und neuzeitlich eingerichteten Betrieben in Genf, Saint-Julien (Haute-Savoie) und Lyon (Frankreich) über die leistungsfähigsten Spezialanlagen Europas.

Oxidation zu dekorativen Zwecken

Bei der anodischen Oxidation von Aluminium (auch kurz Anodisierung oder Eloxierung genannt) wird die natürliche, äußerst dünne an der Luft sich bildende Oxidhaut an der Aluminiumoberfläche wesentlich verstärkt, d. h. dicker gemacht (sogenannte natürliche oder farblose Anodisierung). Das metallische Aussehen des Aluminiums bleibt dabei erhalten; Oberflächenhärte und Korrosionswiderstand werden erhöht.

Zu dekorativen Zwecken kann die normalerweise 10 bis 20 μm dicke Oxidschicht ohne Schwierigkeiten eingefärbt werden (im Gold- oder Bronzeton, schwarz, rot, blau, grün usw.).

Durch Anwendung besonderer Verfahren (Abziehen, Siebdruck, zweite Oxidation und Einfärben nach erfolgter Ätzung) ist es möglich, Texte, Zeichnungen oder Motive aus beständigen Farben zu reproduzieren, die fest mit der Oxidschicht verbunden bleiben.

Hinsichtlich Wahl der geeigneten Legierung und der erforderlichen Oberflächenvorbereitungsverfahren findet man nützliche Angaben in der provisorischen VSM-Norm 37 250.

Die dekorative anodische Oxidation nach dem Oxal-Verfahren eignet sich z. B. für Buchstaben, gestanzte Motive und gravierte Schilder, Schmucksachen und Phantasie-Uhrengelände, Gehäuse- und Rahmenkonstruktionen für Meßapparate und elektronische Geräte, Uhrendatumscheiben.

In den Oxal-Anlagen können ferner die Werkstücke vor der anodischen Behandlung «satinert» (chemisches Feinschleifen) oder «geglänzt» werden (chemisches Polieren).

Oxal-Hartanodisation

Mit dem Oxal-Hartanodisierungsverfahren können auf industrielle Weise harte, bis 100 μm und mehr dicke Alu-

miniumoxidschichten erzeugt werden. Hartanodisierte Aluminiumstücke weisen eine höhere Oberflächenhärte als Stahl auf und zeichnen sich durch eine bemerkenswerte Abrieb- und Verschleißfestigkeit aus.

Mit Al-Mg-Si- oder Al-Mg-Legierungen sind Oberflächenhärten von 500 Vickers (d. h. etwa 475 Brinell oder 50 Rockwell RC) verhältnismäßig leicht zu erreichen. Mit dem Oxal-Verfahren ist es ferner unter gewissen Voraussetzungen möglich, auch sich für die anodische Oxidation nicht eignende kupfer-, silicium- oder bleihaltige Legierungen (Decolletage-, Gußlegierungen usw.) zu erhalten.

Die Oxal-Hartoxidschicht verleiht dem Werkstück einen natürlichen, mehr oder weniger dunklen Grauton; sie kann gegebenenfalls auch schwarz gefärbt werden.



Abb. 1. Oxal-Hartanodisierung eines großen Gußstückes aus Anticordal-70 (G-AlSi7MgTi), Abmessungen 2600×2440×265 mm, Gewicht über 500 kg

Bei bearbeiteten Werkstücken ist dem durch den Anodisationsprozeß verursachten «Aufschwellen» Rechnung zu tragen, das bei mehr als 40 μm dicken Hartüberzügen eine Zunahme um 50 % der Schichtdicke (100 % bei einem Durchmesser) bewirkt. Bei normalen 10 bis 20 μm dicken Schichten beträgt das «Aufschwellen» nur etwa 35 % (70 % bei einem Durchmesser).

Zonen, die nicht oxidiert werden sollen, können «geschützt» werden; die Kosten der Behandlung werden allerdings dadurch etwas erhöht.

Oxal-Hartoxidschichten weisen folgende Hauptvorteile auf: ausgezeichnete Verschleiß- und Abriebfestigkeit; hohe elektrische Isolationsfähigkeit (bei einer Schichtdicke von 50 μm beträgt die Durchschlagsspannung etwa 1000 V); sehr gutes Wärmeisolationsvermögen.

Wegen dieser bemerkenswerten Eigenschaften und seiner Eignung zur Behandlung einer breiten Wahl von Legierungstypen hat das Oxal-Verfahren zu bedeutenden Anwen-

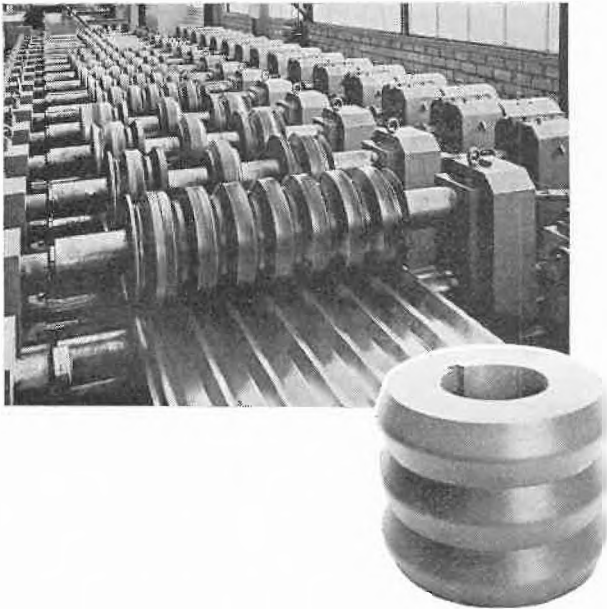


Abb. 2. Diese im Oxal-Verfahren hartanodisierten Aluminiumrollen dienen zum Umformen von Aluminiumbändern im Alusuisse-Preß- und Walzwerk Chippis

dingsgebieten Zugang gefunden. Die wichtigsten davon befinden sich

- in der Rüstungsindustrie, die in der Schweiz ein großer Auftraggeber von Hartanodisation ist,
- in der Flugzeug- und Raumfahrtindustrie, namentlich für Fernlenkgeschosse und Raketen,
- in der Maschinenindustrie, wo die Anwendungen der Hartoxidschichten an Wellen, Zapfen, Gelenken, Sperrrädern, Schaltkliniken, Getrieben, Führungsleisten, Nocken, Heberkörpern, Turbinenschaufeln zahlreich sind und sich in den letzten Jahren stark vermehrt haben.

Hartoxidbeläge haben ebenfalls große Verbreitung gefunden für Maschinenelemente, wie z. B. hydraulische Kolben, Schieber, Ventile, Raketendüsen usw., in welchen flüssige, gasförmige oder pulverförmige Medien mit hohen Geschwindigkeiten zirkulieren. Sie werden ferner oft bei Werkstücken verwendet, die mit einer großen Relativgeschwindigkeit mit Textilmaterialien in Berührung kommen (Fadenführer, Spannrollen, Schiffchen, Spindeln, Papierstreifen).

Schließlich dürfen die vorteilhaften dielektrischen und thermischen Eigenschaften der Hartoxidschichten nicht vergessen werden, die Anwendungen in der Elektrotechnik und in der Elektronik (thermoelektrische Sonden, Potentiometer, isolierende Stützen für elektrische und elektronische Elemente) ermöglichen.

OXAL, 1211 Châteline-Genève
Surface: Halle 22, Stand 231

Surface 72 Standbesprechungen

Es sind uns folgende Standbesprechungen zugegangen:

Galvanotechnik

Die Firma Erne AG gilt als führende Lieferfirma der schweizerischen Galvanotechnik. Sie verfügt über modernste Geschäftsanlagen in Dällikon, mit großzügigen, rationalen Labor-, Versuchs- und Fabrikationseinrichtungen.

Als unabhängige Lieferfirma stellt Erne AG ihr Programm aus dem Weltmarktangebot zusammen. Es ist erstes Ziel der Geschäftspolitik, der schweizerischen Kundschaft international führende Verfahren und technische Einrichtungen sowie eine objektive Beratung und einen zuverlässigen Service zur Verfügung zu stellen. Im wesentlichen sind dies: *Harshaw*: Nickel-, Kupfer-, Entfettungsbäder, Airless-Polieremulsionen und Polierringe. *Schlötter*: Saure Zink- und Cadmiumbäder, Zinn-, Bleizinn- und Silberverfahren, Galvanisierautomaten. *Imasa*: Gold-, Chemisch-Nickel-Verfahren, Vorbehandlungsspezialitäten, Enstrips, Verfahren für gedruckte Schaltungen. *Erne AG*: SRHS-Chrom-, saure Kupfer-, Promat-Zink-, Brünierverfahren, Metachem-Verfahren zur Aluminiumveredlung, Plastisole, Cubizink, Inco-Nickel, Miebach-Gleichrichter usw.

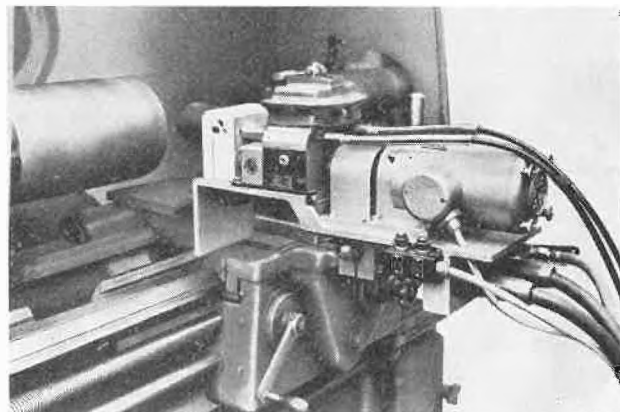
Einen hervorragenden Namen hat sich die Firma Erne AG in der Projektierung und im Bau von leistungsfähigen mechanisierten Galvanisieranlagen und Galvanisierautomaten erworben. Über 50 Automaten, der weitaus größte Teil in der Schweiz, sind Fabrikate Schlötter/Erne.

Nebst einer umfassenden Verfahrensschau präsentiert die Firma als Neuheiten an der Messe einen Kleinautomaten für gedruckte Schaltungen, ein Kühlaggregat für Zinkbäder usw., Teflon-Badwärmer, neue Filterpumpen, Airless-Polieremulsionen, ein Super-Nickel-Verfahren, Ätzmittel für gedruckte Schaltungen sowie eine Reihe weiterentwickelter Produkte.

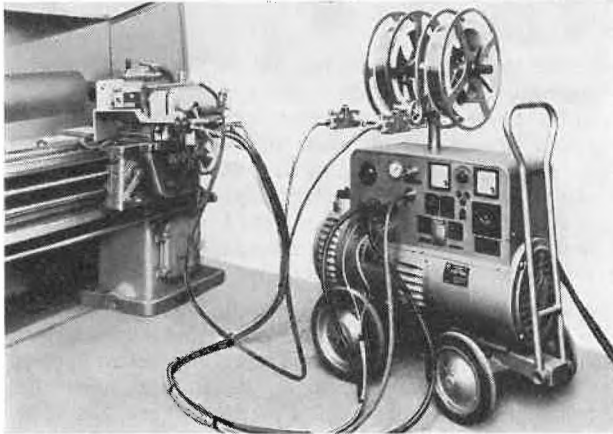
Erne AG, Galvanotechnik, CH-8108 Dällikon
Halle 23, Stand 431

Metallspritz- und Sandstrahltechnik

Die ausschließlich auf dem Gebiet der Metallspritz- und Sandstrahltechnik tätige Firma W. Fehr, Regensdorf, präsentiert das wohl umfassendste Programm dieser Sparten. Im Sektor Sandstrahlen findet der Besucher Anlagen in kleinsten Baugrößen, für Kompressoren ab 2 PS bis zu den großen *Schlick*-Freistrahldruckgebläsen mit Flächenleistungen bis etwa 20 m²/h. Vollständig geschlossene HKS-Hochleistungs-Sandstrahlkabinen jeder Baugröße mit oder ohne Drehkorb bzw. Drehtischeinsatz. Diese Kabinen verfügen *alle* über eingebaute Entstaubungsanlagen und benötigen absolut keine Abluftleitungen. Mit ihrer eigenwilligen (Patent) Fronttüröffnung ergibt sich ein höchstes Maß an Kranzugänglichkeit.



OSU-Support-Lichtbogen-Metallspritzmaschine Typ S



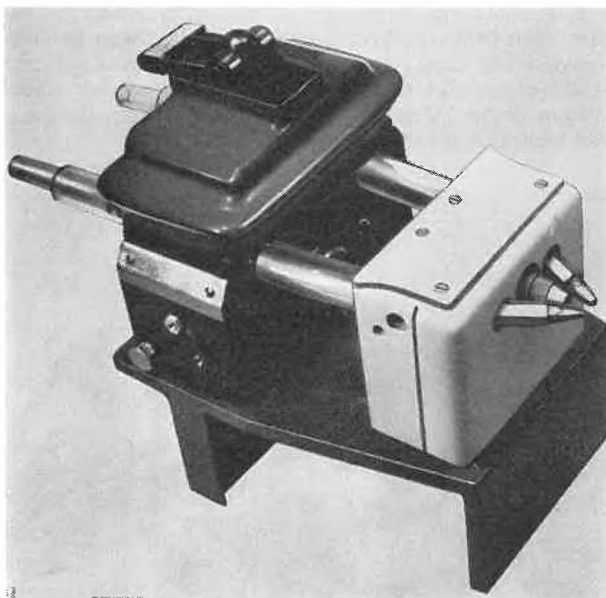
OSU-Support-Lichtbogen-Metallspritzanlage mit Stromquelle 400 Ampère. Spritzmaschine in Support eingespannt

Die seit Jahren bewährten, absolut staubfrei arbeitenden *Educt-o-matic*-Sandstrahlgeräte (tragbar) gehören ebenso zum Lieferprogramm wie die absolute Weltneuheit, das

CIK-Aspirant-Sandstrahlgerät

für mobilen Einsatz. Elektropneumatisch betrieben, arbeitet das *CIK-Aspirant* (Patent) bei einem Luftbedarf von etwa 1100 Liter/min absolut staubfrei. Alle Anlagen werden auf dem Ausstellungsstand praktisch demonstriert.

Erstmals erhält der Besucher an der Surface 72 die Möglichkeit, die kleinste Lichtbogen-Metallspritzanlage, die «Arc-Spray 200» von *Metallisation Ltd., Dudley/Worcs.*, zu besichtigen. Mit größeren Pistolentypen sind auch Anlagen von 400 und 800 Ampère lieferbar. Vom gleichen Herstellerwerk präsentieren sich auch die derzeit modernsten und leistungsfähigsten Flammsspritzanlagen der Typen «Mark-45» für Korrosionsschutz wie auch für konstruktives Metallspritzen. Mit denselben Anlagen werden auch die patentierten *Sfecord*-Pulverdrähte für keramische, metallkeramische und Stellite-Spritzschichten verarbeitet. Die seit Jahren in der Schweiz eingeführten und bestens bewährten OSU-Lichtbogen-Metallspritzanlagen sowie Metallspritz-



Spritzkopf zu OSU-Support-Lichtbogen-Metallspritzmaschine

drähte für Lichtbogen- und Flammsspritzanlagen gehören zusammen mit einem ausgefeilten Zubehörsortiment zum Lieferprogramm dieser dynamischen Spezialfirma.

W. Fehr, Metallspritz- und Sandstrahltechnik, 8105 Regensdorf
Halle 26, Stand 431

Pulverbeschichtung

Der Stand der Siegfried Keller AG, der ganz auf die Pulverbeschichtung ausgerichtet wurde, vermittelt interessierten Fachkreisen eine Fülle neuer Informationen über die Oberflächenbeschichtung. – Auf dem Gebiete der Pulverbeschichtung verfügt die Firma über mehrjährige Erfahrung und kann deshalb zu den Pionierunternehmen auf diesem noch jungen Fachgebiet gezählt werden. Die thermohärtbare Pulverbeschichtung *Oxypast*, die durch fundierte Beratung durch die Siegfried Keller AG bereits in vielen schweizerischen Industriebetrieben als rationelles Verfahren Eingang fand, hat sich in der Praxis bestens bewährt und wird weltweit eingesetzt.

Die Messebesucher, die sich mit dem neuen Verfahren der Pulverbeschichtung eingehend vertraut machen wollen, haben Gelegenheit, sich aufgrund praktischer Vorführungen genauestens orientieren zu können. Kleine Gegenstände, die als zu beschichtendes Gut in Frage kommen und die von den Besuchern gleich mitgebracht werden können, werden an Ort und Stelle beschichtet. Diese Demonstration, von Fachleuten durchgeführt, ermöglicht den Besuchern, praxisnahe Fragen zu stellen und beantworten zu lassen.

Als ein Unikeller-Unternehmen hat die Siegfried Keller AG auf dem Gebiete der Pulverbeschichtung eine Spitzenposition inne, die auf langjähriger internationaler Forschungsarbeit aufgebaut ist. Forschungsarbeit, die in den eigenen Labors vorangetrieben werden konnte, und eine dynamische internationale Unternehmenspolitik waren die Voraussetzungen für das heutige qualitativ hochstehende und wirtschaftlich interessante Angebot.

Siegfried Keller AG, 8304 Wallisellen
(Inwegra AG, 8400 Winterthur)
Halle 22, Stand 381

Moderne Beschichtung

Ein großes Fassadenelement aus Leichtmetall dominiert den großzügig gestalteten Stand des bekannten Unternehmens der schweizerischen Lack- und Farbenindustrie G. Labitzke Erben. Gezeigt werden daran die Anwendungsmöglichkeiten der Acedur-Zweikomponenten-Lackfarben für die Beschichtung von Metallfassaden, wie sie heute bei Zweck- und Repräsentationsbauten immer mehr Verwendung finden.

Großformatige Leuchtdiapositive zeigen sehr eindrücklich die Wirkung dieser Farben in der Praxis und vermitteln gleichzeitig auch ein Bild der Einsatzmöglichkeiten von lufttrocknenden Supersol-Industrielackfarben für die Maschinenindustrie und den Apparatebau. – Als Beitrag zum Umweltschutz kann die lösungsmittelfreie Beschichtung mit CWS-Epoxy-Pulvern bezeichnet werden. Im Stand der Firma Labitzke sind zahlreiche Objekte ausgestellt, die elektrostatisch mit Pulver beschichtet wurden und einen Überblick über die vielseitigen Möglichkeiten dieses neuen Verfahrens geben.

G. Labitzke Erben, Lack- und Farbenfabrik, 8048 Zürich
Halle 22, Stand 368

Lackhärtung durch Elektronenbestrahlung

Die Firma *Steinemann* zeigt das Modell der in Zusammenarbeit mit der Firma Häfely & Cie AG, Basel, entstandenen ersten Bestrahlungsanlage der Schweiz für die Härtung von Lacken auf Platten jeglicher Art.

Anstelle des Trockenkanals einer konventionellen Lackierstraße ist diese Anlage mit dem neuen 600-kV-Elektronenbeschleuniger ausgerüstet, der von Häfely für den industriellen Einsatz der Elektronenbestrahlung entwickelt wurde. Der Beschleuniger liefert einen Elektronenstrahlstrom von 50 mA und ist zur Behandlung von Platten bis zu einer Größe von $1,3 \times 2,0$ m eingerichtet. Je nach Strahlungsempfindlichkeit des verwendeten Lackes liegt die Vorschubgeschwindigkeit zwischen 5 und 50 m/min, die eigentliche Lackhärtung geschieht in Bruchteilen von Sekunden. Bei sauerstoffempfindlichen Lacksystemen erfolgt die Bestrahlung unter einer Stickstoffschutzatmosphäre. Die Ausrüstung der Anlage mit Auftragsmaschinen für Spachtel oder Lack sowie die Fördereinrichtungen zum Transport der beschichteten Platten durch die Bestrahlungskammer stammen aus dem Lieferprogramm der Firma Steinemann. Die von den beiden Firmen gemeinsam errichtete Anlage demonstriert den praktischen Einsatz der Elektronenbestrahlung bei der Produktion beschichteter Holz-, Span-, Faser-, Sperrholz-, Metall-, Eternit-Platten usw. und wird außerdem von interessierten Anwendern zur Durchführung eigener Versuche benutzt.

Steinemann Ulrich AG, Maschinenfabrik, 9015 St. Gallen
Halle 23, Stand 456

Automatische Meßgeräte

Polymetron, ein Unternehmen der Gruppe Zellweger, Uster, zeigt, wie mit elektrochemischen Meß- und Regelgeräten Galvanikanlagen technisch und wirtschaftlich optimiert werden.



Abb. 1

An *Galvanikmeßplätzen* (Abb. 1) werden neue Arbeitsmethoden zur manuellen Badüberwachung gezeigt, die meistens schneller und einfacher zum Ziel führen als herkömmliche Analysenmethoden.

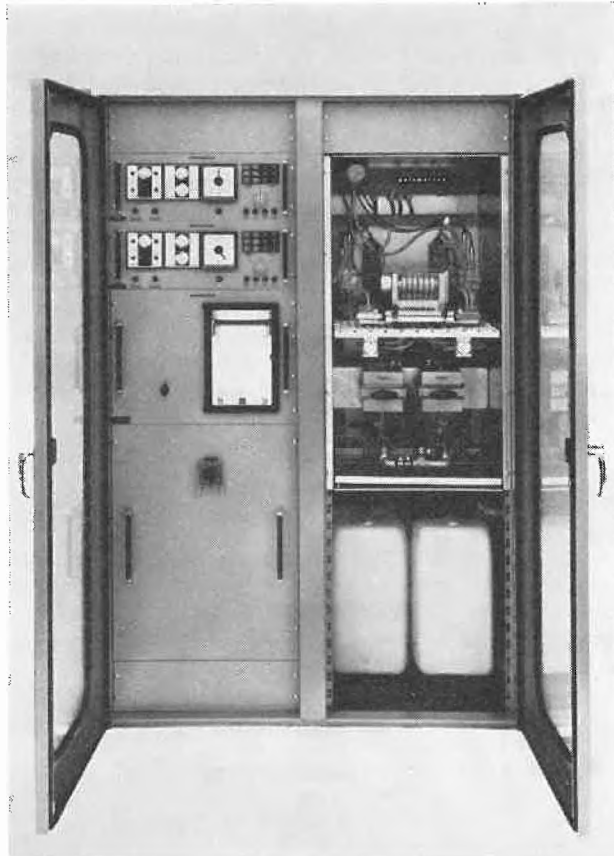


Abb. 2

Der *Bondomat* (Abb. 2) ist ein Prozeßtitriergerät, das automatisch die Konzentration von Phosphatierbädern regelt. Dadurch erzielt man eine hohe und gleichmäßige Qualität der zu verarbeitenden Produkte. Gleichzeitig wird auch die minimal notwendige Konzentration des Bades erreicht. Ferner wird das Spülwasser weniger durch Salze und Giftstoffe verunreinigt.

Das *Wasserspargergerät Typ 173* ist ein weiteres Hilfsmittel zur Optimierung einer Galvanikanlage. Es ist Teil eines kompletten und vielseitigen Leitfähigkeitsprogrammes. Beim Spülprozeß regelt das Wasserspargergerät den Frischwasserzufluß und sorgt dadurch für gleichmäßige Spülqualität bei kleinem Wasserverbrauch. Die geringere Abwassermenge kann auch wirtschaftlicher gereinigt werden.

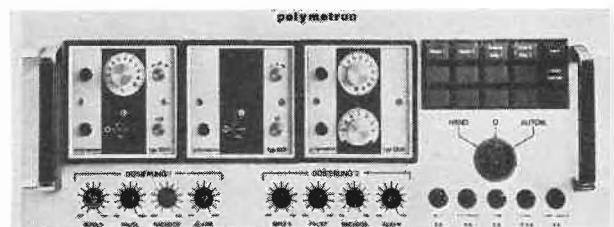


Abb. 3

Mit dem *Abwasserbaukasten* von Polymetron (Abb. 3) werden Meß- und Regelprobleme industrieller Abwasseranlagen zuverlässig gelöst.

Polymetron AG, Elektrochemische Meß- und Regeltechnik,
CH-8634 Hombrechtikon
Halle 22, Stand 534

Toraxieren

Der Von-Roll-Stand steht im Zeichen des Toraxierens, eines Verfahrens, das dem Oberflächenschutz und der Oberflächenveredelung dient. Toraxieren ist ein Dickvernicken auf galvanischem Weg; es gewinnt immer mehr an Bedeutung, und zwar für die partielle wie auch für die gesamte Oberflächenverbesserung von Werkstücken. Denn das Metall Nickel verfügt über physikalische und chemische Eigenschaften, die einem Werkstück Korrosionsbeständigkeit und erhöhte Verschleißfestigkeit verleihen. Das Toraxieren löst Korrosionsprobleme, denen man anderswie kaum so wirtschaftlich und wirksam beikommen kann; zudem behebt es Fehlbearbeitungen und Abnutzungsschäden. Anlagen und Maschinen der chemischen, der Cellulose- und Papier- sowie der Lebensmittelindustrie, die mit toraxierten

Teilen ausgerüstet sind, und vor allem toraxierte Stücke für den allgemeinen Maschinenbau haben eine längere Lebensdauer.

Der Stand informiert über das Verfahren, die Anwendungsmöglichkeiten und über die Kapazität der Von-Roll-Oberflächenveredelungsbetriebe. Diese sind eingerichtet, um rohe, blanke, geschliffene und polierte Oberflächen von Werkstücken aus Gußeisen, Stahl, Messing, Bronze usw. zu toraxieren. Heute zählen die Nickelbäder, die Von Roll besitzt, zu den größten Europas: das größte Bad hat einen Durchmesser von 4 m und eine Tiefe von 3,5 m, zwölf weitere Bäder weisen die verschiedensten Abmessungen auf, wobei das längste sogar eine Länge von 8 m hat. Es lassen sich Werkstücke bis zu 15 t veredeln.

Von Roll AG, Departement Maschinen, 4710 Klus
Halle 23, Stand 143

Das Werk Monthey der CIBA-GEIGY AG und der Umweltschutz

Das heutige Walliser Werk des Basler Unternehmens sei mit einigen nüchternen Angaben vorgestellt, die aber doch einen instruktiven Einblick gewähren:

Allgemeine Daten (1971)

Grundfläche

Industriegelande	520 000 m ²
Reserve	370 000 m ²

Elektrizitätserzeugung:

zusammen mit dem Kraftwerk Orsières 250 000 MWh

Personal:

davon 1900 Mitarbeiter
150 Ausländer
100 Lehrlinge

Löhne und Saläre:

49,3 Mio. Franken
Investitionen: 150 Mio. Franken
davon für den Umweltschutz 15 Mio. Franken



Abb. 1. Flugaufnahme des Werkes Monthey. Die Straße links oben führt zur Kläranlage, die durch das Bild nicht mehr erfasst wird

Jahresproduktion:

Farbstoffe, Pigmente und Chemikalien	27 230 Tonnen
Kunststoffe	35 250 Tonnen
Schädlingsbekämpfungsmittel	22 120 Tonnen
Total	84 600 Tonnen

Organisation

Werkleiter	Max Gutknecht
Departement Farbstoffe, Pigmente und Chemikalien	Pierre Cusani
Departement Kunststoffe	Fritz Zwicky
Departement Agrarchemie	Henri Chardonnens
Departement Technik	Jean-Pierre Chappuis
Departement Administration	Georges Kaestli

Fabrikationsprogramm

Chlor, Natronlauge, Wasserstoff, die durch Elektrolyse von Natriumchlorid entstehen
 Chlorierte und hydrogenierte Produkte
 Zwischenprodukte für Küpenfarbstoffe
 Pigmente
 Optische Aufheller und Appreturmittel für Textilien
 Epoxidharze
 Leime, Harze als Lackrohstoffe
 Preßmassen
 Insektizide
 Herbizide
 Fungizide

Die Entstehungsgeschichte

Da wo sich das heutige Werk befindet, an der damals bereits bestehenden Eisenbahnlinie St-Maurice–St-Gingolph, entstand 1894 die erste Zuckerfabrik der Schweiz unter dem Firmennamen «Helvetia». Dieses Unternehmen hatte leider keine lange Lebensdauer, denn schon 1897 geriet es in Konkurs und wurde von der Gesellschaft für chemische Produkte in Monthey erworben. Doch auch dieser Betrieb mußte nach relativ kurzer Zeit im Jahre 1904 seine Pforten schließen und wurde von der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, dem Vorgänger der CIBA AG, übernommen. Grund der Standortwahl für ein Zweigwerk dieser Basler Firma war das Salzvorkommen im nahen Bex und die für die Elektrizitätsherstellung nutzbaren Wasserkräfte im Val d'Illiez.

Das Hauptgewicht der Produktion lag somit anfänglich auf den durch Elektrolyse aus Salzsole gewonnenen wichtigen chemischen Grundstoffen, wie Chlor, Natronlauge und Wasserstoff. Aufbauend auf diese Ausgangsprodukte entstand etwas später eine Fabrikationsanlage für Indigo und dessen Derivate. Indigo fand hauptsächlich im Nahen und Fernen Osten Absatz. Neben Indigo wurde eine Reihe weiterer Chlorierungsprodukte, die den damaligen Marktbedürfnissen entsprachen, ebenfalls in Monthey hergestellt, sowie auch Natriumcyanid, für dessen Fabrikation große Mengen elektrischer Energie erforderlich waren.

Die allmähliche Steigerung der Fabrikationskapazität führte zur Erschließung weiterer Produktionsmöglichkeiten für elektrischen Strom. So wurde im Jahre 1931 die Kraftwerksgesellschaft in Orsières (FMO) gegründet, welche das Wasser der Dranse de Ferret und der Dranse d'Entremont ausnützt. Bei den Kraftwerken in Orsières wie auch in Monthey handelt es sich um reine Laufwerke, deren Produktion von der saisonbedingten unregelmäßigen Wasserführung abhängt. Früher mußten daher unsere Fabrikationsanlagen infolge Strommangel zu gewissen Jahreszeiten jeweils stillgelegt werden, was große Probleme in bezug auf die Beschäftigung unserer Belegschaft stellte. Aus diesem



Abb. 2. Eindrückliche Detailsicht aus dem Werk

Grunde erwies sich seinerzeit eine Diversifikation des Betriebes als unerlässlich. Kurz vor dem Zweiten Weltkrieg wurde deshalb beschlossen, in Monthey eine Kunststoff-Fabrikation aufzubauen. Heute werden hier: Preßmassen, Kunstharze und vor allem Araldit hergestellt.

In den Jahren 1939 bis 1945 entstanden durch die Kriegereignisse größere Schwierigkeiten in der Rohmaterialbeschaffung und der Betriebsführung. Dadurch kam es zu einer Stagnation in der Entwicklung des Werkes.

Die Nachkriegszeit

Um 1955 begann, mit der Erstellung größerer Produktionsanlagen für die Agrochemie, eine neue Entwicklungsphase. Anfänglich fabrizierte man Insektizide und später auch Herbizide. Auch diese Fabrikationen benötigen als Ausgangsprodukt Chlor. Der Elektrolysenanlage kommt somit heute noch größte Bedeutung zu, weshalb sie wiederholt vergrößert und modernisiert wurde.

1965 wurde die erste Farbstoffpigmentanlage in Monthey in Betrieb genommen, was wiederum einen neuen Fabrikationssektor ergab.

In den darauffolgenden Jahren wurden weitere Großanlagen für Kunststoff, Agrochemie und Farbstoffe erstellt. Dies brachte einen gewaltigen Ausbau der Infrastruktur des Werkes mit sich sowie eine Erweiterung der sogenannten «Hilfsbetriebe», wie Technische Abteilung, Rohmaterialmagazin, Technisches Magazin, Speditionsabteilung, Werkstätten, analytisches Laboratorium, Feuerwehrdienst, Hofdienst, Krankendienst, Kantine usw. Im weiteren mußte für

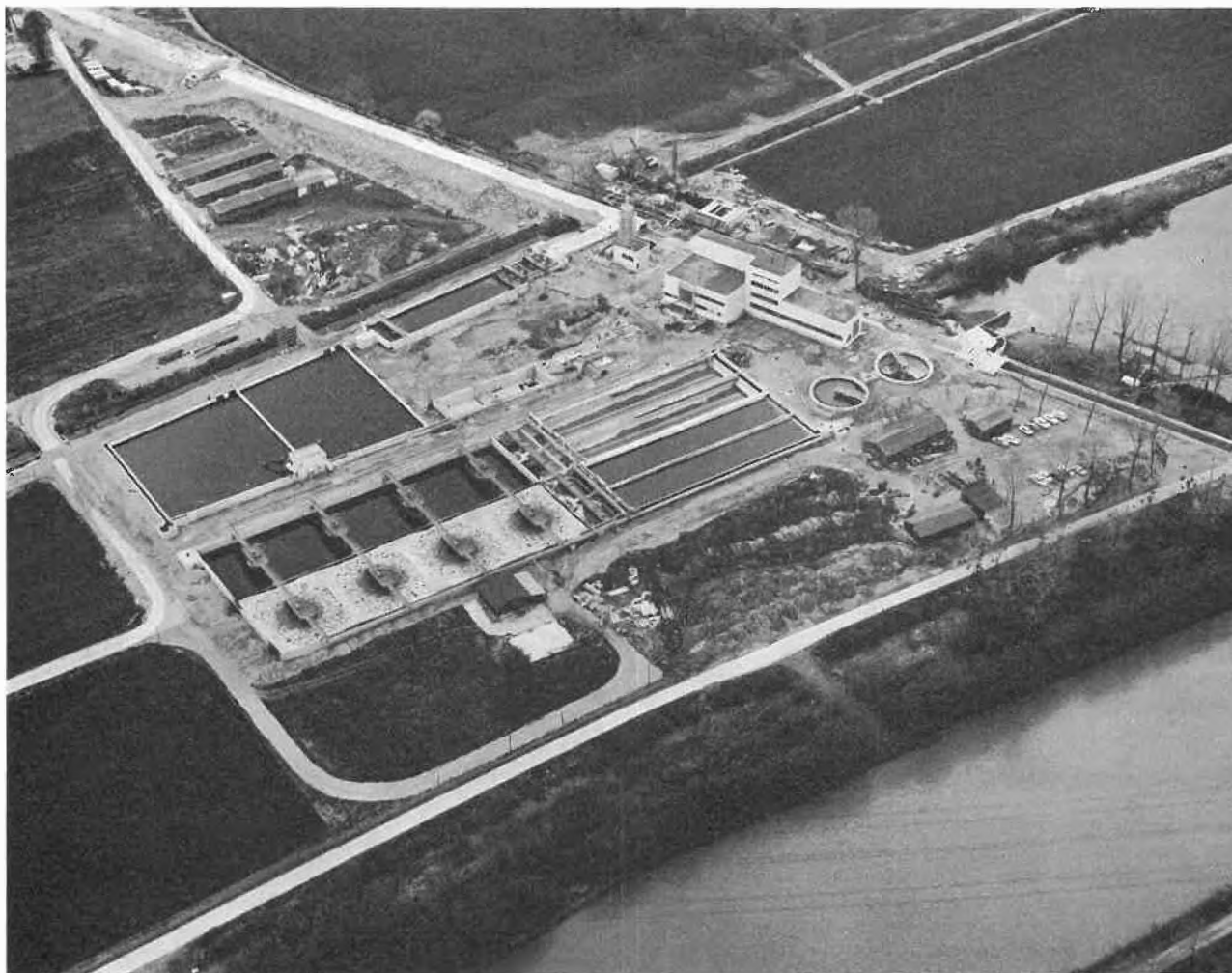


Abb. 3. Gesamtansicht der Abwasserreinigungsanlage

eine ausreichende Versorgung mit Industriewasser für Kühl- und Fabrikationszwecke gesorgt werden. Dabei blieb keine andere Möglichkeit als an der Rhone, bei der Einmündung der Vièze, eine Wasserfassungs- und Wasseraufbereitungsanlage zu erstellen, die eine Kapazität von 1120 Liter/sec aufweist.

Als die Räume der Technischen Abteilung zu eng wurden, baute man ein Großraumbüro mit 120 Arbeitsplätzen, das sämtliche technischen Mitarbeiter sowie die Technische Direktion und Administration beherbergt.

Um den gesteigerten Elektrizitätsbedarf, nicht nur des Werkes, sondern auch der Stadt Monthey und der Gegend von Val d'Illiez/Morgins sowie weiterer Industrieunternehmen auf dem Platz, decken zu können, wurde das Vièze-Kraftwerk weiter ausgebaut. Durch Beteiligung an der Kraftwerksgesellschaft des Großen St. Bernhards, welche über ein Speicherwerk von 20 000 000 m³ verfügt, sowie durch Verwendung von Gegendruckturbinen in unserer Dampfzentrale, konnte eine ausreichende Energiebelieferung auch in der wasserarmen Saison sichergestellt werden.

Einige Zahlen mögen diese fast explosionsartige Entwicklung des Werkes in den letzten Jahren veranschaulichen: Von 1955 bis 1965 wurden ungefähr 120 Millionen investiert, wovon 50 Millionen für Modernisierung und Unterhalt, 65 Millionen für neue Anlagen und 5 Millionen für soziale Einrichtungen. Seit 1966 bis 1971 wurden insgesamt

450 Millionen investiert, wovon 120 Millionen für Modernisierung und Unterhalt, 260 Millionen für neue Anlagen und Infrastruktur, 10 Millionen für soziale Einrichtungen, während für die notwendigen Maßnahmen für den Umweltschutz 60 Millionen ausgegeben wurden.

Weiter werden anhand einiger Zahlen das Wachstum der Produktionskapazität des Werkes aufgezeigt.

Jahr	1930	1950	1960	1971
Produktion in t/Jahr	12 000	15 000	27 000	84 500
Personalbestand	630	875	936	1900
Personalkosten in Mio Franken	2,0	5,5	12,0	50,0
Jahreskosten pro Mitarbeiter in Franken	3100.-	6200.-	13 000.-	26 000.-
Produktion in t/Jahr pro Mitarbeiter	19	17	29	45

Die Expansion des Werkes wird auch weiterhin anhalten, jedoch wird sie in den nächsten Jahren viel weniger stürmisch verlaufen.

Die Belegschaft setzt sich heute zu 40 % aus Einwohnern von Monthey zusammen, während der Rest der Leute aus der näheren und – infolge des stark gestiegenen Personalbedarfes – auch aus der weiten Umgebung kommt.

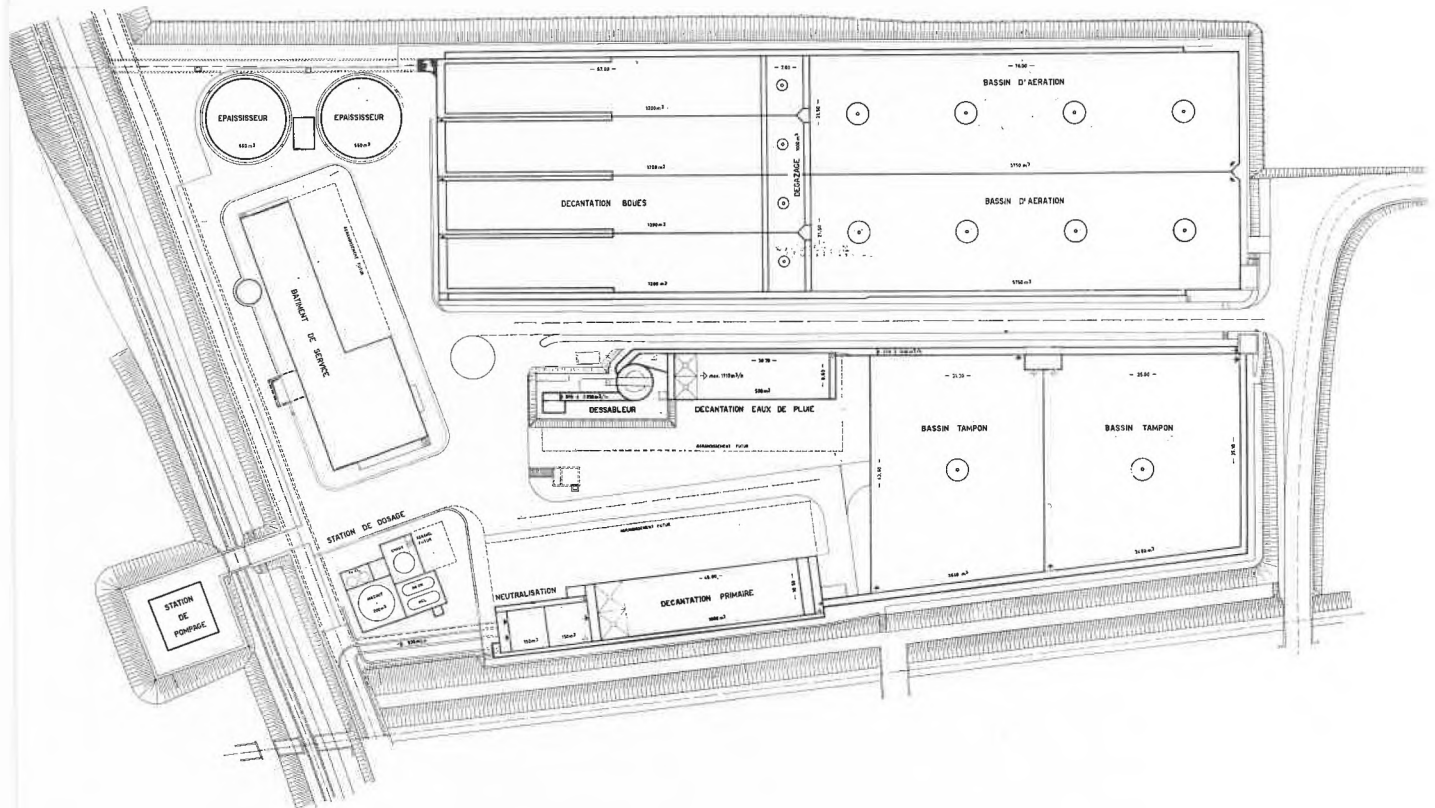


Abb. 4. Die Abwasserreinigungsanlage

Durch einen regelmäßigen Autobusdienst werden Mitarbeiter aus der Gegend rhoneaufwärts bis Fully/Leytron sowie aus dem gesamten Chablais bis Villeneuve/St-Gingolph und sogar aus dem Savoyischen an ihren Arbeitsort gebracht. Der Personalbestand stieg jedoch nicht proportional mit der Produktionszunahme. Ein Teil des Personal-mangels konnte durch Rationalisierungsmaßnahmen wett-gemacht werden. Heute versuchen wir, diese Rationalisie-rung noch weiterzutreiben. Durch den Einsatz von Elektro-nik und Computern kann bei gewissen Anlagen eine weit-gehend automatische Betriebssteuerung erreicht werden.

Wie bereits erwähnt, sind in den letzten Jahren rund 60 Millionen Franken für den Umweltschutz aufgewendet worden. Dies spiegelt die großen Anstrengungen wider, Luft, Boden und Wasser sauber zu halten, auch wenn dies sehr aufwendige Einrichtungen erfordert. Schon bei der Projektausarbeitung für Neuanlagen wird dem Faktor Um-weltschutz und Sicherheit Rechnung getragen. Spezielle werksinterne, aus Chemikern und Ingenieuren zusammen-gesetzte Kommissionen wachen darüber, daß alle Fabrika-tionsanlagen und Einrichtungen den geltenden Sicherheits- und Umweltschutzvorschriften gerecht werden.

Die neue Kläranlage

Freitag, den 23. Juni 1972, fand im Beisein von Behörden aus Stadt, Kanton und Bund die feierliche Eröffnung der neuen Kläranlage statt. Sie wurde von der Gemeinde Mon-they und der CIBA-GEIGY S.A., Usine de Monthey, ge-meinsam geplant und finanziert und wird von den beiden Partnern auch gemeinsam betrieben.

Die großzügig konzipierte Anlage, die rund 21 Millionen Franken gekostet hat und sich über eine Fläche von un-gefähr 20 000 m² erstreckt, kann 8000 m³ Kommunalabwä-sser und 22 000 m³ Industrieabwässer pro Tag behandeln. Die Betriebskosten werden sich auf rund 3,3 Millionen Franken pro Jahr belaufen. Das Werk Monthey wendet je-

weils mindestens 12 % der Gesamtinvestitionen für Maß-nahmen zum Schutze der Umwelt auf.

Seit Beginn beschäftigt sich die Werkleitung damit, Ver-fahren für die Abwasserreinigung zu studieren und einzu-führen. Die erste Lösung war einfach, aber nicht weniger wirkungsvoll: Das Abwasser wurde nacheinander in zwei Speicherbecken geleitet; ein zusätzliches drittes Becken diente als Reserve, wenn ein anderes für die Entfer-nung der Rückstände geleert werden mußte. Seit 1930 wurden die in einer ersten Phase vorgereinigten Industrieabwässer mit dem städtischen Abwasser gemischt und nach Durch-laufen eines 60 000 m³ fassenden Teiches in die Rhone geleitet. Diese Anlage leistete während langer Zeit die von ihr erwarteten Dienste, wie z. B. die Sedimentation der Feststoffe.

Um das Jahr 1946 verlangte die Entwicklung des Werks eine zusätzliche technische Lösung. Es wurde eine Klär-einrichtung gebaut, die damals als ein Vorläufer in der Schweiz galt und lange Jahre das Interesse von lokalen Behörden sowie schweizerischen und ausländischen Fach-leuten erregte. Nach weiteren zwanzig Jahren mußte bereits die Realisierung der nun eingeweihten neuen und moder-nen Kläranlage ins Auge gefaßt werden, wobei sich die Zusammenarbeit mit der Gemeinde Monthey in der Projek-tierung der Gemeinschaftsanlage als sehr nützlich erwie-sen hat. Nach Verhandlungen zwischen Stadt und Werk wurde ein Bau- und Betriebsvertrag unterzeichnet. Die Baukosten der Anlage, die anfänglich auf 18 Millionen Franken geschätzt worden sind, belaufen sich, wenn man den Indexverlauf berücksichtigt, auf die erwähnten 21 Mil-lionen Franken.

Heute werden die Abwässer jedes Fabrikationslokals so-weit als möglich vorbehandelt und anschließend der neuen chemisch-mechanisch-biologischen Abwasserreinigungs-anlage zugeleitet. Zusätzlich zu dieser Anlage verfügt das Werk über eine neue Verbrennungsstation, in der der ab-gepreßte Belebtschlamm verbrannt wird.

Soweit die Ausführungen Direktor Gutknechts.

Nach den Dankesworten des Gemeindevertreters von Monthey wies Dr. Hans Gysin, Leiter der Zentralstelle der CIBA-GEIGY für Umweltschutz, auf die Anstrengungen und die Investitionen des Unternehmens hin. Die Investitionen für Anlagen des Umweltschutzes für die nächsten fünf Jahre sind allein in der Schweiz auf 200 Millionen Franken veranschlagt. Im ganzen Konzern sind 330 Millionen Franken, das sind 15 Prozent der gesamten Investitionen, vorgesehen. Hinzu kommen die großen Ausgaben für den Betrieb und die Überwachung all dieser Anlagen. Die Verantwortung für unsere Umwelt muß aber schließlich bei jedem von uns geweckt und wachgehalten werden, sie muß Maßstab unserer täglichen Arbeit und stetiger Ansporn sein.

Emile Lavanchy, Leiter der BWL-Stelle (Boden-, Wasser-, Lufthygiene) des Werkes Monthey, erläuterte den Betrieb der neuen Abwasserreinigungsanlage. Die Anlage ist für 8000 m³ pro Tag Sanitärabwasser der Stadt Monthey und 22 000 m³ pro Tag Industrieabwässer des CIBA-GEIGY-Werks, wie einleitend erwähnt, angelegt. Sie ist für das Belebtschlammverfahren konzipiert, wobei die Schmutzstoffe von Bakterien assimiliert werden. Die Abwässer aus der Gemeinde und dem Werk werden getrennt vorbehandelt und erst am Einfluß zum Belüftungsbecken vermischt. Durch Oberflächenbelüftung führt man dem Wasser den von den Bakterien benötigten Sauerstoff zu. Wenn die Bakterien tot sind, bilden sie einen Schlamm, der im Nachklärbecken vom gereinigten Wasser getrennt wird. Der

Schlamm wird konzentriert und in einem Ofen verbrannt. Es bleibt dann nur noch unschädliche mineralische Asche zurück, die in einer kontrollierten Deponie abgelagert wird.



Abb. 5. Teil des Belüftungsbeckens

In der neuen Anlage werden 92 bis 94 Prozent der Verschmutzung eliminiert. Im biologischen Prozeß werden dabei nicht alle im Wasser gelösten Substanzen abgebaut. Für diese Substanzen müssen in den nächsten Jahren zusätzliche Reinigungsverfahren entwickelt werden.

«Gewässer, Eutrophierung und Phosphate»¹

Völlig zu Recht wird in der Tagespresse und im Fernsehen, von Journalisten, Politikern, Fachleuten und Laien immer wieder die Umweltverschmutzung angeprangert. Wenn dabei die Sprache auf die Verunreinigung der Gewässer kommt, so werden oft als Ursache Phosphorverbindungen und dabei unter anderem wieder die «Waschmittelfosphate» genannt. Bei näherer Betrachtung zeigt sich allerdings, daß der Angriff gegen Phosphate in Waschmitteln ein Beispiel für die Einreihung eines völlig anders gelagerten Problems unter ein aktuelles und zweifellos wichtiges Thema ist.

Aber wer möchte schon widersprechen, wenn, wie es in der letzten Zeit verschiedentlich geschehen ist, die Entfernung von Phosphaten aus Waschmitteln zu Sauberhaltung der Umwelt gefordert wird? Und wer kann oder will sich die Zeit nehmen, die Veränderung der Gewässer wirklich im einzelnen zu betrachten, um sich sein eigenes Urteil zu bilden? Wer zuverlässige Schlüsse ziehen will, muß sich dieser Mühe jedoch unterziehen, und deshalb wird in dem folgenden Beitrag untersucht, ob die in Waschmitteln enthaltenen Phosphate in einem Atemzug mit Produkten genannt werden können, die unsere Umwelt, Luft, Land oder Wasser, verschmutzen, und ob ihre Entfernung aus Waschmitteln eine Verbesserung im Zustand der Gewässer bewirken könnte.

Anreicherung von Nährstoffen

Zunächst einmal stellt sich beim Studium von Fachveröffentlichungen sogleich heraus, daß Phosphorverbindungen

gar nicht im Zusammenhang mit einer direkten Verschmutzung der Gewässer, sondern mit der sogenannten «Eutrophierung», besonders von stehenden Oberflächengewässern, wie Seen und Talsperren, erwähnt werden. Unter Eutrophierung versteht man die Anreicherung von Nährstoffen in Gewässern und das sich daraus ergebende verstärkte Wachstum von Algen und anderen Wasserpflanzen. Eine derartige Überdüngung stellt sich auch ohne Einflüsse der Zivilisation als Folge natürlicher Prozesse, normalerweise über lange Zeiträume, von selbst ein. Aus Bächen und Flüssen, Abläufen von den Uferregionen, Regen und kohlenstoffhaltiger Luft gelangen Nährstoffe für Pflanzen in die Seen, die teilweise dort verbleiben und über den Stoffwechsel und den biologischen Abbau von Organismen in einen Kreislauf eintreten. Dabei geht der See von einem «oligotrophen», d. h. wenig gedüngten, in den «eutrophen» Zustand über. Massive Entfaltungen von Algen, sogenannte Algenblüten oder Wasserblüten, hat es deshalb auch in früheren Zeiten gegeben, wenn die durch die Ansammlung von Nährstoffen begünstigte Algenvermehrung den Verbrauch von Algen durch die von ihnen existierenden kleinen tierischen Lebewesen überschritt, und es gibt darüber historische Belege, wie z. B. über das erste massenhafte Auftreten der sogenannten «Burgunderblutalge» im Murtensee in der Schweiz im Jahre 1825 und im Zürichsee im Jahre 1898.

Beschleunigter Prozeß

Der Einfluß des Menschen hat an vielen Stellen unserer Erde diesen Prozeß besonders in den letzten Jahrzehnten beschleunigt. Abflüsse aus ländlichen Gegenden und Haushalts- und Industrieabwässer enthalten oft große Mengen an Nährstoffen. Ein Beispiel dafür sind die großen Seen in

¹ Die Ausführungen entstammen der Publikation «Phosphate und Umwelt 1/72, Informationen» des Verbandes der Chemischen Industrie e. V., Arbeitskreis Phosphorsäure Salze, D-6 Frankfurt/Main, Karlstraße 21.

Nordamerika, besonders der Lake Erie. Dort treten zu bestimmten Zeiten die für eutrophe Seen typischen Blaualgen in Massen auf. Die absterbenden Algenzellen sinken zu Boden und führen bei ihrem biologischen Abbau durch die Einwirkung von Bakterien zu einer erhöhten Sauerstoffzehrung, so daß die Abnahme des Sauerstoffgehaltes in tieferen Wasserschichten eine der typischen Folgen der Eutrophierung ist. Am Boden derartiger Seen kann es zu chemischen Umsetzungen ohne Beteiligung von Sauerstoff, sogenannten anaeroben Prozessen, kommen. Auch in den Uferregionen können sich absterbende Algen ansammeln. Diese Erscheinungen haben eine Reihe weiterer Konsequenzen. So wird zum Beispiel das Fischleben beeinflusst, da Laich infolge von Sauerstoffmangel absterben kann und bestimmte Edelfische nicht mehr den für sie notwendigen Sauerstoffgehalt finden. Die Nutzung derartiger Gewässer für Trinkwasserzwecke wird infrage gestellt, und ihr Wert als Erholungsgebiete wird beeinträchtigt.

Ähnliche Beobachtungen wurden in Schweden zum Beispiel am Mälarsee und in der Schweiz am Zürichsee und am Greifensee gemacht. Im deutschen Grenzgebiet befindet sich der Bodensee auf dem Wege in einen eutrophen Zustand. Bei Algenblüten werden dort heute Dichten von 10 000 Zellen und darüber pro Kubikzentimeter beobachtet, zum Beispiel von Kieselalgen. In zahlreichen Seen des Alpenrandes und der Voralpen sind die Felchenarten zugunsten weniger edler und sauerstoffbedürftiger Fischarten, wie Barsche und Weißfische, zurückgegangen.

Vielzahl von Nährstoffen

Die unerwünschte Beschleunigung der Eutrophierung von Gewässern durch zivilisatorische Einflüsse führt zu der Frage, welche Nährstoffe dabei von Bedeutung sind. Für das Wachstum beziehungsweise die Vermehrung von Algen werden, wie für andere grüne Pflanzen, bis zu 20 chemische Elemente benötigt: Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Phosphor, Schwefel, Kalium, Magnesium, Calcium, Natrium, Eisen, Mangan, Kupfer, Zink, Molybdän, Vanadium, Bor, Chlor, Cobalt und Silicium. Die Trockensubstanz von einigen in eutrophen Seen, zum Beispiel in Nordamerika, vorkommenden Blau- und Grünalgen setzt sich in erster Linie aus Kohlenstoff, gefolgt von Stickstoff und in geringerem Maße aus Phosphor, Kalium, Schwefel, Calcium, Eisen und den übrigen Elementen zusammen.

Diese Angaben geben jedoch noch keine Antwort auf die Frage, welcher Nährstoff in jedem einzelnen Fall begrenzend auf die Algenvermehrung als sogenannter «Minimumfaktor» wirkt, zumal Algen beispielsweise Phosphor sehr stark speichern können und andererseits zum Beispiel Blaualgen Luftstickstoff in organisch-chemischer Bindung zu fixieren vermögen. Von Fachleuten wird im wesentlichen nun entweder das Vorkommen von Kohlenstoff, von Phosphor, von Stickstoff oder von Eisen als wachstumsbegrenzend angesehen. Die Einschränkung des Angebotes des für das Algenwachstum in ungenügender Menge vorliegenden Elementes sollte zu einer Verlangsamung der Eutrophierungserscheinungen führen. Da die Nährstoffgehalte in verschiedenen Seen jedoch verschieden sind und der Bedarf der einzelnen Algenarten ebenfalls, wird als allgemeine Maßnahme nur die Beschränkung der Zufuhr mehrerer wichtiger Elemente zu einer Verbesserung der Verhältnisse führen können.

Es ist also richtig, daß Phosphorverbindungen eine Düngewirkung für Wasserpflanzen haben, ebenso wie für Landpflanzen. Aber ebenso wie für Landpflanzen entfaltet der Phosphor seine Düngewirkung auch in den Gewässern nur in Kombination mit anderen für das Wachstum wichtigen Elementen.

Herkunft des Phosphors

Die nächste sich daran anschließende Frage ist, woher die Phosphorverbindungen stammen, die den Gewässern zugeführt werden. Für ein Land von der Zivilisationsstufe der Bundesrepublik Deutschland kann man überschlägig annehmen, daß etwa ein Drittel des Phosphors aus Abflüssen von ländlichen Gegenden kommt und zwei Drittel aus Haushalts- und Industrieabwässern. In der letzten Gruppe machen allen Schätzungen zufolge die Phosphate in Wasch- und Reinigungsmitteln maximal 50 Prozent aus, so daß sie insgesamt ein Drittel der Gesamtzufuhr nicht übersteigen. Die andere Hälfte des Phosphors in Abwässern stammt hauptsächlich aus menschlichen Ausscheidungen. Der zuerst genannte Anteil des aus ländlichen Regionen stammenden Phosphors ist naturgemäß am schwersten zu bestimmen und zu erfassen; es handelt sich dabei vor allem um Auswaschungen und Abspülungen von landwirtschaftlich genutzten, aber auch von nicht genutzten Flächen und um Über- und Abläufe aus Dungvorräten und Viehhaltungen. Man spricht dabei von «diffusen» Quellen. Besonders bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang das Ergebnis einer von der OECD geförderten Untersuchung, wonach in der Bundesrepublik Deutschland durch Tiere achtmal soviel Phosphor ausgeschieden wird wie von der Bevölkerung.

Diese pauschale, statistische Betrachtungsweise sagt aber noch nicht genug über den Anteil der einzelnen Gruppen bei bestimmten, von der Eutrophierung besonders betroffenen Gewässern aus. Gerade diese Gewässer liegen nämlich oft abseits von stark bevölkerten Gebieten, so daß die diffusen Quellen mehr als ein Drittel beitragen können. Untersuchungen am Haltener Stausee und an der Wahnachtalsperre haben gezeigt, daß dort tatsächlich über die Hälfte des Phosphors aus ländlichen Quellen kommt und sich für Phosphate aus Waschmitteln letzten Endes nur ein Anteil von höchstens einem Fünftel ergibt.

Ist es also bereits eine irreführende Vereinfachung, nur den Phosphor bzw. seine Verbindungen für das übersteigerte Wachstum von Algen verantwortlich zu machen, so ist es völlig unberechtigt, ausgerechnet dem geringen Anteil der Waschmittelphosphate eine besondere oder gar ausschlaggebende Wirkung zuzuschreiben.

Wirksame Abhilfe

Was aber kann wirklich zur Bekämpfung der Eutrophierungserscheinungen getan werden? Zunächst einmal muß die Zufuhr von sauerstoffzehrendem Material, also organischer Materie, zu den Gewässern noch weiter als bisher eingeschränkt werden. Das bedeutet eine ausreichende Klärung aller erfaßbaren Abwässer, z. B. durch eine mechanische und eine biologische Stufe. In einer gut arbeitenden biologischen Stufe wird die organische Substanz durch die Wirkung von Bakterien unter dem Einfluß von Luftsauerstoff zu ca. 90 Prozent abgebaut, wobei auch Anteile des Phosphors und des Stickstoffs verbraucht werden, die die Bakterien für den Aufbau ihrer Zellsubstanz benötigen. Leider werden in der Bundesrepublik zur Zeit nur ca. 30 Prozent der Haushaltsabwässer biologisch gereinigt, aber es bestehen Pläne, diesen Prozentsatz erheblich zu erhöhen und bis 1985 90 Prozent der Einwohner an biologische Kläranlagen anzuschließen.

Darüber hinaus ist in Verbindung damit zum Beispiel im Auslauf einer Kläranlage eine Ausfällung der Phosphorverbindungen mit Kalk, Eisen- oder Aluminiumsalzen zweckmäßig, wobei 90 Prozent aller in Haushaltsabwässern enthaltenen Phosphorverbindungen entfernt werden können. Dieser Weg wird in Schweden und in der Schweiz konsequent beschritten. Während in der Schweiz ca. 20 kommu-

nale Kläranlagen mit Phosphatfällung in Betrieb sind, vor allem im Kanton Zürich, sind es in Schweden bereits ca. 100, und mehrere hundert befinden sich im Bau oder in Vorbereitung.

In Westdeutschland gibt es derartige Anlagen in Prien, Moosburg und Radolfzell. Es hat sich gezeigt, daß diese Maßnahme die Abwasserreinigung nicht sehr verteuert. Außerdem stimmen die Fachleute darin überein, daß die «chemische Reinigungsstufe» wegen der Phosphorverbindungen aus menschlichen Ausscheidungen auf jeden Fall notwendig ist, also auch dann, wenn die Waschmittel überhaupt keine Phosphate enthalten würden. Wesentlich ist dabei auch, daß durch eine chemische Fällung nicht nur Phosphorverbindungen entfernt werden, sondern auch restliche organische Produkte, Schwermetalle, Parasiten und Wurmeier, d. h. es wird eine allgemeine Verbesserung der Qualität des aus der Reinigungsanlage ablaufenden Wassers bewirkt.

So sinnvoll solche Vorhaben sind, so werden sie jedoch allein wegen der obigen Ausführungen nicht zu einer befriedigenden Sanierung der Gewässer führen. Es wird vielmehr notwendig sein, auch die Dünge- und Viehhaltungsgewohnheiten genau zu betrachten und nach Möglichkeit zu beeinflussen, um die Phosphor- und Stickstoffzufuhr von dieser Seite zu drosseln. Darüber hinaus gibt es eine Reihe von anderen Vorschlägen zur Bekämpfung der Eutrophierung, z. B. das Sammeln und die Ableitung aller Zuläufe zu einem See in einer Ringkanalisation.

Eine besondere Aufmerksamkeit gilt in der letzten Zeit

auch der düngenden Wirkung von Schwermetallen, besonders von Eisen. In diesem Zusammenhang wird immer mehr darauf geachtet, daß die Abwässer keine sogenannten «Komplexbildner» enthalten, das sind in diesem Fall chemische Verbindungen, die Eisen in den löslichen Zustand überführen und es damit für die Algen als Nährstoff verfügbar machen können.

Phosphate: bekannt, bewährt, beherrschbar

Wie also sieht es wirklich aus? Phosphorverbindungen verschmutzen die Gewässer nicht. Phosphor ist ein Nährstoff für Pflanzen, aber er wirkt nur in Kombination mit anderen Elementen, vor allem Kohlenstoff, Stickstoff und Schwermetallen wie Eisen. Von den Phosphorverbindungen, die die Gewässer erreichen, stellen die Waschmittelposphate nur einen Teil dar. Die Eutrophierung kann nur durch die weitgehende Fernhaltung aller wichtigen Nährstoffe bekämpft werden. Phosphorverbindungen lassen sich durch bekannte und wirtschaftliche Methoden aus häuslichen Abwässern entfernen.

Schließlich sollte nicht vergessen werden: Die Phosphate zählen zu den am besten untersuchten und für Mensch und Tier unbedenklichsten Verbindungen, die wir überhaupt kennen. Seit Jahren werden Phosphate nicht nur in Waschmitteln, sondern auch in Lebensmitteln nach sorgfältigem Studium eingesetzt. In den Waschmitteln helfen sie, unsere Wäsche sauber und hygienisch zu erhalten, die Wäsche, mit der die Umwelt des Menschen beginnt.

Das neue Biozentrum in Basel

Ende Juni 1972 wurde in Basel das neue Biozentrum eingeweiht. Wir erinnern daran, daß die Herbsttagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Samstag, den 21. Oktober 1972, mit einer Vortragsreihe und einem Besuch diesem Zentrum gewidmet sein wird*. Anlässlich der Eröffnung äußerte sich das Rektorat der Universität Basel mit folgenden Ausführungen:

«Zwischen dem Frauenspital und dem Physikalischen Institut erhebt sich jetzt ein kraftvoll schön, klar gestalteter Bau auf einem Areal, das früher zur Strafanstalt gehört hat: das Biozentrum. Durch Zusammenarbeit zwischen den Behörden, Vertretern der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen und der Medizinischen Fakultät ist hier ein zur Universität gehöriges Institut geschaffen worden, das der Grundlagenforschung auf dem Gebiet der Biologie, der Ausbildung von Nachwuchskräften in diesem Bereiche und der Fortbildung von biologisch orientierten Akademikern dienen soll. Das Institut wird, so sind wir überzeugt, für Aufgaben öffentlicher Dienste, für die Forschung in den Universitätskliniken und für die Grundlagenfächer der Medizin von wesentlicher Bedeutung sein und dabei auch generelle wissenschaftliche Bedürfnisse berücksichtigen können.

In kollegialer Zusammenarbeit wirken besonders qualifizierte Forscher, von denen die meisten Forschungsgruppenleiter, die sich teils aus Basel, teils aus weiten Teilen der übrigen Welt rekrutieren, schon gewählt worden sind und ihre Funktion aufgenommen haben.

Das Biozentrum gliedert sich in Fachbereiche, die nach einer gemeinsamen Thematik arbeiten wollen; es gilt der biologischen Membran, die für das Leben der Zelle in kompliziertester Funktion von elementarer Bedeutung ist. Diese Fachbereiche sind Biochemie, biophysikalische Che-

mie, Mikrobiologie molekularbiologischer Richtung, und als wichtige Verbindungsdisziplinen zwischen exakten Naturwissenschaften und Medizin Pharmakologie und Zellbiologie.

Das Biozentrum wird von einem Kuratorium geleitet, das vom Regierungsrat unseres Kantons gewählt ist. Es setzt sich aus Vertretern der Behörden, der Universität und der Basler chemischen Industrie zusammen.

Neben der Forschung dient das Biozentrum auch der Lehre. Sie gilt der Weiterbildung fortgeschrittener Studierender, aber auch dem Biologieunterricht für die Medizinstudenten. Der Lehrplan soll im Einvernehmen mit den beiden zuständigen Fakultäten gestaltet werden.

Der imponierende Bau, gegliedert in ein zweistöckiges Sockelgeschoß und einen sechsstöckigen Labortrakt, ist von Architekt M. Burckhardt nach dreijähriger Bauzeit termingerecht vollendet worden.

Der Große Rat unseres Kantons hat bisher über sechzig Millionen Franken für den Bau, für die apparative Erstausrüstung und zur Deckung laufender Betriebskosten für 1971 und 1972 bewilligt. Der Bund hat aufgrund des Hochschulförderungsgesetzes eine Subvention von vierzig Prozent für die Investitionen beigesteuert.

Wir sind überzeugt, daß unser neues Biozentrum, ob nun als selbständige Fakultät oder als interdisziplinäres Institut, für die Universität von größtem Nutzen sein wird. Wir hoffen – und die Prognose scheint uns gut –, daß Basel in der biologischen Forschung durch ein Institut von hohem Rang weltweite Wirkungen haben wird.»

* Die Einladung zu dieser Tagung ergeht an unsere Mitglieder Mitte September.

De l'activité en 1971 du centre de recherche Battelle de Genève

En 1971, le Centre de Battelle à Genève a poursuivi ses activités sur la lancée des années précédentes. Néanmoins, parmi les programmes de recherche proposés par le Centre, ceux qui répondent aux objectifs à court et à moyen terme des industriels qui les financent ont été entrepris de préférence aux études à long terme; et cela dans une proportion plus grande que par le passé. En effet, à la suite d'un certain fléchissement des activités économiques européennes et mondiales enregistré au cours de l'année 1971, les chefs d'entreprise ont parfois hésité à entreprendre de grands programmes de recherche. Toutefois, la recherche à long terme continue à intéresser les mandants de Battelle dans la mesure où les idées proposées par le laboratoire semblent ouvrir des possibilités d'application originales et «saines» et où l'indépendance de celui-ci garantit l'objectivité de ses travaux. Les programmes d'activité à plus long terme, tant techniques et scientifiques que technico-économiques et socio-économiques, ont surtout été financés par des groupes d'entreprises et des organismes officiels.

Parmi les recherches qui ont été poursuivies au cours de l'année, plusieurs d'entre elles ont porté sur les problèmes de l'homme dans le cadre du développement de la technique.

C'est ainsi qu'en 1971 le Département d'économie appliquée a lancé dans le domaine de la socio-économie le projet d'un centre de simulation pour l'Espagne destiné à aider le gouvernement dans ses prises de décision relatives au plan économique et social. Une étude préliminaire a été entreprise en vue de mettre au point un laboratoire de simulation dénommé Dematel (Decision Making Testing Laboratory) qui aidera à préparer les décisions concernant les problèmes critiques du monde actuel. Les travaux sur l'éducation pour le développement ont été poursuivis et un indice social a été établi pour la France permettant d'évaluer l'état moral et physique de la société. Un projet d'étude technico-économique sur les perspectives pour 1980–1985 du développement de la médecine préventive des maladies cardio-vasculaires et des conséquences au niveau des produits, instruments et équipements a été mis au point. Cette étude, liée à deux objectifs prioritaires, la qualité de vie et le développement économique et social, touche de nombreuses disciplines dans lesquelles les quatre départements de Battelle-Genève sont actifs: l'alimentation, la chimie, les loisirs et le tourisme, la santé, l'électrochimie, l'électronique et l'instrumentation.

Dans le Département d'engineering, et notamment dans le secteur du «biomedical engineering», des résultats marquants ont permis à l'un de nos commettants de lancer avec succès sur le marché des instruments automatiques pour l'analyse d'un grand nombre de composés du sang ou d'autres liquides à partir d'échantillons de l'ordre du microlitre. Les premiers travaux utilisant des techniques

d'électrolyse ont été entrepris afin de concevoir un dispositif d'épuration du rein artificiel suffisamment petit et efficace pour être utilisé à domicile. D'autres travaux ont porté sur la pulvérisation de gouttelettes de dimensions contrôlées pour le traitement médical par voie respiratoire au moyen d'aérosols. Dans d'autres domaines, des études sur la combustion et sur l'amortissement du bruit ont été lancées en vue d'améliorer la qualité de vie en général, tout en permettant d'obtenir un meilleur rendement des équipements. Les activités traditionnelles du département entreprises en étroite collaboration avec les autres départements de Battelle-Genève se sont poursuivies et développées dans le domaine des machines textiles, des équipements de transformation des plastiques, du transport, du génie et de la métallurgie chimique, de la conservation et du stockage d'énergie, du contrôle de procédés, et des analyses de systèmes et de modèles mathématiques.

Le Département de chimie et biologie a entrepris dans le domaine de la pollution une étude sur les polymères biodégradables; cette étude constitue un exemple de recherche de groupe financée conjointement par plusieurs mandants. D'autres travaux directement liés au problème de la santé ont également été commencés ou poursuivis en collaboration avec les autres départements: ils concernent aussi bien le métabolisme de produits marqués que les méthodes d'analyses biochimiques ou celles des reconnaissances de forme ainsi que la recherche d'aliments mieux équilibrés pour l'homme et pour l'animal. Une étude sur l'analyse prévisionnelle technique des membranes a été lancée et des travaux sur des systèmes d'impression non mécaniques, entrepris en 1970, ont été poursuivis.

Dans le Département de physique et métallurgie, le développement de verres céramiques ouvre de nombreuses possibilités d'application: ces matériaux qui résistent à la corrosion et à la haute température et possèdent de surcroît des propriétés mécaniques et électriques intéressantes, pourront notamment être utilisés dans les prothèses médicales. Les recherches en électro-optique entreprises il y a quelques années grâce à la mise au point des boracites ont été poursuivies en 1971; la mise en évidence de propriétés ferro-électriques et ferromagnétiques de ces matériaux ouvre de nouvelles voies d'application concrètes dans les domaines des télécommunications et de l'informatique. De même, des travaux en luminescence électrochimique et sur les cristaux liquides devraient conduire à des applications dans le secteur de l'affichage sur petit et grand écran et sur des cadrans d'instruments. De nouveaux alliages et composites ont également été mis au point pour diverses applications bien spécifiques: c'est le cas d'un matériau à base de métal cellulaire utilisé pour amortir les vibrations mécaniques, réduire le bruit des machines et dissiper l'énergie de choc en vue d'améliorer la sécurité routière.

Wirtschaft

Zwei bedeutende Ansprachen an der SGCI-Generalversammlung:

Die multinationalen Gesellschaften
Welthandelsprobleme des laufenden Jahrzehnts

Die 92. Generalversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie war gekennzeichnet durch eine Rekord-Teilnehmerzahl. Sie fand Ende Juni in Anwesenheit vieler bedeutender Gäste in Lausanne-Ouchy statt.

Die geschäftlichen Verhandlungen waren durch zwei gewichtige Referate eingerahmt. Zuerst wandte sich Dr. Yves Dunant, Präsident der SGCI, mit der traditionellen Adresse an die Versammlung.

Dr. Yves Dunant

stellte die positiven Aspekte multinationaler Gesellschaften dar und betonte, daß derartige Unternehmen im Ge-

gensatz zu häufig geäußerten Ansichten ein Element der Stabilität seien. «Da sich ihre Tätigkeit auf mehrere Länder erstreckt, können sie Risiken eingehen, die von nationalen Gesellschaften, welche auf einem einzigen Markt tätig sind, meist gemieden werden.» Dank der weltweiten Risikoverteilung könnten Verluste in einem Land durch Gewinne in einem andern ausgeglichen werden.

Es sei falsch, das Urteil über die Bedeutung ausländischer Direktinvestitionen allein auf die Zahlungsbilanz abzustützen, meinte Dunant. Indirekt hätten diese Investitionen einen günstigen Einfluß auf die Handelsbilanz, da sie zu einer Senkung der Fertigwarenimporte führten. Überdies sorgten die Entwicklungsländer selber dafür, daß die Exportmöglichkeiten von einem Entwicklungsland zum andern erheblich eingeschränkt seien, indem sie lokale Fabrikationen verlangten und die Einfuhr von Fertigprodukten untersagten.

In der Schweiz seien kürzlich Stimmen laut geworden, man solle die multinationalen Unternehmen daran hindern, sich wirtschaftlichen Zusammenschlüssen zwischen Entwicklungsländern entgegenzustellen. Dazu bemerkte der Redner: «Solche Äußerungen sind recht erstaunlich, wenn man bedenkt, daß unsere Unternehmen weit lieber ein einziges Produktionszentrum errichten und von dort aus in mehrere Länder liefern würden, als sich von jeder einzelnen Regierung zu recht unwirtschaftlichen Produktionen nötigen zu lassen.» Im übrigen seien die in den Ländern der Dritten Welt erzielten Gewinne beträchtlich unter denjenigen, die in den Industrieländern erzielt werden.

Unter Hinweis auf Tendenzen der Internationalisierung sozialer Konflikte erklärte Dunant: «Man muß sich dabei wirklich fragen, ob ein solches Vorgehen im Interesse unserer Mitarbeiter wäre. In der Dritten Welt kann ein Konflikt aus rein lokalen Gründen entstehen, die keinerlei Beziehungen zu den Arbeitsbedingungen an anderen Orten haben.»

Das multinationale Unternehmen werde auch weiterhin Produkte und Dienstleistungen liefern, um die Bedürfnisse des Individuums und der Gemeinschaft zu befriedigen, «aber es wird gleichzeitig den neuen Erkenntnissen Rechnung tragen, die man in den letzten Jahren über die mög-

lichen Auswirkungen der Industrialisierung auf dieses Individuum gewonnen hat.»

Nach Erledigung verschiedener Traktanden, in deren Verlaufe die Herren M. van Baerle (Münchenstein), R. Perren (Basel) und Otto Niederhauser (Basel) in den Vorstand gewählt wurden, wurde das Wort

alt Bundesrat Dr. h. c. Hans Schaffner

gegeben. Er sprach über das Thema «Welthandelsprobleme des laufenden Jahrzehnts».

In meisterhafter Anschaulichkeit bot der Referent zunächst einen Rückblick auf die tragenden Kräfte des weltwirtschaftlichen Aufbauwerkes im letzten Vierteljahrhundert aus einer Welt von Trümmern und Asche. Angesichts der gegenwärtigen Bedrohung dieses Werkes von vielen Seiten liege die allererste Aufgabe, die zur Aufrechterhaltung des Welthandels im laufenden Jahrzehnt gelöst werden müsse, in der Wiederherstellung eines auf Rechtsbeziehungen beruhenden, verlässlichen Weltwährungssystems. Das zweite große Problem der Welthandelspolitik unseres Dezenniums sei die Aussöhnung des Gegensatzes zwischen den sich mächtig herausbildenden Regionalismen und den Handelsbeziehungen auf weltweiter Ebene. Als weitere Problemkreise stünden in den vordern Rängen welthandelspolitischer Anliegen der siebziger Jahre die Beziehungen zu den Entwicklungsländern und zu den Staatshandelsländern, die Behebung des fatalen Raubbaues an der Natur sowie die Erhaltung des erreichten Liberalisierungsgrades im handelspolitischen Bereich und die Erzielung neuer Fortschritte auf diesem Gebiete nach den Gesetzen der Arbeitsteilung und der komparativen Kosten. Aus der Erkenntnis «Wo aber Gefahr ist, wächst das Rettende auch» gab Bundesrat Schaffner abschließend seiner Zuversicht Ausdruck, daß unsere Außenhandelspolitik sich auch in neuen Kategorien, in neuen Formen und mit neuen Mitteln durchzusetzen verstehen wird, so wie sie sich bisher in allen Übergängen vom Bilateralismus zum Multilateralismus, von der Devisenbewirtschaftung zur freien Konvertibilität, vom einfachen Zollvertrag zu den Freihandelszonen und regionalen Integrationsabkommen durchzusetzen verstanden hat.

Infochemie

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Gaswascher für die Abluftreinigung

Der EH-Venturi-Gaswascher dient zum Auswaschen von Verunreinigungen – Dämpfe oder Staub – aus einem Gasstrom mittels entsprechender Waschflüssigkeit. Der Leistungsbereich der 10 Typen erstreckt sich für Gasdurchsätze von 500 bis 70 000 m³/h.

Die Gaswascher bestehen aus drei Hauptelementen, einem Waschflüssigkeitsbehälter, einem oder mehreren Venturi-Rohren und einem Tropfenabscheider. Alle Teile werden aus Polypropylen gefertigt. Spezialausführungen in Edelstahl oder Stahl gummiert sind möglich. Als Energiequellen dienen ein Ventilator für die Erzeugung des Unterdruckes und eine Pumpe für das Umpumpen und Einsprühen der Waschflüssigkeit.

Der hohe Auswaschgrad im Gaswascher wird erreicht, weil die Abluft mit sehr hoher Geschwindigkeit durch die Kehle des Venturi strömt und dort mit der eingesprühten Waschflüssigkeit in Kontakt gebracht wird. Durch den Zusammenprall von Waschflüssigkeit und Abluft entsteht ein sehr feines Tropfenspektrum mit einer großen Kontaktfläche.

Je nach Problemstellung kann eine Steigerung des Wascheffektes durch die Änderung des Verhältnisses von Waschflüssigkeitsmenge zu Abgasmenge erreicht werden.

Der nachgeschaltete Tropfenabscheider verhindert den Auswurf von noch im gereinigten Gasstrom befindlichen Tropfen.

Ernst Huber AG, 5200 Windisch

Schutz gegen Korrosion bei hohen Temperaturen

Wo es auf industriellen Schutz gegen Korrosion, auch bei hohen Temperaturen bis zu 400 °C, ankommt, sind Zinkstaubfarben mit Dynasil® als Binder anderen Systemen überlegen. Es handelt sich um ein Hydrolysat aus Äthylsilicat. Zinkstaubfarben auf dieser Basis sind speziell für industrielle Verarbeitung geeignet, lassen sich überschweißen, sind spritz- und streichfähig. Sie können als Alleinanstrich oder Grundierung verwendet werden. Haupteinsatzgebiete sind Schiffbau, Industrieanlagenbau, Kraftwerksbau, Brückenbau, große Stahlkonstruktionen, Bauelemente in Großserie.

Die Schutzwirkung von zinkstaubreichen Beschichtungen – mit mindestens etwa 90 % Zink im Trockenfilm – beruht insbesondere auf dem kathodischen Korrosionsschutz: Berühren sich Eisen und Zink, so bilden sich in Gegenwart von etwas Feuchtigkeit Lokalelemente aus, in denen Elektronen vom Zink zum Eisen fließen. Das zur Anode gewordene Zink wandelt sich in Korrosionsprodukte um, während das Eisen als Kathode nicht angegriffen wird. Hoher Zinkstaubgehalt und metallisch blanker Untergrund sind Voraussetzungen für die notwendige Leitfähigkeit.

Aus Dynasil H 400 und H 450 hergestellte Zinkstaubfarben werden für Luft- und Airless-Verspritzen sowie Pinsel- und Rollenauftrag zum Schutz von Eisen und Stahl gegen Korrosion genutzt.

Scheller AG, Zürich, Postfach, 8021 Zürich

Rasterelektronenmikroskop in Europa gebaut

Für die Herstellung und den Vertrieb von Rasterelektronenmikroskopen in Europa und anderen Teilen der Welt haben die Ernst Leitz GmbH in Wetzlar und Advanced Metals Research, Inc., in Burlington/Mass. (USA) ein Abkommen geschlossen.

Die beiden Unternehmen werden zusammenarbeiten in der Konstruktion, der Entwicklung, der Fabrikation und dem Vertrieb von Rasterelektronenmikroskopen und verwandten elektronenoptischen Geräten. Die Fabrikation der Geräte wird durch die Leitz-Werke in Wetzlar erfolgen. Für den Vertrieb wird eine selbständige gemeinsame Gesellschaft gegründet.

Die Ernst Leitz GmbH in Wetzlar ist einer der ältesten und größten Hersteller von lichtoptischen Mikroskopen. Ihr Fertigungsprogramm umfaßt außerdem physikalisch-optische Untersuchungsgeräte, technische Feinmeßinstrumente mit den zugehörigen elektronischen Bausteinen sowie das bekannte Leica-System. In Zusammenarbeit mit der Firma Advanced Metals Research, Inc., einem der führenden-amerikanischen Hersteller von Elektronenoptik, wird das Produktionsprogramm der Leitz-Werke nun auch auf dieses Gebiet ausgedehnt.

Das erste Gerät ist das AMR 1000, ein Rasterelektronenmikroskop mit einer 20fachen bis 100 000fachen Vergrößerung und einer Auflösung von 150 Ångström. Es wurde zum erstenmal auf dem Symposium für Rasterelektronenmikroskopie in Chicago Ende April 1972 vorgestellt.

W. Koch, Optik AG, Kreuzstraße 60, 8032 Zürich

Das «Kontron»-Unternehmen

Anfangs Juli wurde an der Bernerstraße-Süd, unmittelbar an der Autobahn N1 und der Europabrücke, das Verwaltungsgebäude «Kontron-Haus» bezogen. Es wurde auf einem Grundstück von rund 4000 m² Grundfläche erstellt und entstand als erstes Gebäude auf einem Gebiet der Stadt Zürich, das in Zukunft ein neues Ballungszentrum von Gewerbe und Verwaltung wird.

Der Sichtbeton-Großbau ergibt mit seiner ausgeprägten Fassadendurchbildung einen starken Akzent. Das Projekt ist aus dem nach der Bauordnung der Stadt Zürich zulässigen Kubikmeterumbautenraum entwickelt. Es besteht aus zwei Kellergeschossen, einem Eingangsgeschoß, sieben Vollgeschossen und dem zurückgesetzten Dachgeschoß. Die Bruttogeschoßfläche über dem Boden beträgt ca. 12 155 m²; diejenige unter dem Boden ca. 4921 m²; Gesamtvolumen 60 727 m³, was das Kontron-Haus zu einem der größten Bürobaukomplexe der Stadt Zürich macht.

In den 7 Normalgeschossen sind Arbeitsräume, wie Büros und Gewerberäume, sowie ein 100 Personen fassendes, nach modernsten Grundsätzen eingerichtetes Audito-

rium zu Schulungs- und Vortragszwecken inklusive Foyer und Garderobe untergebracht. Im Dachgeschoß befindet sich das vor 2 Wochen eröffnete Restaurant *Ciel d'Or* mit Dachgarten, ferner Abwartwohnung, Heizung und Klimaräume. Im 1. Kellergeschoß befinden sich nebst technischen Räumen (Transformatorstation, Elektro- und Sanitärzentrale, Notstromdiesel) weitere Abstellplätze für 94 Autos, welche über eine Zufahrtsrampe im Hof erreicht werden. Im 2. Untergeschoß sind die Archiv-, Lager- und Luftschutzräume angeordnet.



Die Ende 1959 von Branco Weiß gegründete bestbekannte Firma für den Verkauf, die technische Beratung und den Service an wissenschaftlichen Meßgeräten und Systemen für Anwendung in der Chemie, Physik, Biochemie, der klinischen Chemie und der Medizin hat einen bemerkenswerten Aufschwung genommen. Auf dem Gebiete der Elektronik, Analytik und der Medizin vertritt sie eine bedeutende Zahl kompetentester Produzenten, vornehmlich aus den Vereinigten Staaten.

Für spezielle Aufgaben werden bei der Kontron eigene Lösungen gesucht und gefunden, woraus sich in den letzten Jahren eine eigene Produktion, wie z. B. für Laborschreiber, entwickelt hat. Diese Produkte werden von der Kontron in der ganzen Welt verkauft.

Es besteht eine Kontron-Firmengruppe von ähnlicher Größe und gleichen Zielen in Deutschland mit Sitz in München und Niederlassungen in Frankfurt und Hamburg. Eine heute noch kleine Firma arbeitet in Wien.

Ionenaustauscher im Galvanisierbetrieb im Zeichen des Umweltschutzes

Eine zentrale, geschlossene Abwasseraufbereitungsanlage unter Verwendung der Bayer-Ionenaustauscher [®]Lewatit ist jetzt bei der schwedischen Fahrradfabrik Monark-Crescent errichtet worden. Sie löst das Problem giftiger und damit umweltschädlicher Abwässer, die in den verschiedenen Betrieben für galvanische Oberflächenbehandlung anfallen, in einer technisch wie wirtschaftlich außerordentlich rationellen Weise.

Seit etwa 40 Jahren sind an mehreren Stellen der Fabrik Galvanisierungsanlagen in Betrieb, und es war bisher schon aus räumlichen Gründen nicht möglich, konventionelle Entgiftungseinheiten mit Neutralisation und Abscheidung der Schwermetalle einzurichten. Die neue, mit Bayer-Ionenaustauschern betriebene Abwasseraufbereitungsanlage von Monark entspricht nun voll den hohen Forderungen der Behörden an den industriellen Umweltschutz.

Die Anlage besteht aus verschiedenen Ionenaustauschbehältern. Als Kationenaustauscher wird der stark saure Typ Lewatit SP 120 eingesetzt, als Anionenaustauscher der schwach basische Typ Lewatit MP 62. Das geschlossene System der neuen Anlage vermeidet Kontakt mit der Umwelt. Chromhaltiges Spülwasser erreicht nicht mehr den Abfluß.

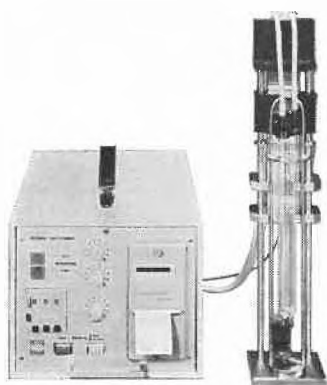
B

Aktiengesellschaft vorm. Emil Vogel, Arterstraße 24, CH-8032 Zürich

«Viscotimer»

automatische Bestimmung der absoluten und relativen Viskositäten

Die bisherige manuelle, mit subjektiven Meßfehlern behaftete Methode der Viskositätsbestimmung (Zeitmessung mit Stoppuhr, ständiges Beobachten von Meniskus und Meßmarken, Hochsaugen der Flüssigkeit zwecks Wiederholung der Messung) kann durch den neuen «Viscotimer» ersetzt werden.



Schema des automatisch arbeitenden Meßgerätes «Viscotimer»
Louis Schleiffer AG, Feldbach

Der «Viscotimer» führt die vorgegebene Anzahl der Messungen selbsttätig aus. Während des Meßvorganges sind weder Aufsicht noch Wartung notwendig. Der Bedienungsaufwand beschränkt sich auf das Füllen der Viscosimeter und das Einsetzen in das Meßstativ. Eine einzige Bedienungsperson ist imstande, Viskositätsmessungen mit bis zu acht Ubbelohde-Viscosimetern gleichzeitig durchzuführen. Mit der Ergänzung eines weiteren Bausteines kann dank einer automatischen Umschalteneinheit die Kapazität verdoppelt werden.

Die Auslaufzeiten werden mit einer Genauigkeit von 0,1 sec registriert. Der Streifen mit den ausgedruckten Meßwerten wird dem Untersuchungsprotokoll beigelegt und dient als Beleg für die Messungen. Da die Auslaufzeiten schon während der Temperierung gemessen und ausgedruckt werden, ist der erfolgte Temperaturangleich exakt erkennbar. Unnötige Wartezeiten entfallen. Zusatzgeräte wie Temperatur-Programmgeber und Prozeßrechner können mit dem Viscotimer kombiniert werden. Die komplette Meßeinrichtung besteht aus dem Ubbelohde-Viscosimeter mit dem Schutzgestell, dem Viscotimer-Stativ und dem Registriergerät mit Meßelektronik, Vorwahlzähler und Meßwertdrucker. Im Kopf des Stativs, der außerhalb der Temperierflüssigkeit liegt, befinden sich Lichtsender und Lichtempfänger. Das Licht wird vom Sender über Lichtleitfasern zu den beiden Meßebenen oberhalb der Viscosimeter-Kapillare geleitet und gelangt nach Durchdringen des Glasteiles zu den beiden Phototransistoren.

Notizen

Blick in die Zukunft der Kunststoffindustrie

Auf einer vor kurzem in Chicago veranstalteten Tagung der Society of Plastics Engineers sprach *H. Verity Smith*, ein Kunststoffberater aus Genf, über die zu erwartende Entwicklung der Industrie für Kunststoffe. Nach seiner Ansicht sollte man die Gegenwart nicht als das Zeitalter der Kunststoffe, sondern als das Zeitalter des Abfalls bezeichnen.

Nachfolgend eine Kurzfassung seiner Ausführungen:

Die starke Zunahme der Weltbevölkerung, die, wie er annimmt, bis zum Jahre 2000 auf 6,2 Milliarden Menschen anwachsen wird, und die zunehmende Verwendung von Kunststoffen auch in den Entwicklungsländern bedeutet, daß die Produktion entsprechend stark gesteigert wird. Sofern es nicht gelingt, einen großen Teil des Kunststoffabfalls wieder aufzubereiten, bedeutet das eine ungeheure Steigerung des Verbrauches an Rohstoffen, insbesondere an Erdöl.

Wenn alle Industriezweige einschließlich der Kunststoffindustrie ihren Verbrauch an fossilen Brennstoffen jedes Jahr fortlaufend steigern und wenn, wie er sich wörtlich ausdrückte, «die Hälfte der durch Verbrennen der bekannten Weltreserven an fossilen Brennstoffen in Form von Kohlendioxyd in der Atmosphäre verbleibt, dann entsteht ein »Treibhauseffekt«, der die Durchschnittstemperatur auf der Erdoberfläche um etwa 1,4 °C erhöht. Die Folge davon ist, sofern dem keine kühlenden Einflüsse entgegenwirken, daß die polaren Eiskappen stärker schmelzen und die Weltmeere in katastrophaler Weise steigen.» Dazu ergänzte Smith, es bestehe die Möglichkeit, daß andere Formen der Luftverschmutzung das Eindringen der Wärmestrahlen von der Sonne verhindern und eine durchschnittliche Wolkenbedecke von 31 bis 36 % eine neue Eiszeit einleitet.

Während die Kunststoffindustrie bis zum Jahre 2000 voraussichtlich nur etwa 5 % der Weltproduktion an Erdöl verbrauchen mag, erreicht die Erzeugung an Kunststoffen bis dahin 400 Millionen Tonnen im Jahr. Dennoch wird man ihr einen großen Teil der Schuld für die Umweltverschmutzung zuschieben.

Es ist nicht die Aufgabe der Society of Plastics Engineers, der Welt eine vernünftige Politik für den Verbrauch von Brennstoffen vorzuschlagen, und die Kunststoffindustrie wird nicht einer der Hauptschuldigen an der Entstehung von Abfällen, an der Ausplünderung und Verschmutzung der Umwelt sein, worauf die Welt und die Menschheit zusteuern, aber es reicht, sie dessen anzuklagen...

«Wenn man nach den übertriebenen Behauptungen von den gesundheitlichen Gefahren durch Lebensmittelverpackungen aus Kunststoffen urteilt», fuhr der Sprecher fort, «die in der Schweizer Presse unwidersprochen und mit bedrückender Häufigkeit erscheinen, ist die Kunststoffindustrie weit weniger fähig, ihre Interessen zu verteidigen als die Industrie für Glas, Papier und Pappe und Blech. Der vor kurzem erzielte Erfolg der Society of the Plastics Industry im Bundesstaat New York, der das Gesetz der Steuerbelastung von Kunststoffabfällen über den Haufen geworfen hat, ist ein willkommenes Zeichen dafür gewesen, daß die Kunststoffindustrie erwacht.

Abschließend setzte sich der Vortragende dafür ein, nach neuen Rohstoffquellen für Kunststoffe zu suchen. Die günstigsten Aussichten scheinen sich auf dem Gebiet synthetischer oder vielleicht auch photosynthetischer Fixierung von atmosphärischem Kohlendioxyd zu sein oder eine Anpassung der natürlichen Photosynthese an die Bedürfnisse der Produktion synthetischer Polymere.

B1

Chronik Informationen Literatur

Chronik

Ernennungen

Universität Basel. Dr. *Wolfgang Helfrich* und Dr. *Gian-Reto P. Plattner* haben sich beide für das Gebiet der Experimentalphysik habilitiert. – Prof. Dr. *Franz J. Schwinn*, Ciba-Geigy AG, Basel, und Titularprofessor an der Universität Fribourg, erhielt einen Gastlehrauftrag für Phytopathologie für das Sommersemester 1972.

Universität Bern. Dr. *Rolf Scheffold*, Assistenzprofessor an der Universität Fribourg, wurde zum Ordinarius für organische Chemie gewählt. Er wird sein neues Amt am 1. Oktober dieses Jahres antreten. – Dr. *Erich Baumgartner*, Kantonschemiker und Lektor für Lebensmittelchemie, wurde zum Honorarprofessor für dieses Lehrgebiet befördert.

Universität Fribourg. Dr. *Jean Kern*, Assistenzprofessor für Experimentalphysik, wurde zum Extraordinarius befördert.

Ecole Polytechnique Fédérale Lausanne. Der Bundesrat hat Dr. *Anthony Barrie Ponter*, zurzeit Dozent an der Universität New Brunswick (Kanada), zum Ordinarius für Chemie-Ingenieur-Wesen gewählt. Prof. Dr. *Bruno Zwahlen*, Extraordinarius für Mathematik (Analyse), wurde zum Ordinarius befördert.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Der Bundesrat hat folgende Lehrkräfte befördert: *Walter Baltensberger*, Ph. D., außerordentlicher Professor für theoretische Physik, insbesondere theoretische Festkörperphysik, zum Ordinarius; Dr. sc. nat. *Armin Fiechter*, Dipl. Ing.-Agr., außerordentlicher Professor *ad personam* für mikrobiologische Technologie, zum Ordinarius für Mikrobiologie; Dr. phil. *Fritz C. Heinrich*, außerordentlicher Professor für Experimentalphysik, zum Ordinarius; Dr. sc. nat. *Walter Hunziker*, außerordentlicher Professor *ad personam* für theoretische Physik, zum Ordinarius; Dr. sc. nat. *Walter Kneubühl*, außerordentlicher Professor für Experimentalphysik, insbesondere Tieftemperaturphysik, zum Extraordinarius für Experimentalphysik. Es haben sich habilitiert: Dr. sc. techn. *Balázs Magyar*, Oberassistent am Laboratorium für Anorganische Chemie, für das Gebiet Anorganische Analytik; Dr. *Bernhard Kadenbach*, Oberassistent am Laboratorium für Biochemie, für das Gebiet Biochemie; Dr. sc. nat. *Dieter Schwarzenbach*, Oberassistent am Institut für Kristallographie und Petrographie, für das Lehrgebiet Kristallographie; Dr. *Henning von Philipsborn*, Professor an der Universität Regensburg, für das Gebiet Kristallographie.

Rücktritte

Universität Bern. Prof. Dr. *Rudolf Signer*, Ordinarius für allgemeine organische Chemie und Direktor des Institutes für organische Chemie, tritt am 30. September dieses Jahres in den Ruhestand. *Chimia* wird sein 37jähriges Wirken an der Berner Universität anlässlich seines 70. Geburtstages (17. März 1973) würdigen.

Universität Genf. Prof. Dr. *Antoine van der Wyk*, Extraordinarius für organische Chemie, und Prof. Dr. *André Mirimannoff*, Ordinarius für Pharmakognosie und galenische Pharmazie, treten auf den 30. September 1972 in den Ruhestand. Beiden wurde der Titel eines Honorarprofessors verliehen.

Berichte Informationen

Preisausschreiben der Schweizerischen Gesellschaft für Ernährungsforschung (SGE)

Für das Jahr ihres 20 jährigen Bestehens (1973) beabsichtigt die SGE, einen Preis zur Förderung der Ernährungsforschung auszurichten. Für die Einzelheiten gilt das folgende

Reglement:

1. *Preisträger* ist, wer die beste Arbeit auf dem Gebiet der Ernährungsforschung einreicht. Bei der Beurteilung werden wissenschaftlicher Wert und Relevanz in kultureller, sozialer oder wirtschaftlicher Hinsicht gleichermaßen gewichtet.
2. Die *Preissumme* beträgt SFr. 5000 (fünftausend).
3. Die *Kandidaten* sollen bei Einreichung der Arbeit nicht älter als 40 Jahre und mindestens seit 1970 in der Schweiz wohnhaft sein. Einzelautoren und Autorengruppen sind beteiligungsberechtigt.
4. Die *Arbeit* soll in zweifacher Ausfertigung, einseitig geschrieben, eingereicht werden. Auch bereits im Druck erschienene Arbeiten können Berücksichtigung finden, sofern ihr Erscheinungsdatum nicht vor 1970 liegt. Als Sprache werden englisch, französisch, italienisch und deutsch akzeptiert.
5. *Einreichfrist und -ort*: Die Arbeit muß bis spätestens 31. März 1973 dem Präsidenten der SGE, Prof. Dr. G. Ritzel, 4052 Basel, St.-Alban-Vorstadt 19, eingesandt werden.
6. Über die *Zuerkennung des Preises* entscheidet der Vorstand der SGE auf Antrag eines von ihm gewählten Ausschusses. Durch Zusprache von Teilsummen können mehrere Kandidaten (höchstens drei) Berücksichtigung finden.
7. Die *Preisverteilung* ist anlässlich einer 1973 stattfindenden wissenschaftlichen Tagung der SGE vorgesehen.

Auskünfte: Prof. Dr. G. Brubacher, c/o F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, 4002 Basel

Chemiker-Bilanz

Von 1962 bis 1971 wanderten 725 wehrpflichtige Chemiker aus der Schweiz aus. In derselben Zeit kehrten 743 Schweizer Chemiker aus dem Ausland heim, was einen *Rückwanderungsüberschuß von 18 Personen* ergibt. 1971 belief sich die vom Biga registrierte Auswanderungsquote, laut der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie, auf 69 Chemiker (auf 1303 Hochschulabsolventen und Techniker); im gleichen Jahr kehrten 80 aus dem Ausland in die Schweiz zurück.

Der Griff der EWG-Kommission in die Handlungsweise schweizerischer Unternehmen

Der Entscheid des Europäischen Gerichtshofes in Luxemburg dürfte in der Schweiz kaum auf Verständnis stoßen. Wir zitieren nachstehend die Vernehmlassungen der betroffenen Schweizer Unternehmen.

CIBA-GEIGY AG

Der Entscheid des Europäischen Gerichtshofes in Luxemburg 1972 den Entscheid der EWG-Kommission bestätigt, europäische Farbstoffhersteller, darunter auch die früheren Firmen CIBA und GEIGY, mit je 50 000 europäischen Rechnungseinheiten zu büßen. Die EWG-Kommission hatte 1969 den Farbstoffherstellern vorgeworfen, in den Jahren 1964/65 und 1967 Preiserhöhungen für Farbstoffe in den EWG-Ländern aufeinander abgestimmt und damit das Wettbewerbsrecht der EWG verletzt zu haben.

Durch eine beim Europäischen Gerichtshof eingereichte Klage hat die Firma, zusammen mit anderen betroffenen Unternehmen, ein Verfahren eingeleitet, um den im Kartellrecht der EWG enthaltenen umstrittenen Begriff der «abgestimmten Verhaltensweise», insbesondere auf dem komplexen Farbstoffmarkt, zu klären. In diesem Zusammenhang waren auch erstmals offene Fragen der Anwendbarkeit des EWG-Rechtes auf Firmen mit Sitz außerhalb der EWG zu überprüfen. Entgegen unseren Ausführungen und den Auffassungen wirtschaftlicher Sachverständiger, die eine effektive Wettbewerbsminderung durch die Preiserhöhungen verneinten, hat der Europäische Gerichtshof den Begriff der «abgestimmten Verhaltensweise» und die Anwendbarkeit des EWG-Rechtes sehr breit interpretiert.

SANDOZ AG

Der Europäische Gerichtshof in Luxemburg hat am 14. Juli 1972 den Entscheid der EWG-Kommission, die europäischen Farbstoffhersteller, darunter auch unsere Firma, mit einer administrativen Buße zu belegen, bestätigt, obwohl die EWG-Kommission nicht in der Lage war, die von uns vorgebrachten wirtschaftlichen Argumente in der Verhandlung zu widerlegen. Das Urteil erfolgte im Zusammenhang mit Preiserhöhungen für Farbstoffe, die in den Jahren 1964, 1965 und 1967 in der EWG vorgenommen wurden und die nach Auffassung der EWG-Kommission die Bestimmungen des EWG-Vertrages verletzt haben.

Damit hat der Europäische Gerichtshof unsern Standpunkt, daß die Entscheidung der EWG-Kommission sowohl materiell wie auch formell unrichtig sei, nicht anerkannt. Insbesondere hat der Europäische Gerichtshof die EWG-Kommission auch für die Beurteilung des Verhaltens von nicht in der EWG domizilierten Stammfirmen mit Tochtergesellschaften in der EWG zuständig erklärt.

Die aus dem Urteil zu ziehenden Folgerungen bedürfen eines eingehenden Studiums, das wir aufgrund einer sorgfältigen Analyse des Urteils und seiner Begründung unverzüglich anhand nehmen.



Umweltkonferenz der Vereinten Nationen

Stockholm, 5. bis 16. Juni 1972

Die Ergebnisse dieser Konferenz sind als durchaus positiv und ermutigend zu bezeichnen, trotz der Abwesenheit verschiedener Länder. Regierungsvertreter aus 112 Ländern haben eine Reihe von Entschlüssen herausgebracht, die dem Generalsekretariat der Vereinten Nationen, zuständigen Stellen oder den Regierungen direkt übermittelt wurden. Außerdem wird die Vollversammlung der UNO, ein wahrhaft internationales Forum, sämtliche Schlußfolgerungen behandeln. Zu den wichtigsten gehören diejenigen, die sich auf die Einrichtung neuer Strukturen im Rahmen der UNO beziehen:

- die Schaffung eines Verwaltungsrates für Umweltprogramme, der sich aus 54 Mitgliedern zusammensetzt
- die Einrichtung eines kleinen Sekretariates, das als Zentralstelle für die Tätigkeit auf dem Umweltsektor arbeiten und die Koordination zwischen den verschiedenen UN-Organisationen übernehmen soll
- die Gründung eines Freiwilligenfonds zur Finanzierung von Umweltprogrammen. Von den für die nächsten fünf Jahre geforderten 100 Millionen Dollar wurden bisher etwa 65 Millionen zugesagt (16. Juni).

Unter den übrigen Empfehlungen der Konferenz wären folgende zu erwähnen:

- der Vorschlag zur Einberufung einer zweiten Umweltkonferenz durch die Vollversammlung der UNO
- die Verurteilung der Kernversuche, besonders, wenn es sich um in der Atmosphäre durchgeführte Versuche handelt
- ein Appell an die Regierungen, ein internationales Abkommen zur Aufhebung des Walfangs auf zehn Jahre zu unterzeichnen
- die Anerkennung der Notwendigkeit eines besseren Informationsaustausches und eingehender Forschungen auf dem Gebiet der Bodenkunde, der Umweltverschmutzung, der Gesetzgebung usw.; zu diesem Zweck wurde die Einberufung eines Sachverständigentreffens zur Vorbereitung einer internationalen Informationsstelle vorgeschlagen
- der Vorschlag, alle Staaten an dem regionalen Abkommen zum Kampf gegen Meerwasserverschmutzung durch Öl, das im April 1972 in Reykjavik ausgearbeitet wurde, zu beteiligen
- die Durchführung von koordinierten Luft- und Wasserüberwachungsprogrammen und die Schaffung eines Netzes von Luftmeßstationen (mindestens 100)
- die Gründung eines internationalen Fonds für den Wohnungsbau und die Verbesserung der Umwelt menschlicher Ansiedlungen
- die Anerkennung der Dringlichkeit und Bedeutung des Schutzes der Erbanlagen vor Schäden

Nach angeregten Diskussionen kam die Konferenz zu der Erkenntnis, daß die «natürliche Bevölkerungszunahme ständige Umweltprobleme hervorruft» und empfahl, daß «die WHO und andere UN-Organisationen ohne Verzögerung allen Regierungen, die um Unterstützung auf dem Gebiet der Familienplanung nachsuchen, ihre besondere Hilfe zukommen lassen».

Nach mehreren Abänderungen des Erstentwurfes wurde die 26 Grundsätze umfassende Schlußerklärung einstimmig angenommen. Zu den Abänderungen gehören u. a. die wirtschaftlichen Auswirkungen gewisser von den Industrieländern angenommener Maßnahmen gegen die Umweltverschmutzung, die in Entwicklungsländern nicht anwendbar sind, da sie ungerechtfertigte und untragbare Soziallasten nach sich ziehen würden.

Nach dem großen Erfolg des Europäischen Jahres der Natur im Jahre 1970 haben 1240 Regierungsvertreter, 350 offizielle Beobachter und 1410 Journalisten jetzt die Aufmerksamkeit der Weltöffentlichkeit auf die Umweltprobleme gelenkt.

Die UNO hat wieder einmal gezeigt, daß sie auf gewissen Gebieten zu konkreten Ergebnissen gelangen kann, und die Errichtung neuer Strukturen wird ohne Zweifel dazu beitragen, einen weiteren Schritt auf dem Wege zur Lösung des Problems der Erhaltung der natürlichen Hilfsquellen der Biosphäre auf weltweiter Ebene zu tun.

Europarat

«Umwelt und Verpackung», eine amtliche Druckschrift der Stadt New York

In einem 111 Seiten umfassenden Bericht hat die Wirtschaftssachverständige *Carolyn Brancato Harris* der städtischen Verwaltung für Umweltschutz von New York eine Reihe von Angriffen gegen Quellen der Umweltverschmutzung in fester Form eingeleitet. Dieses Material liegt seit kurzem dem Wirtschaftsausschuß des Senats der Vereinigten Staaten, Unterausschuß für Umweltfragen, vor. Die Verfasserin spielte bei den Verhandlungen um die städtische Besteuerung der Abfälle von Kunststoffverpackungen als Zeugin eine wichtige Rolle. Bekanntlich ist diese Steuer, die 2 Cent je Pfund betragen sollte, inzwischen als gesetzlich unzulässig erklärt worden, nachdem die Verpackungs-

industrie dagegen Einspruch erhoben und eine gerichtliche Entscheidung darüber erreicht hatte. Damit ist indessen nicht gesagt, daß nicht neue Versuche unternommen werden, um die Beseitigung von Kunststoffabfällen doch noch zu besteuern.

Wie es in dem Bericht heißt, dessen Titel «The Environment and Packaging» lautet, stellen Verpackungsmittel den größten Einzelanteil beim städtischen Hausunrataufkommen dar und gehören zu den Bestandteilen von festem Haushaltsmüll, der am raschesten zunimmt. Daher bezeichnet es die Verfasserin als zweckmäßig, mit diesen Angriffen bei einem Bestandteil zu beginnen, der häufig einem nützlichen Zweck dient, für gewisse Übertreibungen in Form von Überverpackung und Verpackung zu Werbezwecken mehr verantwortlich ist, als einer sinnvollen Aufgabe zu dienen. Die größte Schuld trifft in dieser Hinsicht die Industrie für Schönheitsmittel. Diese gibt nach ihrer Schätzung 12,7 % für Verpackungen aus; bei der Industrie für Heilmittel sind es dagegen nur 4,8 %, bei Brot 5,0 %, bei Keksen und ähnlichen Backwaren 10,2 %, bei Kaugummi 5,1 %, bei Spielen und Spielsachen 4,2 %, bei tiefgekühltem Obst und Gemüse 8,4 %, bei Haushaltgeräten nur 2,0 % und 0,6 % bei Rundfunk- und Fernsehgeräten.

Wie Kunststoffe in den letzten fünf Jahren die vier wichtigsten Behältergruppen verdrängt haben, zeigen darüber veröffentlichte Statistiken: Der Anteil von Verpackungen aus Kunststoffen für Chemikalien, für Haushalt- und Industriezwecke hat sich von 64 auf 80 % erhöht, der für Schönheitspflege und Schönheitsmittel von 21 auf 44 %, der für Heilmittel um 7 auf 11 %, der für Lebensmittel und Getränke von 0,5 auf 2 %.

In welcher Weise die Verwendung von Kunststoffen auf die Beseitigung fester Abfälle in der Stadt New York ausübt, wird in dem Bericht genau erläutert. Man schätzt, daß Verpackungen aus Kunststoffen jetzt etwa 8 % des Gewichtsanteils stellen, doch erhöht sich dieser. Das Bundesamt für Umweltschutz der Vereinigten Staaten ist nämlich der Ansicht, daß gute Gründe für eine Zunahme auf 12 % bis zum Jahre 1980 sprechen, sofern es nicht gelingt, neue Verfahren zu finden, um diese Abfälle zu beseitigen oder, besser noch, wieder aufzubereiten.

Bi

Études de l'OCDE * relatives aux problèmes de l'environnement

Une nouvelle série de documents sur les activités de l'organisation relatives aux problèmes et aux politiques de l'environnement vient d'être mise en diffusion générale. Des exemplaires de presse de ces documents, dont la liste figure ci-après, peuvent être obtenus auprès de la Division de la Presse de l'OCDE:

Présence et importance des composés chimiques dans l'environnement (1972)

Compte rendu de l'expérience acquise dans le cadre d'une étude internationale menée en coopération dans vingt-trois laboratoires de pays membres de l'organisation et portant sur l'échantillonnage et l'analyse des résidus dans la faune sauvage. Les conclusions de l'étude présentent un intérêt pour le système de contrôle global examiné à la Conférence des Nations Unies sur l'environnement humain qui s'est tenue à Stockholm.

Utilisation du mercure et choix social (1971)

Examen des problèmes posés par la présence de mercure dans l'environnement. Il s'agit de l'utilisation du mercure, de sa présence, des risques qu'il fait courir et des possibilités de limiter son emploi. Le Groupe sectoriel du Comité de l'Environnement sur la présence non délibérée de

composés chimiques dans l'environnement étudie ces questions dans le cadre de la tâche qui lui a été confiée, à savoir recommander des approches concertées pour la solution des problèmes que pose la réduction de la pollution due à l'utilisation de produits chimiques persistants.

Problèmes et instruments relatifs à l'allocation des coûts d'environnement (1971)

Etablie pour servir de document de référence à la Conférence des Nations Unies sur l'environnement humain, l'étude analyse les principales méthodes d'allocation des coûts d'environnement. Première contribution aux activités de l'organisation dans ce domaine, elle est l'une des analyses qui ont conduit à l'élaboration d'une série de directives pour les politiques des pays membres en matière d'environnement – Principes directeurs concernant les aspects économiques des politiques d'environnement sur le plan international – qui ont été adoptées le mois dernier par la réunion du Conseil de l'OCDE à l'échelon ministériel.

Objectifs sociaux et économiques liés à la gestion de l'eau (1971)

Etude préliminaire et analyse des objectifs sociaux et économiques définis ou adoptés par les autorités responsables de l'aménagement de l'eau dans les pays membres; les problèmes communs qui se posent aux pays lorsqu'ils veulent adapter leurs programmes d'aménagement de l'eau à ces objectifs.

Programme de coopération technique pour la mesure du transport des polluants atmosphériques sur de longues distances (1971)

Exposé des diverses phases du programme de mesures de l'OCDE lancé cette année pour étudier le transport des polluants atmosphériques sur de longues distances et en particulier le problème des composés soufrés et des acides forts dans les précipitations.

Cas où l'analyse coûts/avantages a pu être appliquée à des problèmes d'environnement (1970)

Trois pays, les Etats-Unis, le Royaume-Uni et le Japon, ont soumis des notes. Celle des Etats-Unis contient une bibliographie détaillée des travaux consacrés à ce sujet aux Etats-Unis en ce qui concerne la lutte contre la pollution de l'air et de l'eau. La note du Royaume-Uni énumère certains travaux d'analyse coûts/avantages effectués au Royaume-Uni; celle du Japon décrit un exemple réel d'utilisation de ces techniques pour l'établissement de normes de pureté de l'air dans ce pays.

* OCDE, Organisation de coopération et de développements économiques
2, rue André-Pascal, Paris 16e

Günstigere Entwicklungsprognose für die Kunststoffindustrie der USA

Nach Ende des letzten Weltkrieges nahm die Kunststoffindustrie in den Vereinigten Staaten einen geradezu hektischen Aufschwung, als sie in den ersten Jahren alljährlich eine Umsatzsteigerung von etwa 15 % im Vergleich zum Vorjahr erzielte. Allerdings verführte sie viele Unternehmen dann dazu, ihre Kapazitäten über die Absatzmöglichkeiten hinaus auszubauen. Als es als Folge davon dann zu Preisunterbietungen kam, dauerte es lange, bis Angebot und Nachfrage einigermaßen ins Gleichgewicht gelangten. Wohl konnte sich die Industrie neue und aufnahmefähige Absatzgebiete erschließen, aber die Gewinnspannen sind

vor allem bei den großen Erzeugern, wenn überhaupt vorhanden, recht knapp bemessen.

Immerhin hat sich in den ersten vier Monaten von 1972 eine gewisse Besserung der Erlöse für Kunstharze angebahnt, wenn es sich auch um bescheidene Aufschläge gehandelt hat. Sie waren bei PVC, Polypropylen, einigen Typen Niederdruckpolyäthylen, bei ABS-Harzen und Celluloseabkömmlingen zu beobachten. Man hält es sogar für möglich, daß bei einigen Harzen weitere Aufschläge zu erwarten sind. Unter diesen Umständen ist es zu verstehen, daß einige Gesellschaften die Absicht haben, neue Anlagen zu errichten und zu diesem Zweck Mittel bereit gestellt haben. Allerdings trifft das für Hochdruckpolyäthylen und für Polypropylen nicht zu, die mehr als reichlich angeboten sind, dagegen besteht bei PVC unbestreitbar eine gewisse Verknappung.

Neue Absatzgebiete

Zu den aussichtsreichsten Erzeugnissen aus Kunststoff zählen heute unbedingt Rohre für eine Vielfalt von Zwecken, die ihnen erst in neuerer Zeit erschlossen worden sind. In diesem Zusammenhang mag ein Beispiel zeigen, was sich gerade hier an Absatzmöglichkeiten bietet: Das riesige World Trade Center in New York beanspruchte rund 37 km PVC-Rohre lediglich zum Verlegen der Fernsprech- und Fernmeldeleitungen. Wenn es auch lange gedauert hat, werden die amtlichen Bauvorschriften in zunehmendem Maße gelockert, so daß Kunststoffrohre, die billiger, leichter und rascher zu verlegen sind als solche aus anderem Material, immer mehr verlangt werden. Manche Verarbeiter sind in ihrer Kapazität voll ausgelastet. Daher versteht man, daß neue Anlagen im Bau sind.

Eine erfreuliche Folge – für die Kunststoffindustrie – hatte der Streik der Hafenarbeiter und der Krieg zwischen Indien und Pakistan, der die Jutelieferungen nach den Vereinigten Staaten unterbrach. Daher entstand sozusagen über Nacht ein neues großes Absatzgebiet für Säcke und Teppichunterlagen aus Polypropylengeweben.

Möbel, überwiegend oder ganz aus Kunststoffen, die selbst von Fachleuten kaum von solchen aus Holz zu unterscheiden sind und, wie man sich denken kann, mit geringeren Material- und Lohnkosten herzustellen sind, haben den Absatz einschlägiger Harze nachhaltig günstig beeinflusst.

Beutel aus Polyäthylenfolien, darunter auch solche von größerem Fassungsgehalt für herbstliches Laub aus Gärten oder für Abfälle, erreichen in den Vereinigten Staaten riesige und noch immer zunehmende Umsatzzahlen. Es ist auch nicht einzusehen, warum nur Milch in Folienbeuteln zu verkaufen ist. Vermutlich wird es nicht mehr lange dauern, bis Motorenöl an Tankstellen in Beuteln zu haben sein wird.

Kunststoffteile in Automobilen haben sich einen ständig wachsenden Umsatzanteil errungen. Noch vor wenigen Jahren hätte niemand geglaubt, daß ein Personenwagen heutzutage über 45 kg Kunststoffteile enthält.

In am Fließband gebauten sogenannten beweglichen Wohnungen (Mobile Homes) haben Duschbecken und Badewannen aus glasfaserverstärktem Kunststoff wegen ihres geringen Gewichts ein überraschend großes Absatzgebiet gefunden. Wohnen doch schon 7 Millionen Amerikaner in solchen fahrbaren Einfamilienhäusern. Inzwischen fanden Duschbecken und Badewannen aus diesem Material auch bei anderen Wohnungsbauten in gleicher Weise Eingang, wie Ruder-, Segel- und Motorboote bis zu beachtlichen Größen, deren Rümpfe ebenfalls daraus bestehen. So gewann die Kunststoffindustrie in den letzten Jahren ständig neue Absatzmöglichkeiten von immer größerer Aufnahmefähigkeit.

Wenn auch nicht mehr so häufig wie in früheren Jahren ist dennoch mit neuen Kunstharztypen zu rechnen, die in den Laboratorien entwickelt werden. Auf der im November letzten Jahres veranstalteten National Plastics Exposition in Chicago waren zwei Neuheiten zu sehen, nämlich die unter der geschützten Marke «Tenite» angebotenen Polyterephthalate von Eastman Chemical Products und die thermoplastischen Polyesterharze von General Electric, die unter der Marke «Valox» vertrieben werden. Beide haben die Ermüdungsfestigkeit von Nylon, weisen hohe elektrische Werte auf, sind in den meisten organischen Lösungsmitteln beständig und dazu von großer Beständigkeit gegen hohe und tiefe Temperaturen. Als sicher ist anzunehmen, daß es nicht bei diesen Neuheiten bleibt, da es auf dem Gebiet der Kunststoffe keinen Stillstand geben darf und gibt. Bj

Kunststoffpulverbeschichtung immer beliebter

Als die Umsätze an Kunststoffpulvern zum Beschichten im Jahre 1960 in den USA einen Wert von rund 1 Million Dollar erreicht hatten, galt das als ein beachtlicher Erfolg. Inzwischen ist er längst in den Schatten gestellt worden, wie aus einem Vortrag auf der Technischen Jahreskonferenz der Society of Plastics Engineers in Chicago zu erfahren war; denn für 1971 wurde ein Umsatz von 27 bis 30 Millionen Dollar ermittelt. Diese Zahlen blieben zwar hinter den Erwartungen mancher Optimisten zurück, doch steht es außer Zweifel, daß Pulverbeschichtungen aus Kunststoffen in zunehmendem Maße Anwendung finden. Sie haben den gerade heutzutage schätzenswerten Vorteil, daß sie die Umwelt nicht verschmutzen, bei sachgemäßer Ausführung von guter Qualität und wirtschaftlich sind.

Fachleute dieses Gebiets halten es für durchaus möglich, daß die Umsätze in den kommenden fünf Jahren alljährlich um weitere 40 % zunehmen werden und bis 1976 auf einen Wert von 160 bis 175 Millionen Dollar ansteigen. Diese Schätzung gilt sogar als vorsichtig, da von anderer Seite mit einer Zunahme auf 230 bis 300 Millionen Dollar gerechnet wurde.

Ausreichende Materialauswahl

Je nach dem Verwendungszweck und den an die Beschichtung zu stellenden Anforderungen steht eine Reihe verschiedener pulverförmiger Kunststoffe zur Wahl. Zu den billigsten zählt in den Vereinigten Staaten Polyäthylen, das je englisches Gewichtspfund 34 Cent kostet, Vinyl 60 Cent, Celluloseacetat-Butyrat 85 Cent, Epoxydharz \$ 1.30, Polyester- oder Acrylharz \$ 1.50, Nylonharz \$ 2.50 und chloriertes Polyätherharz \$ 5.–. Je Quadratmeter beschichteter Fläche von 0,025 mm Dicke stellt sich der Preis in den USA zwischen \$ 2.– und 39.–.

Hierzu ist zu bemerken, daß das elektrostatische Beschichten zwar etwas höhere Kosten verursacht als das Verfahren mit Lösungsmitteln, doch sind bei ersterem die Lohnkosten geringer, doch es entsteht kein Verlust an Lösungsmitteln. Dazu kommt, daß in der Sprühkabine abgefallenes Pulver wieder verwendbar ist. Da das elektrostatische Verfahren ohne die Atmosphäre durch Lösungsmittel zu verschmutzen arbeitet, ist es als umweltfreundlich zu bezeichnen. Bj

Legierungen aus inkompatiblen Materialien

Mit einer Hochvakuumanlage können für Industrie und Forschung Legierungen aus Materialien hergestellt werden, die bislang als inkompatibel galten. Dieses Hemmnis wurde durch Beschuß mit einer Zwillings-Elektronenschleuder beseitigt.

Das inhärente Problem der Bewältigung unterschiedlicher Werkstoff-Verdampfungstemperaturen wurde mit der Vakuumanlage gelöst, die auf das Metall mit einer hohen Verdampfungstemperatur starke Energie anwendet und auf das mit einer niedrigeren Verdampfungstemperatur eine entsprechend geringere Energie wirksam werden läßt, und zwar so, daß beide Metalle gleichzeitig ihre Verdampfungstemperatur erreichen.

Dem steigenden Bedarf an Goldabscheidungen auf Glas trägt das neue Verfahren ebenfalls Rechnung. Da Gold auf Glas nicht haftet, sehen herkömmliche Verfahren zunächst das Abscheiden einer Chromschicht vor. Das neue Verfahren ermöglicht es, daß die Chromschicht allmählich mit dem Gold verschmilzt.

Mit der Anlage können Legierungsfilme aus Gold und Aluminium, Wolfram und Kohlenstoff, Chrom und Glas – faktisch also aus fast jedem Werkstoff – hergestellt werden, der aus der festen Form verdampfbar ist. Die Filme sind nicht nur von besonders hoher Güte, sondern auch frei von der Grobkörnigkeit und den Unregelmäßigkeiten, die in Verbindung mit den herkömmlichen Lichtbogenverfahren auftreten können.

Eine Besonderheit der Zwillings-Elektronenschleudern besteht darin, daß sie fokussiert werden, damit sie einen Punkt von nur 1,5 mm Durchmesser erzeugen. Damit ist für die nötige Wärmeintensität gesorgt, und zwar ohne Überwärmung des Substrats, auf dem der Film abgelagert werden soll. Kreisförmige Molybdän-Heizfadenkathoden fokussieren die Strahlen nach unten.

Craswell Scientific, Kingsditch Trading Estate,
Cheltenham, Gloucestershire, England

«Wissenschaftspolitik»

Mitteilungsblatt der Schweizerischen Wissenschaftspolitischen Instanzen

Dieses neue, alle zwei Monate erscheinende Blatt soll nach dem Vorwort in der ersten Nummer folgende Aufgaben erfüllen:

«Veröffentlichung aller Mitteilungen, welche die offiziellen wissenschaftspolitischen Instanzen den an Fragen der Bildungs- und Forschungspolitik interessierten Persönlichkeiten zukommen lassen möchten. Nach Möglichkeit wird über die Beschlüsse der Instanzen informiert und durch die Veröffentlichung vorhandener geeigneter Studien und anderer Dokumente über aktuelle wissenschaftspolitische Fragen orientiert. Sodann ist auch in anderer Form, z. B. durch den Abdruck von Jahresberichten, in Auszügen oder *in extenso* über die Tätigkeit der beteiligten Organisationen Aufschluß zu geben.»

Als Herausgeber zeichnen: der Schweizerische Wissenschaftsrat, der Schweizerische Nationalfonds, die Schweizerische Hochschulkonferenz, die Konferenz der kantonalen Erziehungsdirektoren, die Hochschulrektoren-Konferenz, die Kommission zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, die Abteilung für Wissenschaft und Forschung und die Dokumentationsstelle für Wissenschaftspolitik. Da jede der acht beteiligten Institutionen die redaktionelle Verantwortung für ihre Veröffentlichungen trägt, wird Gewähr für eine offene und sachliche Information geboten.

Das Blatt dient nicht nur der gegenseitigen Orientierung der verschiedenen Gremien, die heute in der Schweiz wissenschaftspolitische Entscheidungen vorzubereiten oder zu treffen haben, sondern es soll auch einen weiteren Kreis von Interessierten über die Tätigkeit eben dieser Gremien informieren.

Das Mitteilungsblatt geht an die Empfänger der bisher von den beteiligten Instanzen herausgebrachten Informationsschriften sowie an allfällige weitere Interessenten. Im Prinzip werden die wissenschaftspolitisch interessierten

Stellen kostenlos mit dem Mitteilungsblatt bedient. Anfragen sind zu richten an das Direktionssekretariat der Abteilung für Wissenschaft und Forschung, Könizstraße 74, 3000 Bern 21.

Bayer-Namensänderung rechtswirksam

Die von der Hauptversammlung der Farbenfabriken Bayer AG am 14. Juni 1972 beschlossene Namensänderung in *Bayer Aktiengesellschaft* ist mit der Eintragung im Handelsregister am 30. Juni 1972 rechtswirksam geworden.

Der aus der ursprünglichen Gründerfirma gewählte Zusatz entsprach nicht mehr den vielfältigen Arbeitsgebieten eines Unternehmens, das zu den größten und erfolgreichsten Chemiefirmen der Welt gehört. Im täglichen Sprachgebrauch ist die Namensänderung bereits seit längerem allgemein vorweggenommen. Die Gesellschaft ist unter dem Namen Bayer sowie unter dem Warenzeichen Bayer und dem Bayer-Kreuz in der Welt bekannt als ein modernes, dynamisches, international orientiertes Unternehmen mit rund 6000 Produkten aus den Sparten Anorganische Chemikalien, Organische Chemikalien, Kautschuk, Kunststoffe und Lack, Polyurethane, Farben, Fasern, Pharma und Pflanzenschutz.

Veranstaltungen

Schweiz

Internationale Aluminium-Tagung 1972.

Durchführende: Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, Société française de métallurgie, Institute of Metals. Auskünfte: Institute of Metals, 17 Belgrave Square, London SW1X 8PU.

Third international Conference on Molecular Sieves

Vom 3. bis 7. September 1973 wird an der ETH in Zürich die 3. Internationale Konferenz über Molekularsiebe abgehalten werden. Die Konferenz steht unter dem Patronat der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft und der ETH. Das wissenschaftliche Programm wird folgende Sektionen umfassen: Struktur, Synthese, Ionenaustausch und Modifikation, Sorptionseigenschaften und Katalyse. Die Grundlagen der industriellen Anwendungen sind darin eingeschlossen. Die Hauptvorträge werden von der American Chemical Society in *Advances in Chemistry* publiziert werden. Auskünfte: Prof. Dr. W. M. Meier, Kristallographisches Institut der ETH, Sonneggstraße 5, 8006 Zürich.

Schweizerische Chemische Gesellschaft. Herbstversammlung: Samstag, den 14. Oktober 1972, im Rahmen der Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft in Luzern. Die Vorträge werden in 3 verschiedenen Gruppen nebeneinander abgehalten. Gruppe A: Anorganische und physikalische Chemie. Gruppe B und C: Organische Chemie. Auskunft: PD Dr. H. Dutler, Schweizerische Chemische Gesellschaft, Universitätsstraße 6, 8006 Zürich.

VI. Internationaler Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe vom 11.–15. September 1972 in Zürich

Diese im Rahmen des «Comité International des Dérivés Tensioactifs» (C.I.D.) alle 4 Jahre stattfindenden Kongresse sollen die Teilnehmer in einigen größeren Plenarvorträgen und zahlreichen Kurzreferaten jeweils mit den neuesten Forschungen auf dem Gebiet der grenzflächenaktiven Verbindungen bekannt machen. Die letzten 3 Kongresse fan-

den statt 1968 in Barcelona, 1964 in Brüssel und 1960 in Köln. Der diesjährige Kongreß findet vom 11. bis 15. September 1972 in Zürich statt. Die drei Sektionen:

A. Chemie, B. Physikalische Chemie, C. Applikationen der grenzflächenaktiven Stoffe.

Umweltschutzprobleme, die schon an den früheren Kongressen vereinzelt bearbeitet wurden, sollen diesmal einen etwas breiteren Raum einnehmen. Präsident der Wissenschaftlichen Kommission für das Vortragswesen ist Prof. Dr. H. Zollinger. Auskünfte: Schweiz. Gesellschaft für Chemische Industrie, Nordstraße 15, 8035 Zürich.

5. Europäisches Symposium «Lebensmittel»

Das 5. Europäische Symposium «Lebensmittel – Einfluß der Rheologie auf die Lebensmittelverarbeitung und die Lebensmitteleigenschaften», findet vom 10. bis 15. Oktober 1973 in Zürich statt. Themengruppen:

1. Rheologische Eigenschaften; 2. Einflüsse rheologischer Eigenschaften auf die Lebensmittelverarbeitung; 3. Einfluß rheologischer Eigenschaften auf die Verarbeitung der folgenden Lebensmittel: a) Milch und Käse, b) Getreide und Stärke, c) Obst und Gemüse, d) Süßwaren einschließlich Schokolade, e) Fleisch, Fisch und Eier, f) Öle und Fette; 4. Rheologische Eigenschaften, Lebensmittelqualität und Einfluß auf den Verbraucher.

Auskünfte: Sekretariat der Arbeitsgruppe «Lebensmittel», c/o Dr. W. Fritsche, Gesellschaft Deutscher Chemiker, 6000 Frankfurt/Main, Postfach 119 075.

Ausland

3. Gemeinschaftstagung

Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie e.V. und Österreichische Gesellschaft für Erdölwissenschaften

3. bis 5. Oktober 1972 in Nürnberg. Auskünfte: Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie e.V., 2 Hamburg 1, Steindamm 71

Jahrestreffen 1972 der Verfahrens-Ingenieure

Verfahrenstechnische Gesellschaft (VTG) im Verein Deutscher Ingenieure, Köln, 3.–5. Oktober 1972. Auskünfte: Verein Deutscher Ingenieure, Abt. Organisation, D-4 Düsseldorf 1, Postfach 1139.

VI. Internationaler Photobiologie-Kongreß

21. bis 25. August 1972 in Bochum (BRD). Auskünfte: Prof. Dr. H. Tronnier, Universitäts-Hautklinik in Tübingen (BRD).

Congrès international

Le génie chimique au service de l'homme

116^{ème} Manifestation de la Fédération Européenne du Génie Chimique, Paris 3–9 Septembre 1972.

Organisé par la Société de Chimie Industrielle, 80, Route de St-Cloud, F-92 Rueil-Malmaison.

Bücher

Energy Transfer and Organic Photochemistry. Von A. A. Lamola und N. J. Turro. *Technique of Organic Chemistry*, Vol. XIV, herausgegeben von P. A. Leermakers und A. Weissberger. XII + 374 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1969. Gebunden 175 S. – Im neusten Band der ausgezeichneten Serie «Technique of Organic Chemistry» wird das Thema «Energy Transfer and Organic Photochemistry» von vier Autoren bearbeitet. P. Leermakers gibt in einem

Einführungskapitel eine elementare Übersicht in die fundamentalen Konzepte der Photochemie. In klarer und kompetenter Weise behandelt A. Lamola Theorie und Anwendung elektronischer Energieübertragungsprozesse. Dieses hervorragende Kapitel dürfte speziell dem organischen Photochemiker eine gute Einsicht in die verschiedenen Energieübertragungsmechanismen ermöglichen. Das Gebiet der klassischen photochemischen Reaktionen organischer Moleküle vermag N. Turro übersichtlich zu gestalten. Im abschließenden Kapitel behandelt T. Evans Methoden der Photochemie. An dieser Stelle wäre neben der guten Darstellung der präparativen und mechanistischen Techniken der Photochemie auch eine Erwähnung der moderneren Kurzzeitspektroskopie-Methoden angebracht. Im ganzen ein Buch, das sich würdig an die früheren Bände dieser Serie anreicht. U. Wild

Dechema-Werkstoff-Tabellen. 3. Bearbeitung, 17. Lieferung der Gruppe «Chemische Beständigkeit der Werkstoffe». Herausgegeben im Auftrag der Dechema von E. Rabald † und D. Behrens. Verlag Chemie, Weinheim 1972. 90 Blätter, gelocht für Ordner, DM 35.–. – Mit der vorliegenden 17. Lieferung ist die 3. Bearbeitung der *Dechema-Werkstoff-Tabellen* (Anfang 1953) abgeschlossen. Die Tabellen umfassen damit total 2000 Blätter, die sich auf 17 Lieferungen «Chemische Beständigkeit der Werkstoffe» (1635 Blätter) und 4 Lieferungen «Physikalische Eigenschaften der Werkstoffe» (365 Blätter) verteilen. – In der vorliegenden letzten Lieferung werden die angreifenden Mittel Schwefel (fest, geschmolzen, dampfförmig) auf 17 Blättern, Schwefelsäure (mit Angriff auf anorganische Nichtmetalle, Kunststoffe und andere organische Werkstoffe) auf 18 ergänzenden zu den bereits vorliegenden 38 Blättern, Schwefelwasserstoff (gasförmig und in wässriger Lösung) auf 36 Blättern, Uranfluoride (Urantetrafluorid, Uranhexafluorid als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Kernbrennstoffen) auf 6 Blättern, Wasserstoffperoxid auf 10 Blättern und Zinkchlorid (fest und in wässriger Lösung) auf 4 Blättern behandelt. – Die Loseblattform der Werkstofftabellen wurde gewählt, um laufende Ergänzungen möglichst einfach einordnen zu können. Diese Form ermöglicht es der Dechema, jährliche Ergänzungslieferungen herauszugeben. Die Bearbeitung dieser Ergänzungsblätter hat bereits begonnen und erstreckt sich auf angreifende Mittel, die bisher noch nicht behandelt wurden. Hierzu gehören unter anderem Meerwasser, hochreines Wasser und Quecksilber. – Bei der Ausarbeitung der Ergänzungsblätter sollte der schon andernorts (vgl. *Chimia* 21 [1967] 446 und 23 [1969] 281) vorgeschlagenen Vervollständigung der Blätter Rechnung getragen werden. Gleichzeitig wäre eine zeitweise etwas lockerere Gliederung des Textes mit deutlicherem Hervorheben der Untertitel wünschenswert, als Erleichterung für den Benutzer, der sich rasch informieren will. – Es ist zu hoffen, daß es der Dechema auch weiterhin gelingen wird, ihre Werkstofftabellen als wichtiges und wertvolles Hilfsmittel des Chemieingenieurs und Werkstoffbenutzers auf dem neuesten Stand zu halten. F. Aebi

Modern Electrochemistry, Vol. 1 et 2. Par J. O'M. Bockris et A. K. N. Reddy. Plenum Press, New York 1971. Vol. 1: XXXII + 622 pages. Relié \$ 21.84. Vol. 2: XXVIII + 810 pages. Relié \$ 25.20. – L'électrochimie connaît depuis quelques années un développement considérable, particulièrement dans les domaines de la structure des électrolytes, des phénomènes aux interfaces électrolyte-électrode et des transports des ions au sein des milieux ioniques. Malheureusement, le très grand nombre de publications sur ces sujets et les contradictions que l'on y rencontre parfois ne permettent pas aux chimistes et aux électrochimistes praticiens de s'y retrouver facilement. L'ouvrage

de Bockris et de Reddy qui, paru en 1970 en est déjà à sa 2^e impression, s'efforce justement de combler cette lacune; il a le grand mérite d'avoir cherché à rendre compréhensible la «nouvelle électrochimie» à tous ceux qui sont intéressés par les idées modernes et dans l'ensemble, d'y avoir bien réussi. Il s'agit, comme d'ailleurs les auteurs tiennent à bien le préciser dans la préface, d'un livre d'enseignement; les démonstrations de chaque chapitre partent d'un niveau volontairement simple pour permettre d'en suivre plus logiquement ses développements. En outre, à la fin de chaque chapitre, un choix de références permet à ceux qui le désirent d'aller plus loin dans la théorie. – Le 1^{er} volume de cet ouvrage traite plus particulièrement de la structure des milieux ioniques, des interactions ion-ion et ion-solvant ainsi que du transport des ions au sein de l'électrolyte. Le chapitre 5 est réservé au cas particulier du proton en solution et le dernier chapitre de ce volume, qui comprend plus de 100 pages, est consacré au domaine des sels fondus (appelés *ionic liquids* par les auteurs) domaine en plein essor actuellement tant du point de vue pratique que théorique. – Le 2^e volume s'occupe des problèmes d'interface et, d'une façon générale, de l'ensemble des phénomènes ayant lieu entre l'électrolyte et l'électrode que les auteurs groupent sous le nom d'«Electrodics». C'est d'ailleurs dans ces domaines, où la cinétique joue un rôle déterminant, que les développements des théories et des méthodes de mesure ont été les plus spectaculaires. – Bien qu'il ne s'agisse absolument pas d'un traité d'électrochimie industrielle, on trouve, tout au long de cet ouvrage, de nombreux exemples intéressants les applications. En outre, le dernier chapitre du 2^e volume intitulé «quelques systèmes électrochimiques d'intérêt technologique» comprend trois sujets très actuels: la corrosion, les piles à combustible et le stockage de l'électricité. – Notons enfin que cet ouvrage contient de nombreux dessins clairs et explicites facilitant la bonne compréhension du texte. – S'il nous paraît que ce traité ne s'adresse pas aux débutants, il est en revanche vivement à recommander à tous ceux qui désirent travailler avec des idées modernes dans les domaines où peuvent se poser des problèmes électrochimiques ou de transfert d'électrons aux interfaces. R. Monnier

Die chemische Affinität. Von E. Wiberg. 2., umgearbeitete Auflage. de-Gruyter-Lehrbuch. 327 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin / New York 1972. Kartiert DM 34,-. – Mit dem Büchlein, dessen Titel einen alten, vorübergehend aus der Übung gekommenen Begriff wieder zu Ehren kommen läßt, versucht der Autor die Gesetze der Thermodynamik dem Anfänger auf simpelste Weise nahezubringen. Dies gelingt ihm in bewundernswürdiger Weise, ohne irgendwelche nennenswerte Ansprüche auf mathematische Kenntnisse stellen zu müssen. Er erreicht damit eine wichtige Schicht von Jüngern der Naturwissenschaften, denen das mathematische Denkinstrument Mühe macht. Mit der sehr reichen Auswahl von Zahlenbeispielen richtet sich das Buch wohl vor allem an chemisch orientierte Anfänger. Es dürfte aber gerade wegen seiner Anspruchlosigkeit in mathematischer Hinsicht auch Biologen und Medizinern willkommen sein. – Der Text beginnt wie üblich, mit Begriffen wie Reaktionswärme, Bildungswärme usw. und mit dem meist auch dem Anfänger evident scheinenden ersten Hauptsatz der Thermodynamik. Etwas ungewöhnlich scheint dem Rezensenten das weitere Vorgehen: Die Erläuterung des zweiten Hauptsatzes erfolgt anhand der «Reaktionsarbeit» zunächst ohne Erwähnung der Entropie. Das alle Stoff- und Energie-Umwandlungsprozesse beherrschende Naturgesetz wird dadurch als ein recht abstrakt erscheinendes formales Prinzip dargelegt. Hier sehe ich eine gewisse Gefahr für den Anfänger, der eben im Be-

griffe steht, mit Atomen und Molekülen vertraut zu werden und chemische Reaktionen vor seinem inneren Auge als Zerfall und Aufbau von Gebilden definierter Geometrie darzustellen gewohnt ist. Der Entropiebegriff wird erst später im Zusammenhang mit der Hilfsvorstellung einer Zerlegung des Begriffes thermische Energie in einen Kapazitäts- und einen Intensitätsfaktor eingeführt. Auf diese Weise kommt die für die chemische Denkweise enorm wichtige gedankliche Verknüpfung des Richtungszwangs aller Prozesse mit dem Ordnungszustand der Materie recht spät. Daß Entropie häufig recht anschaulich durch den Grad an Unordnung und durch die Freiheitsgrade der Atome und Moleküle gedeutet werden kann, wird leider nur am Rande vermerkt. Äußerst wertvoll ist das Buch durch die ausführlich behandelten Anwendungsbeispiele im Kapitel über Reaktionspotentiale und durch die ungewöhnliche Reichhaltigkeit der Tabellen thermodynamischer Größen.

S. Fallab

Weitere eingegangene und angekündigte Bücher

Besprechung vorbehalten

- Analytical Atomic Absorption Spectrometry.* Von W. J. Price. XII+239 Seiten. Verlag Heyden, London/New York 1972. Gebunden £ 5.80.
- Phase Transitions and Critical Phenomena*, Vol. 2. Herausgegeben von C. Domb und M. S. Green. XVIII+518 Seiten. Academic Press, London/New York 1972. Gebunden £ 10.-.
- Atomic and Molecular Structure: The Development of our Concepts.* Von W. J. Lehmann. XIX+449 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 5.50
- Spectroscopie Organique.* Principes et applications. Von P. Laszlo und P. J. Stang. XVI+377 Seiten. Verlag Hermann, Paris 1972. Broschiert F 54.
- Chemistry of Terpenes and Terpenoids.* A survey for advanced students and research workers. Herausgegeben von A. A. Newman. XIII+449 Seiten. Academic Press, New York/London 1972. Gebunden £ 8.00.
- Biochemical Applications of Mass Spectrometry.* Herausgegeben von G. R. Waller. XIV+872 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 19.75.
- The Early Transition Metals.* Von D. L. Kepert. X+499 Seiten. Academic Press, London/New York 1972. Gebunden £ 8.00.
- Lehrbuch der Quantentheorie.* Von O. Hittmair. XVI+432 Seiten. Verlag Thieme, München 1972. Gebunden DM 120,-.
- Elektronenspin-Resonanz.* Von F. Schneider und M. Plato. Thieme-Taschenbücher, Band 40. VIII+220 Seiten. Verlag Thieme, München 1972. Broschiert DM 19,80.
- The Chemistry of Acyl Halides.* Herausgegeben von S. Patai. The Chemistry of Functional Groups. XIV+547 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 11.50.
- Cosmetics.* Science and Technology. Herausgegeben von M. S. Balsam und E. Sagarin. 2nd Edition. Vol. I, XVIII+605 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 11.00.
- Symmetry, A Stereoscopic Guide for Chemists.* Von I. Bernal, W. H. Hamilton und J. S. Ricci. VIII+180 Seiten. Verlag Freeman, San Francisco/London 1972. Gebunden £ 4.30.
- The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys.* Von W. B. Pearson. XVIII+806 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 13.80.
- Heterogene Katalyse.* Von E. G. Schlosser. Chemische Taschenbücher, X+178 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1972. Broschiert DM 24,-.

Diels-Alder-Reaktion. Von H. Wollweber. VIII+270 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1972. Gebunden DM 78,-.

Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung. Von Nguyễn Trong Anh. Aus dem Französischen übersetzt von H. J. Hansen und H. Heimgartner. XVI+254 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1972. Broschiert DM 28,-.

Systematic Analysis of Surface-Active Agents. Von M. J. Rosen und H. A. Goldsmith. 2nd Edition. XVI+591 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 10.80.

Thermal Analysis Abstracts. Editor: J. P. Redfern. 1st Issue: May 1972. Heyden, Publisher, London/Rheine. Price: DM 360,- per annum, including binder and cumulative subject index.

Statistical Methods in Research and Production. Von O. L. Davies und P. L. Goldsmith. XIV+478 Seiten. Published for Chemical Industries Limited by Oliver & Boyd, Edinburgh 1972. Gebunden £ 5.00.

Zeitschriften

Angewandte Chemie. Herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Redaktion: H. Grünewald, O. Smrekar, G. Kruse. 6940 Weinheim/Bergstraße, Boschstraße 12. Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim/Bergstraße.

Nr. 11, 84. Jahrgang, Erstes Juni-Heft 1972: Chemische Synthese von Polynucleotiden, K. L. Agarwal, A. Yamazaki, P. J. Cashion und H. G. Khorana. – Kernmagnetische Resonanz in der Festkörperchemie, A. Weiß. – Neuere nicht-steroidartige entzündungshemmende Wirkstoffe, T. Y. Shen.

Nr. 12, 84. Jahrgang, Zweites Juni-Heft 1972: Aus der Chemie der Carbenoide und anderer thermolabiler Organolithium-Verbindungen, G. Köbrich. – Intermolekulare Wechselwirkungen: van-der-Waals-Moleküle, G. E. Ewing.

Chemie-Ingenieur-Technik. Herausgeber: Gesellschaft Deutscher Chemiker. DECHEMA Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen. Verein Deutscher Ingenieure: Verfahrenstechnische Gesellschaft. Hauptschriftleitung: D. Moegling und K. Steffes, 6940 Weinheim/Bergstraße, Boschstraße 12. Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim/Bergstraße.

Nr. 11, 44. Jahrgang, Juni 1972: Dynamische Messung des relativen Gehaltes in Blasensäulen mittels Absorption von Röntgenstrahlen, H. Köbel, R. Beinhauer und H. Langemann. – Feinfraktionierung von Isopren, H. Scherb. – Hydroformulierung mit Rhodiumcarbonyl-tert.-Amin-Komplekxkatalysatoren, B. Fell und A. Geurts. – Zur Simulation und Optimierung der katalytischen Methanisierung von Kohlenmonoxid in einem Gas/Flüssigkeits-Reaktor, H. Hammer und H. W. Langensiepen. – Untersuchungen zum Furnaceruss-Prozeß an einem Modellreaktor, G. Kühner und G. Dittich. – Die innere Reflexions- oder ATR-Spektroskopie und ihre Anwendung in der Oberflächen-Chemie, Dr. Ing. E. Gallei. – Hochtemperatur-Brennstoffzellen mit keramischen Elektrolyten zur Umsetzung billiger Brennstoffe. Teil II: Aufbau und Wirtschaftlichkeit von HTBZ-Aggregaten und deren Anwendungsmöglichkeiten, W. Fischer, H. Kleinschmager, F. J. Rohr, R. Steiner und H. H. Eisel.

Nr. 12, 44. Jahrgang, Juni 1972: Tragfähigkeit geschweißter und bei erhöhter Temperatur beanspruchter Druckbehälter, K. Wellinger, K. Kußmaul und E. Krägeloh. – Versprödung austenitischer Verbindungs-schweißungen und Schweißplattierungen, M. Puschner. – Spezielle Probleme bei der Ge-

staltung geschweißter Apparate aus Sonderwerkstoffen, H. R. Kautz, F. Brühl und P. Drefke. – Schweiß- und prüftechnische Gesichtspunkte zur Konstruktion von Chemieapparaten, W. Thießen und H. Herrmann. – Warmfestigkeit von Schweißverbindungen ferritischer Stähle, E. Jahn. – Bedeutung der Oberflächenbehandlung von Schweißnähten im Apparatebau im Hinblick auf das Korrosionsverhalten, K. Risch. – Aussagefähigkeit von Warmrißprüfverfahren für die Warmriß-Sicherheit von geschweißten Bauteilen, K. Wilken. – Rißbildung beim Spannungsarmglühen von Schweißverbindungen, R. Banga, K. Detert und H. Fischdick. – Sprödbrechtsicherheit geschweißter Verbindungen bei Raumtemperatur und tiefen Temperaturen, T. Varga. – Das Problem der Wechseldehnungs-Versprödung bei rissigen Bauteilen, K. Kußmaul. – Ermüdungsprobleme geschweißter Verbindungen, M. Briner. – Morphologie und Versprödung in der wärmebeeinflussten Zone hochfester Stähle, G. H. Mück. – Anwendung des Finit-Element-Verfahrens zur Bestimmung der Festigkeit von Schweißkonstruktionen, D. Radaj.

CZ Chemie – Technik. Verfahrenstechnik, Chemische Apparatur, Betriebs- und Laborpraxis. Redaktion: CZ-Chemie – Technik, 6900 Heidelberg 1. Dr. Alfred Hüthig Verlag GmbH, D-6900 Heidelberg 1.

Nr. 6, 1. Jahrgang, Juni 1972: Die bauliche Konzeption des Dechema-Instituts in Frankfurt/Main, C. M. von Meysenbug. – Zur Typenplanung chemischer Hochschulinstitute, W. Kiedaisch. – Das Destillationslaboratorium von heute für analytische, präparative und verfahrenstechnische Aufgaben, I: Destillationseinrichtungen für den Mikromaßstab, H. Stage. – Erfahrungen mit Prozeßrechnern in der chemischen Industrie, G. Strohmman. – Meß-, Steuer- und Regeltechnik zur Prozeßautomation, P. H. Merz. – Freiprogrammierbare Prozeßautomation – ein Anwendungsgebiet der pneumatischen Digitaltechnik, B. Knörr. – Einsatz der Röntgenfluoreszenzanalyse zur Prozeßkontrolle, U. Jecht. – Technische Analyse nach dem Prüfröhrchenverfahren, K. Leichnitz.

Die Naturwissenschaften. Organ der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte. Herausgeber: Hansjochum Autrum und Friedrich L. Boschke. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York.

Nr. 6, 59. Jahrgang, Juni 1972: Struktur und Wirkung der Amatoxine, Th. Wieland. – Membrane Proteins of the Nervous System, T. V. Waehnelndt und V. Neuhoff. – Zur Synthese von biologisch voll-aktivem Sekretin, E. Wünsch. – The Determination of the Heavy Atom Positions in Tobacco Mosaic Virus from Double Heavy Atom Derivatives, K. C. Holmes, E. Mandelkow and J. Barrington Leigh. – Kinetik chemischer Elementarreaktionen, Ch. Ottinger. – Die Reduktion der Eisenerze. Teil I: Physikalisch-chemische Grundlagen, H. J. Engell, H. J. Grabke und W. Pluschkell.

Die Elsevier Sequoia SA, a member of associated scientific publishers, P.O. Box 851, CH-1001 Lausanne, ersucht uns auf ihr nachfolgendes wissenschaftliches Zeitschriftenprogramm hinzuweisen:

- Journal of Fluorine Chemistry
- Radiochemical and Radioanalytical Letters
- Progress in Organic Coatings
- Mechanisms of Ageing and Development
- Forensic Science
- Chemical Engineering Journal
- Journal of Photochemistry
- Electrodeposition and Surface Treatment

Forschung Wissenschaft

ENDOR of Organic Radicals in Solution*

By KLAUS MÖBIUS and KLAUS-PETER DINSE

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin, Berlin 33 (Germany)

Summary

A survey is given over the ENDOR method as applied to organic doublet radicals in solution. After discussing the experimental requirements for successful ENDOR-in-solution work, selected examples are presented which demonstrate the power and limitations of the ENDOR method. The examples chosen cover ENDOR work on protons, ^{19}F , ^{14}N , and ^{13}C nuclei in radicals dissolved in isotropic and anisotropic solutions. Some emphasis is put on ^{14}N -ENDOR in liquid crystals because by this technique quadrupole couplings of radicals in solution can be measured directly from the line positions. In an Appendix a complete survey is given of ENDOR-in-solution publications.

Introduction

Electron-Nuclear-Double-Resonance (ENDOR) has already proven to be a very powerful spectroscopic method for the investigation of the magnetic interactions between an unpaired electron and nuclei in complex paramagnetic systems. In an ENDOR experiment the intensity of an electron spin resonance (EPR) signal is monitored as the frequency of a nuclear spin resonance (NMR) radio source is swept. The main advantage of ENDOR compared with EPR is the better resolution of the spectra obtained, as is demonstrated in Fig. 1.

Although the ENDOR spectrum exhibits much fewer lines, it contains the same information about the hyperfine interactions in this radical as the confusing multiline EPR spectrum.

In this paper we start with a brief description of the ENDOR experiment from which we deduce the experimental requirements for successful ENDOR-in-solution work. In the subsequent section we discuss with some length selected examples which demonstrate the power and limitations of the ENDOR method. This discussion is divided into two main parts: 1. ENDOR in isotropic solutions and 2. ENDOR in liquid crystals.

In an Appendix a complete survey is given of the ENDOR-in-solution results hitherto reported in the literature.

The ENDOR Experiment

The ENDOR experiment will be described with the aid of Fig. 2, showing the energy level scheme of a radical containing 4 equivalent protons in a magnetic field. The interactions responsible for the various splittings are summarized in the following Spin-Hamiltonian:

$$\hat{H}/h = \frac{\gamma_e}{2\pi} H_0 S - \frac{\gamma_n}{2\pi} H_0 I + A \cdot SI. \quad (1)$$

The main splitting is due to the electronic ZEEMAN interaction $\frac{\gamma_e}{2\pi} H_0 S$, the interactions responsible for the other splittings are the nuclear ZEEMAN and hyperfine interactions $\frac{\gamma_n}{2\pi} H_0 I$ and $A \cdot SI$, respectively.

The hfs coupling constant A is scalar as long as radicals in solution are considered. In nematic liquid crystals A contains contributions from the traceless part of the hfs tensor.

In the strong field approximation the energy eigenvalues, classified by the magnetic spin quantum numbers m_s and m_I , are given by

$$E_{m_s m_I}/h = \frac{\gamma_e}{2\pi} H_0 m_s - \frac{\gamma_n}{2\pi} H_0 m_I + A m_s m_I, \quad (2)$$

i. e. for a specific m_s state the hfs levels are equidistant.

* Presented at the Chemical Colloquium of the University of Zürich (Switzerland) on February 15, 1972 by K. Möbius.

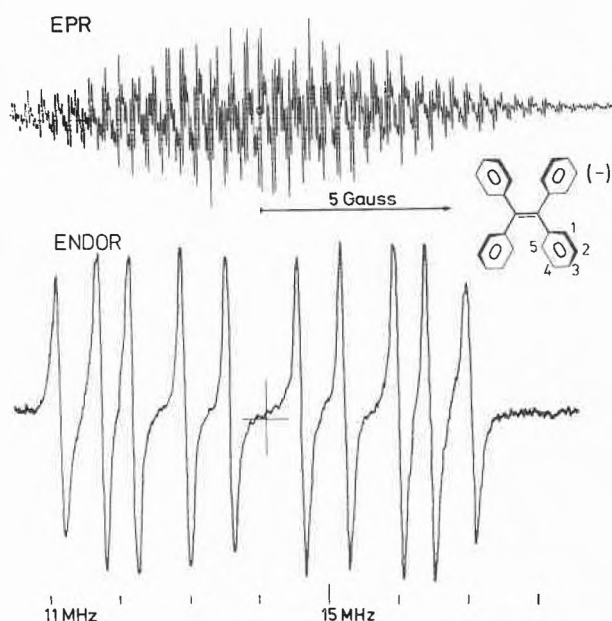
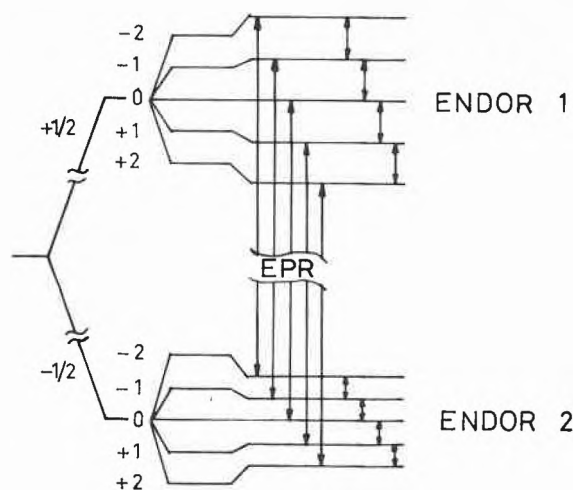


Figure 1. EPR and ENDOR spectra of the tetraphenyl-ethylene radical anion⁵³



$$E/h = (\gamma_e/2\pi)H_0 m_S - (\gamma_n/2\pi)H_0 m_I + A m_S m_I$$

$$\nu_{\text{ENDOR}} = |\nu_n \pm A/2|, \Delta m_S = 0, \Delta m_I = \pm 1$$

$$\nu_n = (\gamma_n/2\pi)H_0$$

Figure 2. Energy level scheme of a radical containing 4 equivalent protons in a magnetic field ($A < 0$)

In an EPR experiment, therefore, by irradiating at a fixed frequency and sweeping the magnetic field one observes 5 EPR lines with binomial intensity distribution. In an ENDOR experiment the sample is irradiated with two rf fields: With the microwave field an EPR transition $\Delta m_S = \pm 1$, $\Delta m_I = 0$ is saturated at a fixed magnetic field. Additionally an rf field of varying frequency is applied saturating the NMR transitions $\Delta m_I = \pm 1$ of the nuclei coupled to the unpaired electron. As a result EPR transitions can be desaturated by the NMR transitions provided both transitions have energy levels in common. In an ENDOR spectrum, therefore, the enhanced EPR signal intensity is plotted versus the NMR frequency, showing that ENDOR is a variant of NMR, the unpaired electron serving as the detector.

Because of the pumping of the microwave transitions and the quantum transformation from NMR to EPR, ENDOR is more sensitive than NMR roughly by a factor of 10^5 . Compared with EPR, however, one loses at least a factor of 10. On the other hand, one gains in resolution, because every group of equivalent nuclei—no matter how many nuclei are involved—contributes only 2 ENDOR lines due to the first order degeneracy of the NMR transitions within these groups for a given m_S state. Especially for low symmetry radicals this gain in resolution can be very drastic.

The 2 ENDOR lines are displayed for every nucleus in a doublet radical at the following frequencies:

$$\nu_{\text{ENDOR}} = |\nu_n \pm A/2|, \quad (3)$$

where $\nu_n = \frac{\gamma_n}{2\pi} H_0$ is the nuclear LARMOR frequency. For protons, A is generally smaller than ν_n , so that both ENDOR lines are symmetrically displayed about ν_n and separated by A .

The gain in resolution has to be paid for by additional experimental effort compared with EPR. The reason for the experimental difficulties can be deduced from Fig. 3.

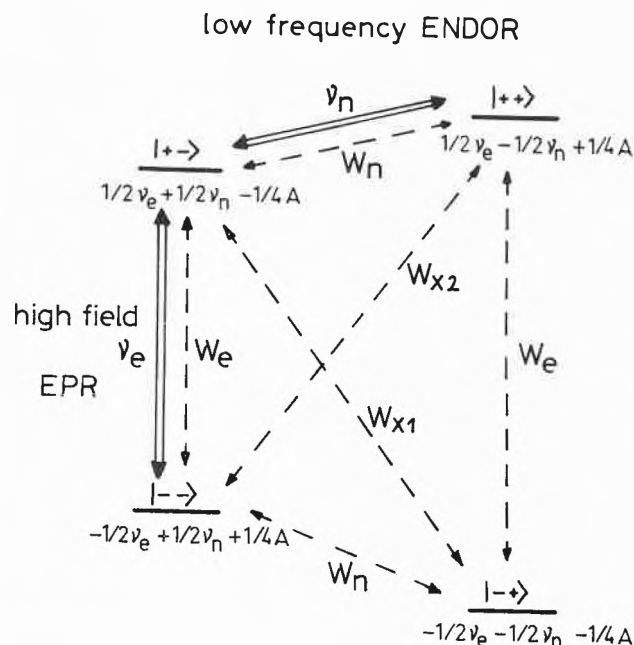


Figure 3. Energy level scheme for $S = 1/2$, $I = 1/2$. For the notation used see text

It shows the energy levels for the most simple case $S = 1/2$, $I = 1/2$, both spins being coupled by an hfs constant $A > 0$, $A/2 > \nu_n$. Two different EPR and two different NMR transitions can be induced, the frequencies being $\nu_e = \frac{\gamma_e}{2\pi} H_0 \pm A/2$, $\nu_n = \frac{\gamma_n}{2\pi} H_0 \pm A/2$, respectively.

The relaxation rates between the energy states are denoted by W_e , W_n , W_{x1} , and W_{x2} . For isolated molecules in solution the electronic relaxation W_e is mainly induced by modulation of the anisotropic electron ZEEMAN, the electron nuclear dipole, and the spin rotational interactions. W_n , however, is mainly determined by the pseudo-secular term $I_{\pm} S_{\pm}$ in the anisotropic hfs coupling. Cross relaxations W_{x1} , W_{x2} are due to nonsecular terms $I_{\pm} S_{\mp}$ and $I_{\pm} S_{\pm}$ of the same interaction. For protons in aromatic radicals they can be neglected³. In case of ^{14}N and ^{13}C radicals, however, their influence on the ENDOR intensity ratio could be detected (*vide infra*).

In a phenomenological description of the ENDOR effect, the ENDOR enhancement can be explained by a change of the effective electron spin lattice relaxation time T_{1e} . This is equivalent to a solution of modified BLOCH equations. The change in T_{1e} is achieved by

opening an additional relaxation path $|+-\rangle \rightarrow |++\rangle \rightarrow | - + \rangle \rightarrow | -- \rangle$ (see Fig. 3). The magnitude of ΔT_{1e} —and therefore the ENDOR enhancement—depends on the rf induced net transition rate between $|+-\rangle$ and $|++\rangle$ and on the relative magnitude of the relaxation rates W_e and W_n .

From Fig.3 we can deduce the three main conditions which have to be fulfilled for successful ENDOR-in-solution work:

At first one has to saturate one of the EPR transitions, which is equivalent to the condition

$$\gamma_e^2 H_1^2 T_{1e} T_{2e} \approx 1. \quad (4)$$

The same condition holds for the irradiated NMR transition in order to compete effectively with the direct relaxation path:

$$\gamma_n^2 H_n^2 T_{1n} T_{2n} \geq 1. \quad (5)$$

As can easily be seen by analogy with an electric circuit diagram in which the relaxation rates are treated as conductances, the optimum ENDOR enhancement is achieved for

$$W_n/W_e = 1, \quad (6)$$

if one neglects any cross relaxation. This third condition has to be approximated by choosing suitable solvents and sample temperatures. Because of the large difference in the transition frequencies ν_n and ν_e , the spectral density functions of the perturbing local fields show a different dependence on the rotational correlation time τ_R . As τ_R can be related to the temperature T and the macroscopic viscosity η of the solvent by the STOKES-EINSTEIN relation, the ratio W_n/W_e is given by⁵

$$\frac{W_n}{W_0} = C \cdot \left(\frac{\eta}{T} \right)^2, \quad (7)$$

C being a constant independent of temperature. As the viscosity depends strongly on T , it is obvious, that optimum ENDOR enhancement requires a carefully selected temperature. Fortunately this requirement can be met for a variety of common solvents, like for instance toluene, dimethoxyethane, isopentane, by spectroscoping just above their melting points.

These three conditions can be summarized to

$$H_2 \geq \left(\frac{T_{2e}}{T_{2n}} \right)^{1/2} \cdot \frac{\gamma_e}{\gamma_n} \cdot H_1, \quad (8)$$

which enables one to estimate the magnitude of the required NMR field H_2 . For common organic doublet radicals the factor containing the homogeneous EPR and NMR linewidth parameters T_{2e} and T_{2n} is in the range of 0.3 to 1. From the EPR saturation behaviour of these radicals the microwave field H_1 can be estimated to be of the order of 50 mOe (amplitude, rotating frame). It

follows that proton ENDOR already requires NMR fields as high as 10 to 30 Oe (amplitude, rotating frame). An rf power of about 500 W is needed to produce radio frequency fields of this magnitude over a reasonable sample volume. This causes problems in rf pick-up and long term stability of the spectrometer. The first successful ENDOR-in-solution work on organic radicals was therefore published not earlier than 1964 by HYDE and MAKI¹, although FEHER³⁸ has performed first low temperature ENDOR experiments already in 1956.

At helium temperature $T_{2e}/T_{2n} \ll 1$, and furthermore the microwave saturation field H_1 is much smaller than in solution, so that the ENDOR condition (8) can be fulfilled with much smaller H_0 fields.

As ENDOR signals are only some percent of the EPR intensity, ENDOR spectra often suffer from low signal-to-noise ratios. Unfortunately, it is not possible to increase the radical concentration to more than about 10^{-3} m. because at higher concentrations spin exchange diminishes the ENDOR enhancement⁵.

ENDOR spectrometer

Fig.4 shows the block diagram of the ENDOR spectrometer built in this laboratory³⁶.

The NMR transmitter is tunable in the range from 5 to 30 MHz, operating in the cw mode. The maximum rf output is 1 kW producing an NMR field at the sample of about 35 Oe (amplitude, rotating frame). The amplitude can be continuously adjusted and is electronically regulated within 5% over the whole frequency range.

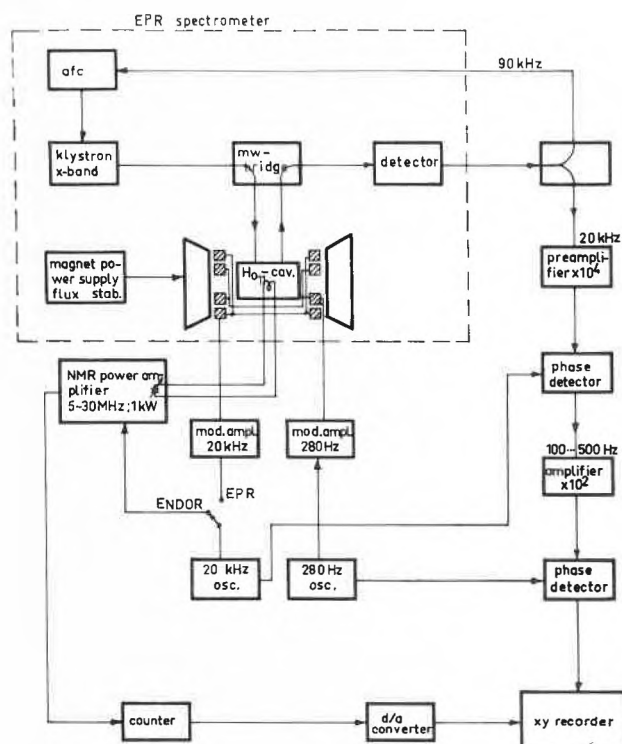


Figure 4. Block diagram of a cw high-power ENDOR spectrometer³⁶

The tank circuit of the power tetrodes consists of a tunable vacuum capacitor and the NMR field producing two-turn loop which is placed within the H_{011} cylindrical cavity. The cavity is formed by a pile of 10 concentric rings, each of which is water cooled as is the rf loop. In order to reduce spurious signals the ENDOR signal is doubly coded by a low-frequency ZEEMAN modulation and a 20 kHz frequency modulation of the NMR oscillator. Due to the phase sensitive detection the ENDOR signals are recorded in a first derivative form. The overall stability of the ENDOR spectrometer is so high that ENDOR can even be performed on resolved hfs components without using a field-frequency-lock. CW-spectrometers with lower rf-field capability were described by MAKI *et al.*¹⁰ and ALLENDOERFER *et al.*²⁸. A pulsed spectrometer which is also commercially available (Varian) has been described in detail by HYDE^{2,8}.

Selected examples of ENDOR in isotropic solution

1. Assignment of ENDOR lines

For an assignment of hfs splitting constants to specific positions within the molecule it is important to know the number of contributing protons. In contrast to NMR and EPR this information is often obscured in ENDOR spectra. Fig. 5 shows as example the ENDOR spectrum of the radical tri-*t*-butyl-phenoxy in mineral oil at room temperature. It is obvious, that the relative line

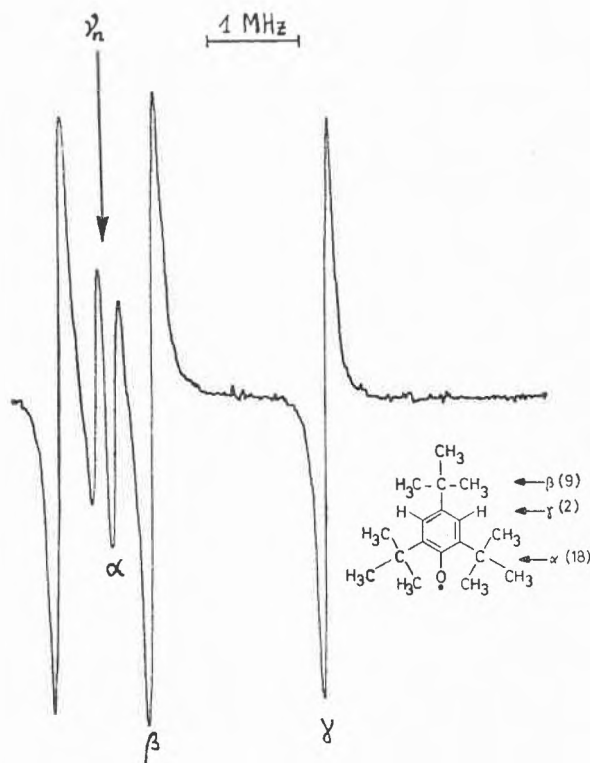


Figure 5. ENDOR spectrum of the tri-*t*-butyl-phenoxy radical in mineral oil at room temperature. In parenthesis the number of equivalent protons is given

intensities do not at all reflect the number of contributing protons. One reason for this discrepancy is the dependence of the anisotropic dipole-dipole interaction—which is responsible for the nuclear relaxation rate W_n —on the unpaired spin density distribution throughout the radical. In principle it is possible to determine this interaction for each radical position by the formulae given by MCCONNELL and STRATHDEE³⁹, but a thorough investigation of this problem remains to be done. Preliminary attempts which only considered π contributions remained unsatisfactory²⁶. For coupling constants which are comparable with the EPR line width parameter T_{2e}^{-1} the problem of independent saturation of different EPR-hfs-components has to be considered. Due to the overlap of the different EPR levels an independent saturation is no longer possible, so that the irradiating NMR field cannot enhance the EPR absorption. A quantitative analysis gives the observed relative ENDOR intensity^{20, 27}:

$$I_{\text{obs}} = I_{\text{max}} \frac{T_{2e}^2 \cdot A^2}{T_{2e}^2 \cdot A^2 + 0.063}, \quad (9)$$

where I_{max} is given by the number of protons, and A is the hfs coupling in MHz.

Fortunately, there exist various possibilities to overcome the difficulty of assignment in ENDOR. The most convincing method is successive deuteration, as has been demonstrated for the triphenylphenoxy radical⁹. Due to the large difference in gyromagnetic ratios of the proton and deuteron ($\gamma_P/\gamma_D \approx 6.5$) the ENDOR lines of the deuterons do not show up in the proton ENDOR spectrum. This is in contrast to EPR, where a simplification of the spectra only occurs if positions of low spin density are deuterated.

In case of different classes of protons exhibiting pronounced differences in the anisotropy of their hyperfine interactions, assignments can be facilitated by the different temperature dependences of the ENDOR line widths and intensities of these protons^{9, 23}. Such a difference exists, for instance, for ring and methyl protons. Whereas the anisotropy of ring protons amounts to about 50% of the isotropic coupling, the anisotropy of a rotating methyl group is only of the order of 10% of the isotropic coupling^{40, 41}. As a result, when cooling the sample and thereby increasing the viscosity of the solvent, the EPR and ENDOR lines of ring protons broaden at higher temperatures than the methyl proton lines because of the incomplete averaging of the anisotropic hyperfine interactions. This effect is clearly demonstrated in Fig. 6 for a pentaphenyl-cyclopentadienyl methyl derivative in isopentane, where with decreasing temperature the relative line intensities change drastically in favour of the methyl lines.

As was shown by FREED *et al.*⁷, specific coherence effects can also be used to determine the number of protons contributing to an ENDOR line. As is well known from

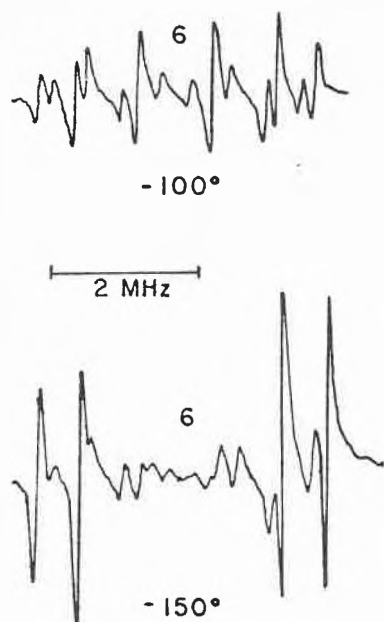


Figure 6. ENDOR spectra of 1,3,4-CH₃-pentaphenylcyclopentadienyl (for the numbering scheme see Fig. 8) in isopentane at different temperatures. The 4 most intense lines at -150°C can be assigned to methyl protons (see text)

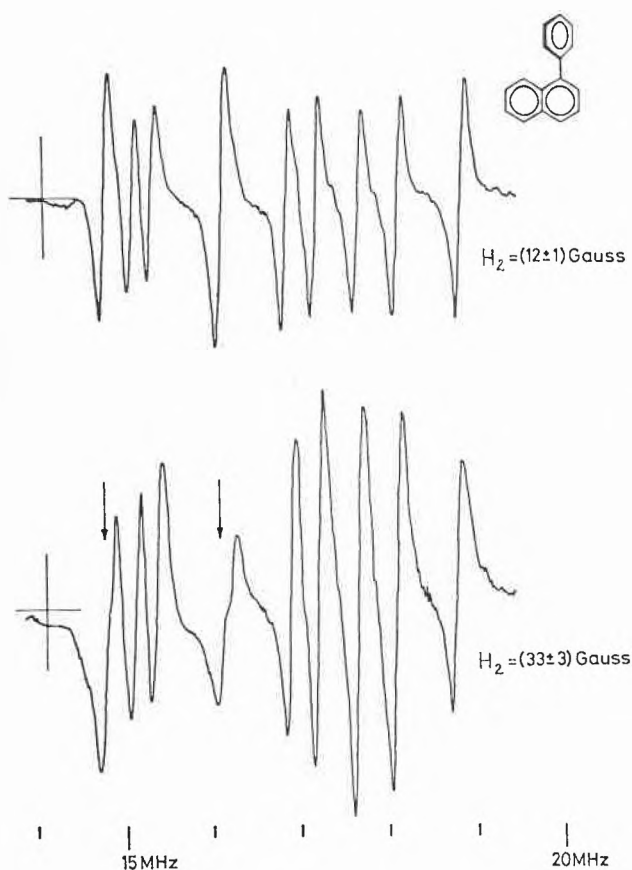


Figure 7. Part of the ENDOR spectrum of 1-phenyl-naphthalene anion radical in dimethoxyethane at two different NMR field strengths H_2 (the largest splitting is not shown). The lines exhibiting the coherence effect are marked with arrows

spin tickling experiments in NMR, in which both the irradiated and observed transitions have one energy level in common, coherence effects can influence the line shape either by a broadening or a splitting. In case of the 1-phenyl-naphthalene anion radical this effect has been used to determine the number of protons belonging to the particular ENDOR lines³⁴. From theory it turns out, that under moderate microwave saturation only groups with $I > 1/2$ (i.e. more than one proton) can show a coherence effect at high NMR fields. Ion radicals require NMR fields as high as 35 gauss (amplitude, rotating frame) in order to produce detectable effects (see Fig. 7).

At any rate, it is advisable, to check the assignment of ENDOR lines by a subsequent computer simulation of the EPR spectrum. This means that ENDOR is no substitute for high resolution EPR. As ENDOR spectra often have to be recorded under conditions different from those for optimum EPR resolution, the ENDOR hfs constants may differ by some percent from the fitted EPR results.

2. ENDOR studies of intramolecular conformational changes

As is well known from EPR and NMR studies^{42,52}, dynamic intramolecular processes can produce relaxation that can show up in line width effects, provided the characteristic time constant of the dynamic interaction is comparable with the frequency separation between resonance lines in a spectral multiplet; several MHz for EPR spectra, or a few Hz in NMR. Temperature dependent coalescence of ENDOR lines has been observed for some aromatic radicals carrying mobile side chains as substituents^{4, 11, 12, 15, 17}. This collapsing of lines was interpreted as being due to an increase in the jumping rate between different conformations, which represent different environments for the nuclear spins. Detailed studies of the ENDOR line width as function of temperature above the coalescence point resulted in reliable values for the activation energy and preexponential factors of the internal rotation of the side chain in vitamin K₁ and ubisemiquinone radical ions¹⁷. The quantitative analysis was performed in the fast jump region for a two-jump model in order to be able to make use of the relaxation theory developed by REDFIELD⁴³ and FREED⁴². The results obtained agree very well with the data from EPR line width effects. It is obvious that in case of low symmetry radicals the ENDOR technique can be a very powerful tool in analysing intramolecular processes.

3. ENDOR study of the lifting of orbital degeneracy by methyl groups^{23, 25}

In general, the effect of a methyl substituent on the spin density distribution in a free radical is very small. However, as has been shown in EPR and NMR studies of the substituted benzene anion radicals^{44, 45}, the effect can be

significant if the orbital ground state of the parent radical is two-fold degenerate and methyl substitution, by lowering the symmetry, removes the degeneracy.

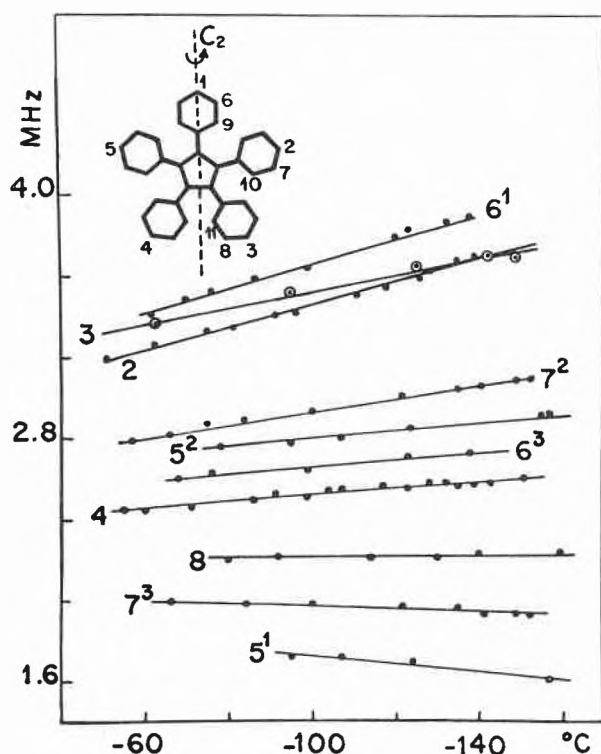


Figure 8. Methyl coupling constants of compound 2 through 8 in isopentane as a function of temperature

Compound (2): 1-CH₃-PPCPD; (3): 2,5-CH₃-; (4): 3,4-CH₃-; (5): 1,2,5-CH₃-; (6): 1,3,4-CH₃-; (7): 2,3,4,5-CH₃-; (8): 1,2,3,4,5-CH₃-

The observed position is indicated by a superscript

A HÜCKEL MO calculation for the pentaphenylcyclopentadienyl radical (PPCPD) and its penta-methyl derivative assuming D₅ symmetry shows that the unpaired electron occupies an orbital which is doubly degenerate. Incomplete *p*-methyl-substitution lowers the symmetry to C₂ thereby splitting the two lowest states by an amount ΔE . In the PPCPD derivatives ΔE is expected to be of the order of kT because of the strong electron delocalization. As a result the measured hfs constants will be a weighted average between the splittings in the symmetric and antisymmetric states. By means of the ENDOR technique it was feasible to analyze the hyperfine structure of the methyl substituted PPCPD radicals 2 through 8 (see Fig. 8) and study the temperature dependence of their methyl splitting constants. As result the symmetry of the ground states of the various PPCPD derivatives could be determined together with the corresponding energy gaps between the ground state and the thermally accessible excited doublet state. The results could be rationalized within the HMO scheme in terms of a simple electrostatic model of the CH₃ group.

4. ENDOR studies of nuclei other than protons

Considerable effort was invested to extend the ENDOR spectroscopy to nuclei other than protons. The first success was reported for ¹⁹F in β -position, whereas no fluorine ENDOR lines could be observed so far for ¹⁹F in α -position, i.e. fluorine directly bonded to the π -system¹³. A possible explanation for this observation is given by the pronounced difference in the anisotropy of the fluorine hyperfine tensors in α - and β -position. For α -fluorine the traceless part of the hfs tensor is much larger than for β -fluorines⁴⁶. Therefore it may be extremely difficult to saturate the NMR transitions in the slow motion temperature region ($\omega_e \tau_R \gg 1$), which means that condition (5) cannot be fulfilled. In addition line broadening will occur because there is no complete averaging of the traceless part of the hfs tensor. We expect α -fluorine ENDOR to be possible at elevated temperatures where $\omega_e \tau_R \ll 1$. In this region, however, W_e will normally exceed W_n considerably so that according to condition (6) only small ENDOR enhancements will be observed.

Similar problems are expected for ENDOR work on ¹³C nuclei because of the large anisotropic hfs tensor. Recently, however, we succeeded in observing ¹³C-ENDOR of isotopically enriched benzophenone anion radicals (Fig. 9)³⁷. In order to avoid interference of the

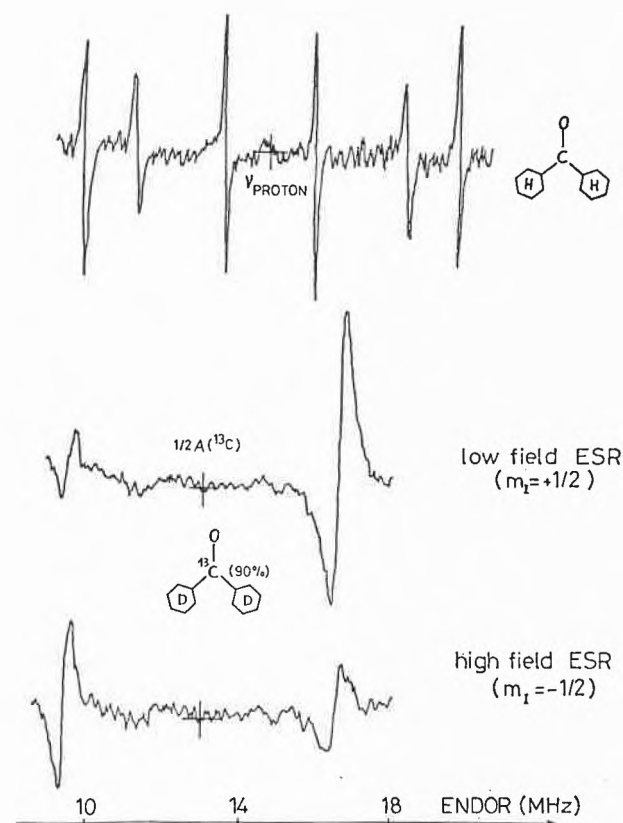


Figure 9. Proton and ¹³C ENDOR spectra of benzophenone anion radical in dimethoxyethane at 210°K and 270°K, respectively. The *m_I* dependence of the relative ¹³C ENDOR line intensities can be attributed to cross relaxation (see text)

weak ^{13}C lines with the large proton lines, the sample was perdeuterated. A detailed study of the various relaxation mechanisms, contributing to the ^{13}C -ENDOR enhancement is in progress.

For nuclei with a gyromagnetic ratio considerably smaller than that of protons, discouraging large NMR fields are to be expected according to eq. (8). With nitroxide radicals as an example, LENIART *et al.*¹⁹ have shown that by means of the rf enhancement factor, which increases the effective NMR field at the nucleus, ENDOR-in-solution for such nuclei will nevertheless be possible, provided the isotropic hfs coupling constant is sufficiently large. From a simple physical picture⁴⁷ the effective NMR field can be deduced to be

$$H_2^{\text{eff}} = H_2 \left(1 - m_s \cdot \frac{A'}{H_0} \cdot \frac{\gamma_e}{\gamma_p} \cdot \frac{\gamma_p}{\gamma_I} \right), \quad (10)$$

where A' is the isotropic hfs constant in gauss.

For the radicals studied A' was in the order of 15 gauss, resulting in an enhancement factor of 21.

By use of this formula, we can estimate that for any nucleus ENDOR-in-solution will be possible if A' is at least in the order of 10 gauss. For this estimate we have required, that the rf induced transition rates should be the same as for protons, equal NMR line widths provided.

The ENDOR spectra of ^{14}N and ^{13}C nuclei have one feature in common: The two ENDOR lines are of different intensity, and the intensity ratio depends on the m_I -value of the saturated EPR transition. As can be seen from Fig. 3, this can be explained by considering cross relaxations with the rates W_{x_1} and W_{x_2} . Generally these rates are different. In the limiting case of fast tumbling ($\omega_e \tau_R < 1$) and predominant anisotropic electron nuclear dipole interaction one obtains $W_{x_2} = 4 W_n$ and $W_{x_1} = \frac{2}{3} W_n$ ¹⁹. Obviously there is a difference in the effectiveness of these additional relaxation paths when saturating different EPR transitions. By increasing the viscosity of the solvent, and thereby τ_R , cross relaxation can be switched off³⁵, resulting in nearly equally intense ENDOR lines.

5. ENDOR in liquid crystals

When performing spectroscopy in isotropic solvents information is lost because the measured interactions represent only the traces of the tensors in the corresponding Spin-Hamiltonian, whereas anisotropic contributions are averaged to zero by the Brownian motion of the molecules. Only in favourable cases, the width of the hyperfine lines can be used to extract some information about anisotropic interactions⁴⁸.

However, by using a liquid crystal as solvent, the molecular motion of the solute molecules can be restricted in such a way that they become partially aligned. In magnetic resonance experiments liquid crystals with a nematic mesophase are especially suitable, because an

alignment can be achieved by magnetic fields of some kilogauss¹³.

As a consequence the positions of the hyperfine lines now depend additionally on the magnitude of the anisotropic interactions and on the degree of alignment⁵⁰.

The magnitude of the shift of the hfs lines between isotropic and nematic phases is given by⁵⁰:

$$\Delta a = O_{33} A'_{33} + \frac{1}{3} (O_{11} - O_{22}) (A'_{11} - A'_{22}) \quad (11)$$

where the $O_{ii} = \frac{1}{2} (3l_i^2 l_i - 1)$ and the A'_{ii} are the elements of the traceless ordering and hyperfine tensors, respectively (l_i is the direction cosine between the molecular axes i and the magnetic field direction).

If at least one of these tensors is axially symmetric, eq. (11) reduces to

$$\Delta a = O_{33} \cdot A'_{33}. \quad (12)$$

From the measured shift one can therefore deduce the ordering parameter when the hyperfine tensor component is known or vice versa. From the sign of the shift it is furthermore possible to determine the sign of the isotropic hyperfine coupling constant and thereby the sign of the π spin density⁵⁰.

With EPR these advantages of liquid crystals have been demonstrated already in some detail^{50, 51}. When applying these ideas to ENDOR, the main difficulty arises from finding a suitable liquid crystal. Because of the complex relaxation mechanisms which are responsible for proton ENDOR enhancements, one is restricted to solvents of rather high viscosity³. Unfortunately, common liquid crystals like *p*-azoxyanisole exhibit nematic properties at rather elevated temperatures where their viscosity is quite small. Very recently, however, room-temperature liquid crystals of high viscosity became available. Good ENDOR enhancements could be achieved in the «Phase IV» liquid crystal (Merck, Darmstadt)³³.

We have performed ENDOR in liquid crystal experiments on the radicals: perinaphthenyl (PNT), tri-*t*-butylphenoxyl (TBP)³³, and some nitroxide radicals³⁵. PNT was chosen to probe the degree of order of the new solvent «Phase IV». The TBP radical was studied in the liquid crystal because the determination of the signs of the splitting constants was necessary to test the predictions of different MO theories.

The nitroxide radicals were investigated to determine the quadrupole coupling of a molecule in solution³⁵. For molecules in isotropic solutions quadrupole interactions cannot produce stationary lineshifts, as the interaction is represented by a traceless second rank tensor, the contribution of which is averaged to zero by rapid tumbling.

Even if the solute molecules are partially aligned by a nematic liquid crystal in a magnetic field, the quadrupole interaction cannot influence the positions of the

EPR lines, because the coupling shifts all levels connected by EPR transitions equally⁵⁰.

The appropriate Spin-Hamiltonian for a doublet radical in the nematic phase of a liquid crystal in a magnetic field has the form³⁵:

$$\bar{H}_0 = \bar{H}_{ZE} + \bar{H}_{HFS} + \bar{H}_{ZN} + \bar{H}_Q$$

with

$$\begin{aligned} \bar{H}_{ZE} &= g \beta H_0 S_z \\ &+ \left\{ g'_{33} O_{33} + \frac{1}{3} (g'_{11} - g'_{22}) (O_{11} - O_{22}) \right\} \beta H_0 S_z, \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \bar{H}_{HFS} &= A \cdot \mathbf{I} \mathbf{S} + \left\{ A'_{33} O_{33} + \frac{1}{3} (A'_{11} - A'_{22}) (O_{11} - O_{22}) \right\} \\ &\times \left\{ \mathbf{I}_z \mathbf{S}_z - \frac{1}{4} (\mathbf{I}_+ \mathbf{S}_- + \mathbf{I}_- \mathbf{S}_+) \right\} \end{aligned} \quad (14)$$

$$\bar{H}_{ZN} = -g_I \beta_I H_0 \mathbf{I}_z, \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \bar{H}_Q &= Q' \left\{ O_{33} + \frac{1}{3} \eta (O_{11} - O_{22}) \right\} \\ &\times \left\{ \mathbf{I}_z^2 - \frac{1}{3} \mathbf{I}(\mathbf{I}+1) \right\}, \end{aligned} \quad (16)$$

where

$$Q' = \frac{3e^2 q'_{33} Q}{4I(2I-1)}, \quad \eta = \frac{q'_{11} - q'_{22}}{q'_{33}}.$$

The various tensor components refer to the corresponding molecule fixed principal axes. The primed components refer to the traceless parts of the various interactions. As we treat only the interaction with the nitrogen nucleus, the summation over the other nuclei is omitted. Setting

$$A'_{33} O_{33} + \frac{1}{3} (A'_{11} - A'_{22}) (O_{11} - O_{22}) = B, \quad (17)$$

$$Q' \left\{ O_{33} + \frac{1}{3} \eta (O_{11} - O_{22}) \right\} = \bar{Q}' \quad (18)$$

and

$$\frac{(A - \frac{1}{2} B)^2}{2g \beta H_0} = C,$$

the energy eigenvalues up to second order are:

$$\begin{aligned} E_{m_s, m_I} &= \tilde{g} \beta H_0 m_s - \tilde{g}_I \beta_I H_0 m_I + (A + B) m_s m_I \\ &- C m_s m_I^2 + \bar{Q}' m_I^2, \end{aligned} \quad (19)$$

where

$$\tilde{g} = g \left\{ 1 + \frac{CI(I+1)}{g \beta H_0} \right\}, \quad \tilde{g}_I = g_I \left\{ 1 + \frac{C}{2g_I \beta_I H_0} \right\}$$

[In (19), terms not depending on m_s or m_I have been omitted as they do not effect the EPR and ENDOR spectra.]

By saturating alternatively the three different EPR hfs components ($m_I = -1, 0, +1$), one obtains the following ENDOR frequencies:

$$h\nu_{\text{ENDOR}}(m_I = -1) = \frac{1}{2} (A + B) \pm (\tilde{g}_I \beta_I H_0 + \bar{Q}') + \frac{C}{2}, \quad (2)$$

$$h\nu_{\text{ENDOR}}(m_I = +1) = \frac{1}{2} (A + B) \pm (\tilde{g}_I \beta_I H_0 - \bar{Q}') - \frac{C}{2}, \quad (2)$$

$$h\nu_{\text{ENDOR}}(m_I = 0) = \begin{cases} \frac{1}{2} (A + B) + \tilde{g}_I \beta_I H_0 \pm \left(\bar{Q}' + \frac{C}{2} \right) \\ \frac{1}{2} (A + B) - \tilde{g}_I \beta_I H_0 \pm \left(\bar{Q}' - \frac{C}{2} \right). \end{cases} \quad (2)$$

As can be seen from (22) the EPR hfs component $m_I = 0$ can be desaturated by *four* different NMR transitions, whereas for the other two hfs components this is only possible by *two* NMR transitions. The two pairs of ENDOR lines for $m_I = -1$ and $m_I = +1$ are separated by $2\tilde{g}_I \beta_I H_0 + 2\bar{Q}'$ and $2\tilde{g}_I \beta_I H_0 - 2\bar{Q}'$, respectively. Thus by measuring the difference of these separations one directly obtains $4\bar{Q}'$. From the centers of gravity of these two pairs of ENDOR lines one can furthermore deduce the magnitude of the second order shift C .

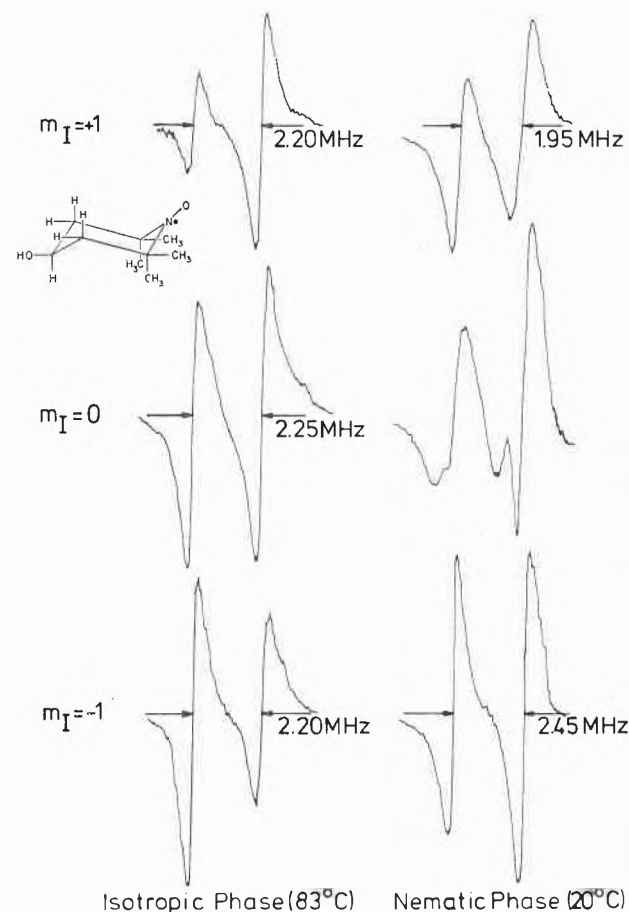


Figure 10. ¹⁴N ENDOR spectra of tanol in the isotropic and nematic phase of a room-temperature liquid crystal. For the evaluation of the quadrupole coupling see text

Fig. 10 shows the nitrogen ENDOR spectra of tanol in the isotropic and nematic phases. The influence of second order and cross relaxation effects on the spectra are discussed elsewhere³⁵. The interpretation of the observed quadrupole shift requires axial symmetry of either the ordering or quadrupole tensors. For the nitroxide radicals studied the asymmetry part in (18) turned out to be so small that a value of

$$e^2 q'_{33} Q/h = -2.5 \text{ MHz}$$

could be extracted (O_{33} can be easily obtained from EPR measurements³⁵).

Because the sign of the ^{14}N hfs splitting constant can be safely predicted, these experiments yield even the sign of the quadrupole coupling. This result could be rationalized by a TOWNES-DAILEY population analysis of the nitrogen bonds. The theory predicts that the main contribution to the observed splitting comes from the unpaired π -electron.

Acknowledgment

It is a pleasure to acknowledge the support from our collaborators R. BIEHL, M. PLATO, and H. HAUSTEIN. We want to thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft for financial assistance.

Appendix

Literature survey of ENDOR in liquid solution work

- I. Experimental techniques (2, 8, 10, 22, 28, 36)
- II. Theory (3, 5, 7, 13, 14)
- III. Proton ENDOR of neutral radicals
 1. Triphenylmethyl and its derivatives (2, 4, 9, 10, 12, 13, 15)
 2. Diphenylmethane derivatives (11)
 3. Perinaphthenyl (33,34)
 4. Pentaphenylcyclopentadienyl and its methyl derivatives (23, 25)
 5. Phenoxy radicals and their derivatives (1, 2, 6, 16, 20, 28, 32, 33)
 6. Nitroxide radicals (8, 19, 27, 35)
 7. Phenylsubstituted imidazolyl and pyrrolyl radicals (30)
 8. Flavin radicals (8)
- IV. Proton ENDOR of ion radicals
 1. Pure aromatic hydrocarbon radicals (2, 18, 26, 29, 31, 34)
 2. Semiquinone radicals (2, 17, 21, 22)
- V. Non-proton ENDOR
 1. ^{19}F in hexakis (trifluoromethyl)benzene anion (13)
 2. ^{14}N in nitroxide radicals (19, 35)
 3. ^{13}C in benzophenone anion (37)

Literature

- 1 J. S. HYDE and A. H. MAKI, *J. Chem. Physics* 40 (1964) 3117.
- 2 J. S. HYDE, *J. Chem. Physics* 43 (1965) 1806
- 3 J. H. FREED, *J. Chem. Physics* 43 (1965) 2313.
- 4 J. S. HYDE, R. BRESLOW, and CH. DEBOER, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 4763.
- 5 J. H. FREED, *J. Physic. Chem.* 71 (1967) 38.
- 6 J. S. HYDE, *J. Physic. Chem.* 71 (1967) 68.
- 7 J. H. FREED, D. S. LENIART, and J. S. HYDE, *J. Chem. Physics* 47 (1967) 2762.
- 8 J. S. HYDE, in A. EHRENBURG, B. G. MALMSTRÖM, and T. VÄNNGÅRD (Eds.), *Magnetic Resonance in Biological Systems*, Pergamon Press, Oxford 1967, p. 63.
- 9 J. S. HYDE, G. R. RIST, and L. E. G. ERIKSSON, *J. Physic. Chem.* 72 (1968) 4269.
- 10 A. H. MAKI, R. D. ALLENDOERFER, J. C. DANNER, and R. T. KEYS, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 4225.
- 11 C. STEELINK, J. D. FITZPATRICK, L. D. KISPERT, and J. S. HYDE, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 4354.
- 12 L. D. KISPERT, J. S. HYDE, CH. DEBOER, D. LAFOLLETTE, and R. BRESLOW, *J. Physic. Chem.* 72 (1968) 4276.
- 13 R. D. ALLENDOERFER and A. H. MAKI, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 1088.
- 14 J. H. FREED, *J. Chem. Physics* 50 (1969) 2271.
- 15 H. D. BRAUER, H. STIEGER, J. S. HYDE, L. D. KISPERT, and G. R. LUCKHURST, *Mol. Physics* 17 (1969) 457.
- 16 R. F. ADAMS and N. M. ATHERTON, *Mol. Physics* 17 (1969) 673.
- 17 M. R. DAS, H. D. CONNOR, D. S. LENIART, and J. H. FREED, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 2258.
- 18 A. LAGENDIJK, N. F. M. TROMP, M. GLASBEEK, and J. D. W. VAN VOORST, *Chem. Physic. Lett.* 6 (1970) 152.
- 19 D. S. LENIART, J. C. VEDRINE, and J. S. HYDE, *Chem. Physic. Lett.* 6 (1970) 637.
- 20 R. D. ALLENDOERFER and A. H. MAKI, *J. Magn. Res.* 3 (1970) 396.
- 21 R. D. ALLENDOERFER and R. J. PAPEZ, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 6971.
- 22 R. J. COOK and D. G. MOSS, *Proceedings of the XVIth Congress Ampère, Bukarest 1970*, p. 1109.
- 23 K. MÖBIUS, H. VAN WILLIGEN, and A. H. MAKI, *Proceedings of the XVIth Congress Ampère, Bukarest 1970*, p. 1114.
- 24 N. M. ATHERTON, A. J. BLACKHURST, and I. P. COOK, *Chem. Physic. Lett.* 8 (1971) 187.
- 25 K. MÖBIUS, H. VAN WILLIGEN, and A. H. MAKI, *Mol. Physics* 20 (1971) 289.
- 26 R. BIEHL, K. P. DINSE, and K. MÖBIUS, *Chem. Physic. Lett.* 10 (1971) 605.
- 27 R. D. ALLENDOERFER and J. H. ENGELMANN, *Mol. Physics* 20 (1971) 569.
- 28 R. D. ALLENDOERFER and D. J. EUSTACE, *J. Physic. Chem.* 75 (1971) 2765.
- 29 R. D. ALLENDOERFER and R. CHANG, *J. Magn. Res.* 5 (1971) 273.
- 30 R. D. ALLENDOERFER and A. S. POLLOCK, *Mol. Physics* 22 (1971) 661.
- 31 A. L. SHAIN, *Mol. Physics* 22 (1971) 733.
- 32 N. M. ATHERTON, A. J. BLACKHURST, and I. P. COOK, *Trans. Farad. Soc.* 67 (1971) 2510.
- 33 K. P. DINSE, R. BIEHL, K. MÖBIUS, and H. HAUSTEIN, *Chem. Physic. Lett.* 12 (1971) 399.
- 34 K. P. DINSE, R. BIEHL, K. MÖBIUS, and M. PLATO, *J. Magn. Res.* 6 (1972) 444.
- 35 K. P. DINSE, K. MÖBIUS, M. PLATO, R. BIEHL, and H. HAUSTEIN, *Chem. Physic. Lett.*, in press.
- 36 K. P. DINSE, *Z. Naturforsch.*, to be published.
- 37 K. P. DINSE, K. MÖBIUS, R. BIEHL, and M. PLATO, *Proceedings of the XVIIth Congress Ampère, Turku 1972*, to be published.
- 38 G. FEHER, *Physic. Rev.* 103 (1956) 834.
- 39 H. M. MCCONNELL and J. STRATHDEE, *Mol. Physics* 2 (1959) 129.
- 40 H. M. MCCONNELL, C. HELLER, T. COLE, and R. W. FESSENDEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 766.
- 41 J. R. MORTON and A. HORSFIELD, *J. Chem. Physics* 35 (1961) 1142.

- 42 J.H.FREED and G.K.FRAENKEL, *J. Chem. Physics* 39 (1963) 326.
- 43 A.G.REDFIELD in *Advances in Magnetic Resonance I* (J.S. WAUGH, Ed.), Academic Press, New York 1965.
- 44 J.R.BOLTON and A.CARRINGTON, *Mol. Physics* 4 (1961) 497.
- 45 E.DEBOER and J.P.COLPA, *J. Physic. Chem.* 71 (1967) 21.
- 46 M.IWASAKI, S.NODA, and K.TORIYAMA, *Mol. Physics* 18 (1970) 201.
- 47 S.GESCHWIND, in *Hyperfine Interactions* (A.J.FREEMAN and R.B.FRANKEL, Ed.), Academic Press, New York 1967.
- 48 A.HUDSON and G.R.LUCKHURST, *Chem. Rev.* 69 (1969) 161.
- 49 G.W.GRAY, *Molecular structure and the properties of liquid crystals*, Academic Press, New York 1962.
- 50 H.R.FALLE and G.R.LUCKHURST, *J. Magn. Res.* 3 (1970) 161.
- 51 H.HAUSTEIN, K.MÖBIUS, and K.P.DINSE, *Z. Naturforsch.* 24a (1969) 1764, 1768; 26a (1971) 1230.
- 52 A.CARRINGTON and A.D.McLACHLAN, *Introduction to Magnetic Resonance*, Harper & Row, New York 1967.
- 53 R.BIEHL, unpublished results.

Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen. Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen)

The Absolute Configuration of 2,7-Disubstituted Triptycenes as Determined by the Chemical Correlation*

Summary

The absolute configuration of optically active 2,5,7-trisubstituted triptycenes deduced from the rigorous analysis of their CD spectra based on molecular exciton theory was found to be consistent with that determined by "the revised X-ray method". In order to get further information, the absolute configuration of 2,7-disubstituted triptycene was correlated with that of 2,5,7-trisubstituted triptycenes.

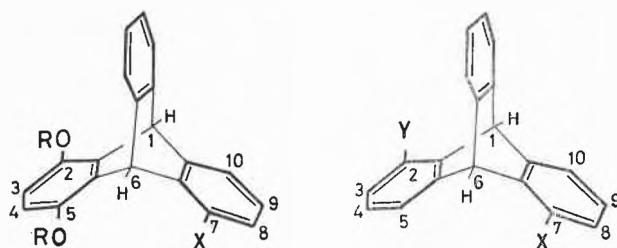
The present authors have reported the synthesis, optical resolution of 2,5-diacetoxy-7-carboxytritycene (I)¹ and the preparation of a series of optically active 7-substituted-2,5-dimethoxytritycenes starting from (+)-I². They are reasonably regarded as one of the ideally suited compounds for the study of optical rotatory properties. (+)-2,5-Dimethoxy-7-dimethylamino-tritycene hydrobromide (III) thus prepared has been studied by the X-ray structure analysis³, indicating 1S, 6R absolute configuration by "the revised X-ray method" (Fig. 1)⁴. The rigorous analysis of CD spectra of this series of compounds afforded consistent configuration

with that determined by "the revised X-ray method"⁵. The preceding paper presents a similar CD analysis of the absolute configuration performed on 2,7-disubstituted triptycenes.

The present paper deals with the transformation of 2,7-disubstituted triptycene to 2,5,7-trisubstituted derivative performed with the purpose to establish the correlation of absolute configuration between the series of di- and trisubstituted triptycenes.

Starting from 1,5-dichloroanthraquinone (IV_a), 1,5-dimethoxycarbonylanthracene (V_b) was obtained in 4 steps via IV_b, IV_c and V_a. The reaction of V_b with benzyne yielded 2,7-dimethoxycarbonyltritycene [VI_a, mp 209–209.5°] which gave 2,7-dicarboxytritycene [VI_b, mp 332–335°] on hydrolysis. VI_b was resolved with cinchonidine and cinchonine to give (+)-VI_b [mp 342.5–350° (dec.), [α]_D²⁵ + 33.3° (c, 0.543, CH₃OH)] and (–)-VI_b [mp 342–350° (dec.), [α]_D²⁵ – 33.9° (c, 0.543, CH₃OH)], respectively⁶. Similarly (±)-VI_d [mp 255° (dec.)] was obtained from anthraquinone-1-carboxylic acid (IV_d) in 6 steps (IV_d → IV_e → IV_f → V_e → V_d → VI_e → VI_d). Optical resolution of (±)-VI_d with brucine afforded (+)-VI_d [mp 267°, [α]_D²⁰ + 15.4°, [α]_D²⁰ – 74.4° (c, 0.187, dioxane)]⁷.

The absolute configuration of VI_b and VI_d was determined by chemical correlation with (+)-II, i.e., with (+)-7-substituted-2,5-dimethoxytritycenes.



(+)-I, R = CH₃CO, X = COOH
 (+)-II, R = CH₃, X = COOCH₃
 (+)-III, R = CH₃, X = N(CH₃)₂HBr

(+)-VI_b, X = Y = COOH
 (+)-VI_d, X = OCH₃, Y = COOH
 (+)-VI_e, X = Y = NH₂
 (+)-VI_f, X = Y = CH₃

Fig. 1

* Eingegangen am 25. Juli 1972.

¹ A. SONODA, F. OGURA, and M. NAKAGAWA, *Bull. Chem. Soc. Japan* 35 (1962) 853.

² F. OGURA, Y. SAKATA, and M. NAKAGAWA, to be published.

³ N. SAKABE, K. SAKABE, K. OZEKI-MINAKATA, and J. TANAKA, presented at the 9-th International Congress of Crystallography, *Acta Crystallogr.*, to be published.

⁴ J. TANAKA, to be published.

⁵ J. TANAKA, K. OZEKI-MINAKATA, F. OGURA, and M. NAKAGAWA, to be published.

⁶ Y. SAKATA, F. OGURA, and M. NAKAGAWA, to be published.

(+)-Dicarboxylic acid (VI_b) was treated with equimolar sodium methoxide and the resulting acidic salt was converted into half-ester [(+)-VII_a, mp 252°] by the reaction with dimethyl sulfate. The Curtius reaction of (+)-VII_b derived from (+)-VII_a gave (+)-aminocarboxylic acid (VII_e) via VII_c and VII_d. Esterification of (+)-VII_e afforded (+)-aminomethyl ester [VII_f, mp 161–162°]. Diazotization of (+)-VII_f followed by hydrolysis of diazonium salt gave (+)-hydroxy acid [VII_g, mp 269–271°] which was converted into methyl ester [VII_h, mp 217–225°]. Methylation of (+)-VII_g yielded (+)-methoxy methyl ester [VII_i, mp 240–241°]. Found: C, 80.44; H, 5.42%. Calcd. for C₂₃H₁₈O₃: C, 80.68; H, 5.30%. CD: $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ ($\Delta\epsilon$) 314–290 (broad peak, +0.4), 276 (+2.51), 262 (–2.05), 232 (+12.6 nm).

(+)-VII_h was coupled with diazotized sulfanilic acid and the resulting (+)-azo compound (VIII) was reduced to yield (+)-aminophenol (IX). Oxidation of (+)-IX with ferric sulfate afforded (+)-quinone ester (X) which could be reduced to (+)-hydroquinone derivative (XI_a). Methylation of (+)-XI_a gave (+)-2,5-dimethoxy-7-methoxycarbonyltryptene [XI_b, mp 261.5–262.5°. Found: C, 77.55; H, 5.46%. Calcd. for C₂₄H₂₀O₄: C, 77.40; H, 5.41%. CD: $\lambda_{\text{max}}^{\text{dioxane}}$ ($\Delta\epsilon$) 303 (+1.61), 280 (+0.57), 267 (–3.06), 262 (–2.66 nm)].

A series of optically active triptycenes, retaining C₂ axis of symmetry, such as VI_e and VI_f were prepared starting from (+)-VI_b⁷.

The fact that (+)-XI_b and (+)-VI_e are identical in every respect with (+)-II and (+)-VII_i, respectively, established the correlation of absolute configuration between above-mentioned 2,7-disubstituted and 2,5,7-trisubstituted triptycenes. In view of the 1S,6R absolute configuration of (+)-III, the absolute configuration of (+)-VI_b and (+)-VI_d is concluded to be 1S,6S shown in Fig. 2, being consistent with the results of CD analysis

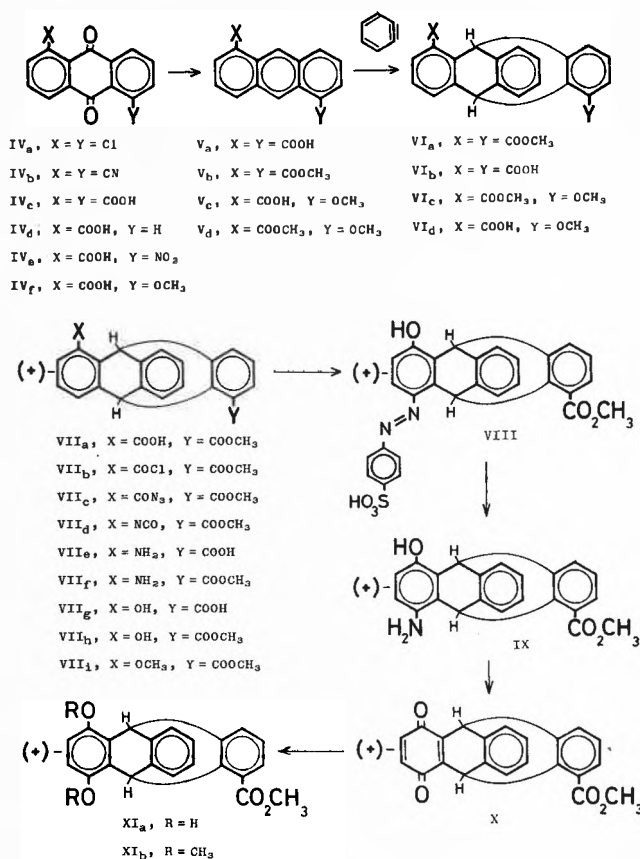


Fig. 2

of this series of 2,7-disubstituted triptycenes as is shown in the preceding paper.

M. KURITANI, Y. SAKATA, F. OGURA, and M. NAKAGAWA
 Department of Chemistry, Faculty of Science
 Osaka University, Toyonaka, Osaka 560, Japan

⁷ M. KURITANI, Y. SAKATA, F. OGURA, and M. NAKAGAWA, to be published.

The Circular Dichroism and the Absolute Configuration of 2,7-Disubstituted Triptycenes*

Summary

The absolute configurations of (+)-2,7-disubstituted triptycenes are determined by the CD spectral analysis. The result is not in agreement with the absolute configuration determined by the chemical correlation method combined with the X-ray result. This finding provides an additional support to our proposal that the current method of determining the absolute configuration by the X-ray method should be changed so as to give the antipodal configuration.

Triptycene derivatives are optically active when substituted dissymmetrically into the benzene rings (Fig. 1). The coupling of the benzene chromophores gives molecular exciton states, and the chirality of the component transition moments on each benzene rings is an origin of the optical activity. Recently we have carried out a systematic investigation of triptycene derivatives with

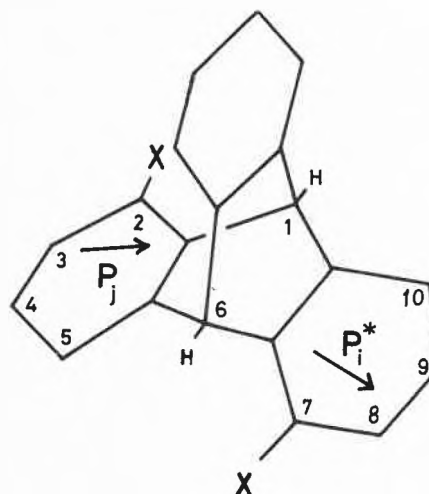


Fig. 1. Absolute Configuration of (+)-2,7-Disubstituted Triptycenes

* Eingegangen am 25. Juli 1972.

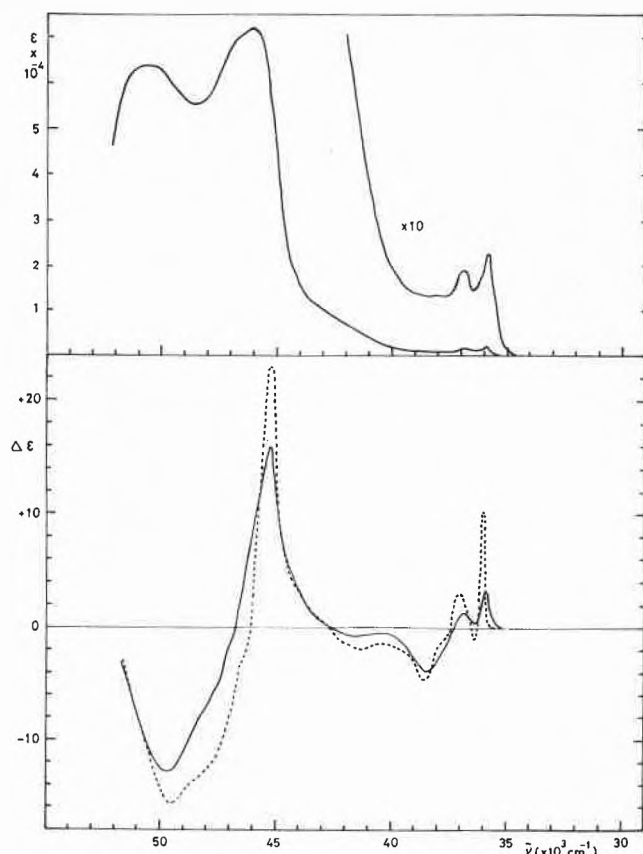


Fig. 2. The UV (top) and CD (bottom) Spectra of (+)-2,7-Dimethyltritycene; solid lines are at room temperature and a dotted line at low temperature (130 K) in ethanol

a view of clarifying the correlation of the spectra and structure and establishing the absolute configuration¹. The UV and CD spectra of (+)-2,7-disubstituted triptycenes are measured in the 192 ~ 350 nm region, by using a JASCO J-20 spectropolarimeter with a Cryo-Tip refrigerator and a Carl-Zeiss spectrophotometer PMQ II. In Figs. 2 and 3 typical spectra are illustrated on (+)-2,7-dimethyltritycene (I) and (+)-2,7-diamino-tritycene (II). In the CD spectrum of (I) a sharp positive-negative pair has been found at the lowest energy region.

This band splitting is originated from the degenerate levels of the $^1B_{2u}$ type excited states of methyl-substituted benzene rings, the coupling of the two states will cause a CD band with an opposite rotational strength. In the spectra of (I) the band pair appears with each vibronic levels, thus showing a weak interaction pattern of the exciton splitting. In the spectra of (II) (Fig. 3) a much stronger and broad band pair has been observed, which is an indication of the strong interaction. In the spectral region higher than 44000 cm^{-1} where the $^1E_{1u}$ levels will be expected, the strongest CD band pair has been found on both molecules, and it will be explained by the coupling of the short-axis polarized $^1E_{1u}$ type states. Other 2,7-disubstituted triptycenes show the similar spectral patterns except a few asymmetric bands.

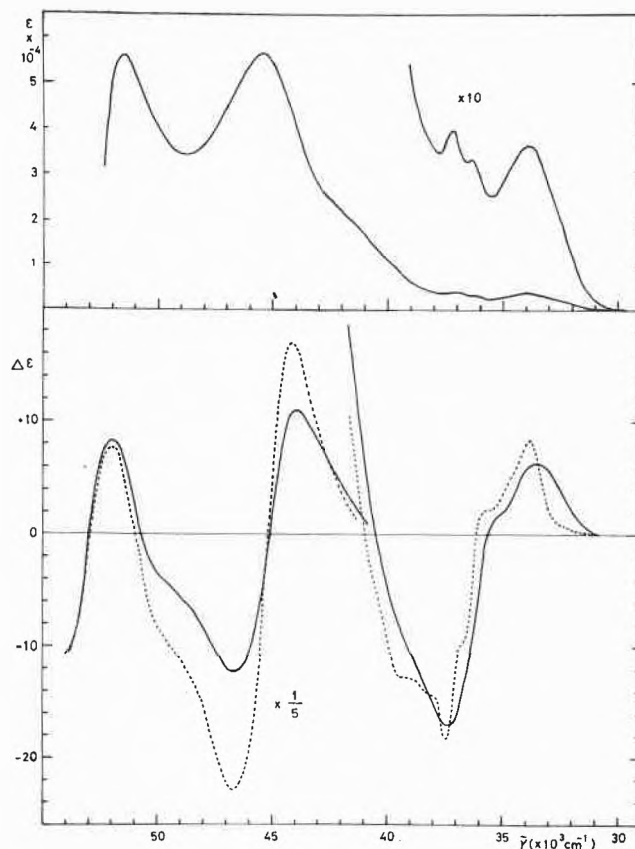


Fig. 3. The UV (top) and CD (bottom) Spectra of (+)-2,7-Diamino-tritycene; solid lines at room temperature and a dotted line at low temperature (130 K)

The directions of the polarization of the $^1B_{2u}$ type state and one of the $^1E_{1u}$ state are short-axis, perpendicular to the three-fold symmetry axis of triptycene skeleton. This can be predicted by Platt's rule² and has been confirmed by the polarization measurements on the UV spectra of single crystals³. The chirality of the coupled chromophore system will be originated in the displacements of the centers of these transition moments as shown in Fig. 1. These shifts can be reasonably explained by the delocalization effect of the π -electrons of the substituent groups and actually is confirmed by a LCAO SCF MO CI calculation on mono-substituted benzenes. Namely the center of the transition moment is placed on the weighted mean of the transition density of the substituted benzene ring, and it is shown that the shift is about $0.3 \sim 0.4\text{ \AA}$ towards the substituent for the $^1B_{2u}$ states for most substituted benzenes. For the $^1E_{1u}$ level the shift is about $0.1\text{ \AA}$ or less with the same direction of the $^1B_{2u}$ state, though, the strong inductive substituent

¹ F. OGURA, Y. SAKATA and M. NAKAGAWA, to be published in *Bull. Chem. Soc. Japan*; J. TANAKA, K. OZEKI-MINAKATA, F. OGURA and M. NAKAGAWA, *Nature*, in the press.

² J. R. PLATT, *J. Chem. Physics* 19 (1951) 263; J. PETRUSKA, *ibid* 34 (1961) 1111.

³ A. C. ALBRECHT und W. T. SIMPSON, *J. Chem. Physics* 23 (1955) 1480; J. TANAKA, *Bull. Chem. Soc. Japan* 36 (1963) 833; J. TANAKA, S. MURAMATSU and F. OGURA, to be published.

such as fluorine makes a shift into the opposite direction. The displacement of the transition moment is an essential chirality of the present system.

The rotational strength for the coupled chromophore system is evaluated by the standard procedure⁴. The mixing of the excited states of the 2- and 7-substituted benzene rings will cause the lower energy transition with the arrangement of the transition moment as shown in Fig. 1, therefore the appearance of the CD band pair with a lower energy band positive implies that the absolute configuration should be as shown in Fig. 1.

On the other hand the X-ray crystal structure analysis has been performed on (+)-2,5-dimethoxy-7-dimethylaminotriptycene hydrobromide⁵, and the absolute configuration is determined by the Bijvoet method. The chemical correlation of the present molecules with (+)-2,5-dimethoxy-7-substituted triptycenes has been carried out⁶ and it is found that the absolute configuration determined in this study is not in agreement with the X-ray result. In addition to this we have encountered on several occasions that the rigorous CD spectral analysis of the absolute configuration does not give agreements with the X-ray results^{1,7}. Therefore the method of determination of the absolute configuration is

examined in detail, and it is found that the theory of the X-ray scattering is not firmly established. Moreover it turns out that the present method of determining the absolute configuration by the X-ray analysis should be changed so as to give the antipodal configuration⁸. It means that the basis of the absolute configuration of the Fischer convention system should be revised to the antipodal configuration.

J. TANAKA

Department of Chemistry, Faculty of Science, Nagoya University
Chikusa, Nagoya, 464, Japan

and F. OGURA, M. KURITANI and M. NAKAGAWA

Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University
Toyonaka, Osaka, 560, Japan

⁴ E. U. CONDON, *Rev. Mod. Physics* 9 (1937) 432; J. G. KIRKWOOD, *J. Chem. Physics* 5 (1937) 479.

⁵ N. SAKABE, K. SAKABE, K. OZEKI-MINAKATA and J. TANAKA, *Acta Crystallogr.*, in the press.

⁶ F. OGURA, M. KURITANI, Y. SAKATA and M. NAKAGAWA, published in *Chimia* preceding this communication.

⁷ J. TANAKA, C. KATAYAMA, F. OGURA, H. TATEMITSU and M. NAKAGAWA, to be published.

⁸ J. TANAKA, to be published and to be presented at the 9th International Congress of Crystallography, Kyoto (1972).

Der Lösungsmiteleinfluß auf die UV-Spektren von 1-Alkyl-s-triazol-4-N-acyliminen

Summary

The electronic absorption spectra of five 1-alkyl-s-triazol-4-N-acylimines have been measured in a number of pure solvents. The hypsochromic shifts are found to be linearly related to the polarity parameters E_T , Z and S . The correlations slopes of these are dependent of the substituents.

Die UV-Absorption dipolarer Verbindungen ist stark vom Lösungsmittel abhängig. Derartige Produkte besitzen eine negative Solvatochromie, d. h. sie absorbieren in einem unpolaren Lösungsmittel längerwellig als in einem polaren¹⁻⁶. Die aus den Absorptionsmaxima errechenbaren molaren Übergangsenergien wurden zum Aufstellen von empirischen Lösungsmittelpolaritätsskalen benutzt (E_T -Werte^{1,2} und Z -Werte⁷), die mit Erfolg zur Diskussion verschiedener Lösungsmittelleffekte anwendbar sind. Korrelationen von absorptionspektroskopischen Daten mit derartigen Parametern in

Abhängigkeit von den Substituenten in dipolaren Verbindungen liegen bisher kaum vor. Es wurden deshalb die UV-Spektren von verschiedenen substituierten 1-Alkyl-s-triazol-4-N-acyliminen 1a-e in einigen Lösungsmitteln bestimmt und ihre Beziehungen zu Lösungsmittelparametern geprüft.

¹ C. REICHARDT, *Angew. Chem.* 77 (1965) 30; *Angew. Chem.* (Internat. Ed.) 4 (1965) 29.

² C. REICHARDT und K. DIMROTH, *Fortschr. chem. Forsch.* 11 (1968) 1.

³ F. W. FOWLER, A. R. KATRITZKY und R. J. D. RUTHERFORD, *J. Chem. Soc. (London)* (B) 1971, 460.

⁴ I. A. KOPPEL und V. A. PALM, *Reaktsionnaya Sposobnost. Organ. Soedin. Tartusk. Gos. Univ.* 8 (1971) 291.

⁵ A. M. KIWAN und H. M. N. H. IRVING, *J. Chem. Soc. (London)* (B) 1971, 898.

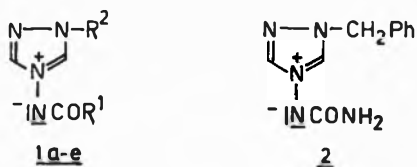
⁶ P. B. TALUKDAR, S. K. SENGUPTA und A. K. DATTA, *Ind. J. Chem.* 9 (1971) 1018.

⁷ E. M. KOSOWER, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 3253.

⁸ H. G. O. BECKER, N. SAUDER und H.-J. TIMPE, *J. prakt. Chem.* 311 (1969) 897.

Tabelle 1. UV-Absorptionsmaxima der 1-Alkyl-s-triazol-4-N-acylimine 1a-e und 1-Benzyl-s-triazol-4-N-carbamoylimin 2 in verschiedenen Lösungsmitteln (in nm)

Nr.	R ¹	R ²	Lösungsmittel						
			H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ CN	CH ₂ Cl	CH ₂ Cl ₂	Diox.
1a	H	PhCH ₂	237	245	252	260	266	268	266
1b	Ph	PhCH ₂	248	267	270	286	291	296	300
1c	CH ₃	PhCH ₂	237	250	253	263	270	273	281
1d	CH ₃	p-ClC ₆ H ₄ CH ₂	235	248	252	264	270	273	270
1e	CH ₃	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂	234	244	247	261	267	267	269
2			246	257	261	272	282		290



In Tabelle 1 sind die längstwelligsten Absorptionsmaxima der N-Imine **1a-e** zusammengestellt*. Da die entsprechenden 1-substituierten *s*-Triazole erst bei wesentlich kürzeren Wellenlängen absorbieren (etwa 210 nm), muß es sich bei dieser Absorption um eine Anregung des π -Systems der acylierten Azomethinimin-Gruppe in den N-Iminen **1a-e** handeln. Durch die elektronische Wechselwirkung zwischen «Überschuß»-Elektronen und den π -Elektronen der Azomethinbindung werden diese leichter angeregt. Daraus resultiert die bathochrome Verschiebung gegenüber den *s*-Triazolen**.

Wie erwartet, zeigt die UV-Absorption der N-Imine **1a-e** und **2** eine negative Solvatochromie. Mit Ausnahme einiger in Dioxan gemessener Werte korrelieren die aus den Absorptionsfrequenzen berechneten molaren Übergangsenergien sehr gut mit den E_T -Werten nach der allgemeinen Beziehung

$$E_T' = aE_T + b,$$

vgl. Tabelle 2 und Abb. 1.

Die mit Hilfe einer Ausgleichsrechnung ermittelten Parameter a und b dieser Geradengleichung enthält

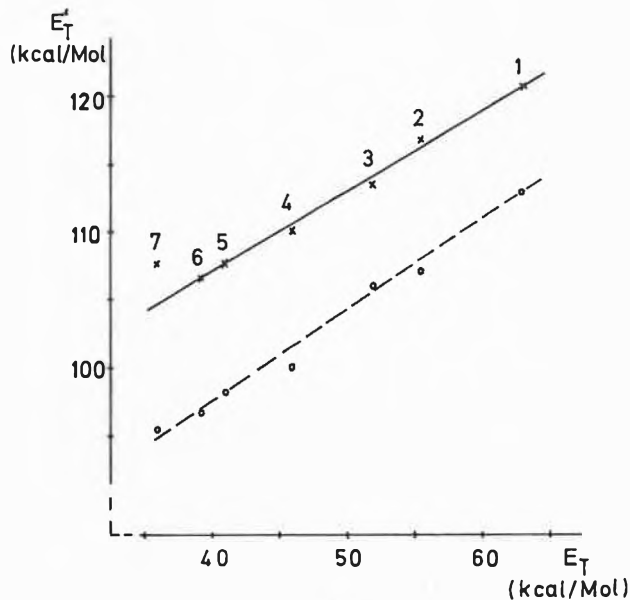


Abb. 1. Beziehungen zwischen E_T/E_T' -Werten für 1-Benzyl-*s*-triazol-4-N-formylimin **1a** (—) und 1-Benzyl-*s*-triazol-4-N-benzoylimin **1b** (---). 1 Wasser, 2 Methanol, 3 Äthanol, 4 Acetonitril, 5 Methylchlorid, 6 Chloroform, 7 Dioxan

* Die Tabellen 1 und 2 enthalten auch die Daten für das 1-Benzyl-*s*-triazol-4-N-carbamoylimin **2**, die wir schon an anderer Stelle veröffentlicht haben⁹.

** Eine derartige langwellige Absorption ist charakteristisch für Amin-N-imine, vgl. Übersicht¹¹.

Tabelle 2. Korrelation zwischen E_T -, E_T' - und S -Werten für 1-Alkyl-*s*-triazol-4-N-acylimine **1a-e** und 1-Benzyl-*s*-triazol-4-N-carbamoylimin **2**

Nr.	a	b	s	r	R-Konstante r	
1a	0,54	86,0	1,2	0,980	0,1487	0,997
1b	0,72	68,3	1,2	0,988	0,1887	0,978
1c	0,67	78,2	0,5	0,997	0,1638	0,995
1d	0,62	80,2	1,5	0,977	0,1743	0,996
1e	0,63	82,3	1,1	0,986	0,1670	0,995
2	0,68	73,8	0,6	0,997	0,1710	0,999

a = Anstieg der Regressionsgerade E_T'/E_T , b = Ordinatenabschnitt (kcal/Mol), s = Standardabweichung von b (kcal/Mol), r = Korrelationskoeffizient

Tabelle 2. Von diesen beiden Parametern gibt der Wert a die Lösungsmittelsuszeptibilität des UV-Überganges an. Wie aus Tabelle 2 folgt, ist die Größe von a sowohl von den Substituenten in 1-Stellung des *s*-Triazolringes als auch von denen der Acyliminogruppe abhängig. Wird die Formylverbindung **1a** als Bezugssubstanz festgelegt, dann besitzen alle in 4-Stellung verschieden substituierten N-Imine mit gleichem Substituenten am N-1-Atom einen höheren a -Wert. Diese Änderungen sind größer als bei den N-Acetyliminen **1c-e** mit unterschiedlichen Resten in 1-Stellung. Das läßt auf eine stärkere Wechselwirkung der *exo*-N-Substituenten mit dem Azomethinimin-System in den N-Iminen **1** und **2** schließen. Mit Hilfe der Substituenten R^1 und R^2 in den Verbindungen **1** und **2** ist es nicht sinnvoll, quantitative Aussagen über die Abhängigkeit des a -Wertes von Substituentenkonstanten zu treffen. Derartige Korrelationen sind bei geeigneten Substituenten auf jeden Fall zu erwarten. Qualitativ läßt sich die Beeinflussung des a -Wertes der Verbindungen **1** und **2** mit den normalen elektronischen Effekten erklären.

Die Substituentenwirkung wird ebenfalls aus den R -Werten der freien linearen Energiebeziehung für Lösungsmittelparameter nach BROWNSTEIN¹⁰ deutlich, vgl. Tabelle 2. Allerdings ändern sich auch in diesem Falle die Werte zwischen den einzelnen Verbindungen nicht sehr gravierend. Dazu fehlen offenbar stärkere mesomere Wechselwirkungen der Substituenten. Da zwischen den Z -Werten nach KOSOWER⁷ und den E_T -Werten eine lineare Korrelation besteht ($Z = 1,411 E_T + 6,92$), ist eine derartige Beziehung auch zwischen den E_T' -Werten der Verbindungen **1a-e** sowie **2** und den Z -Werten vorhanden. Wie erwartet, gibt es dagegen zwischen E_T' und den Dielektrizitätskonstanten, der KIRKWOOD-Konstante K und den δ -Werten⁸ keine Korrelation.

HANS-JOACHIM TIMPE und HEINZ GEORG OSMAR BECKER
TH für Chemie «Carl Schorlemmer», Leuna-Merseburg
Sektion Verfahrenchemie, Merseburg (DDR)

⁹ H. G. O. BECKER, K. HEIMBURGER und H.-J. TIMPE, *J. prakt. Chem.* 313 (1971) 795.

¹⁰ S. BROWNSTEIN, *Canad. J. Chem.* 38 (1960) 1590.

¹¹ H.-J. TIMPE, *Z. Chem.*, im Druck.

Vortragsreferate

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich

June 2, 1972

J. MALINOWSKI (Institute of Physical Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia), *Model Investigations of the Photographic Process in Thin Evaporated Films*

It is well known that the high sensitivity of contemporary photographic materials is due to the presence of some inclusions in the silver halide crystals. Nevertheless, the lack of data concerning the precise role of these addenda prevents the understanding of the intimate mechanism of the latent image formation.

Using evaporated silver bromide layers as a model substituting the photographic emulsion, a technique has been developed to study the participation of different addenda in the primary photographic process. A known very small amount of some foreign salt is deposited at a definite depth in the silver halide layer. The surface of the layer then is treated with gold-iridium sensitizer in order to register the arrival of electrons on the surface. The deposition of fogging silver centres on other similar samples makes possible the detection of photoholes. After exposure the layers are developed and the characteristic curves for the negative, resp. the positive photographic materials are measured. The results demonstrate vividly the influence of the addenda on the electron, resp. on the hole stage of the photographic process. Simple considerations allow the approximate estimation of the trapping cross section of the corresponding centres, both for electrons and holes.

The principal possibility to use evaporated layers as non silver halide photographic system was shortly discussed and demonstrated.

Summarized by the author

Gesellschaft Schweizerischer Mikroanalytiker

20. Hauptversammlung vom Samstag, den 3. Juni 1972, in Zürich

Der Präsident, Dr. H. LEHNER, begrüßt die anwesenden Mitglieder und leitet den geschäftlichen Teil ein, der anhand der ausgesandten Traktandenliste abgewickelt wird.

Gemäß Traktandum 7 sind der Präsident und die sechs Mitglieder des Vorstandes für eine neue Amtsperiode von drei Jahren zu wählen. Ein bisheriges Vorstandsmitglied, Dr. W. SCHÖNIGER, ist durch Tod ausgeschieden und ist zu ersetzen. Als Nachfolger schlägt der Vorstand vor: PD Dr. H. BRANDENBERGER, Gerichtlich-Medizinisches Institut der Universität Zürich. Der Präsident und die übrigen Vorstandsmitglieder sind bereit, sich für eine Wiederwahl zur Verfügung zu stellen. Die Versammlung wählt hierauf einstimmig den Vorstand der Gesellschaft für die Amtszeit 1973–1975: Präsident: Dr. H. LEHNER, Aktuar: Dr. H. WAGNER, Kassier: Dr. H. WALDMANN, Beisitzer: Dr. H. BRANDENBERGER, Dr. T. CLERC, Dr. E. HÄBERLI, Dr. M. SANZ.

Über die im wissenschaftlichen Teil gehaltenen Vorträge informieren die folgenden beiden Autoreferate.

Dr. J. A. VÖLLMIN, Medizinisch-Chemische Abteilung des Kinderspitals Zürich: «Qualitative und quantitative Bestimmung von Steroiden mit Hilfe der Gaschromatographie und Massenspektrometrie.» Die gaschromatographische Bestimmung von Steroiden hat in den letzten Jahren sehr große Fortschritte gemacht. Besonders der Einsatz von Phasen auf Silicongrundlage und neuerer Derivate wie z.B. Trimethylsilyläthern, Methoximen usw. erlauben heute auch die Analyse von leichtzersetzlichen Verbindungen wie Corticosteroiden. Die Gaschromatographie eignet sich hervorragend für die quantitative Bestimmung von Steroiden in biologischen Flüssigkeiten. Sie wird in vielen klinischen Laboratorien zur routine-

mäßigen Analyse von Steroiden in Urin, Plasma, Gewebe usw. eingesetzt. Um auf eine komplizierte Vorreinigung verzichten zu können, werden neuerdings Glaskapillarsäulen verwendet; mit ihnen kann außerdem eine sehr hohe Trennleistung erzielt werden. Ein Massenspektrometer in direkter instrumenteller Kopplung mit einem Gaschromatographen ist für eine qualitative Bestimmung hervorragend geeignet und hat sich in der Steroidanalytik bewährt.

Dr. E. PRETSCH, Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich: «Anwendung der Kernresonanzspektroskopie in der quantitativen Analyse.» Die Protonenresonanzspektroskopie, der heute wichtigste Zweig der Kernresonanzspektroskopie, ist in den letzten zehn bis fünfzehn Jahren zu einer Routinemethode geworden. Sie wird vorwiegend für Strukturauflösung bzw. Strukturbestätigung gebraucht. Aus einem Spektrum sind grundsätzlich folgende drei Informationen direkt zu entnehmen: Lage der Signale (Maß: chemische Verschiebung), Feinstruktur der Signale (Maß: Kopplungskonstante) und die integrierte Intensität der Signale. Diese letztere Größe ist direkt proportional der entsprechenden Anzahl absorbierender Kerne und ist somit für die quantitative Analyse verwendbar. Da die Proportionalitätskonstante meist nicht bekannt ist und sich über längere Zeit auch nicht ohne weiteres konstant halten läßt, ist eine Eichung unerlässlich. Die Methode ist für die quantitative Bestimmung von Komponenten verwendbar, deren Anteil in der Probe nicht kleiner als etwa 0,1% ist. Bei der Verwendung der Fourier-Transformationsspektroskopie gibt es kaum Limitierungen wegen zu kleiner Empfindlichkeit der Geräte. Die schwerwiegendsten Limitierungen liegen hingegen bei der Überlappung von Signalen. Diese Überlappung macht die Messung von Spuren in Gegenwart von in großer Konzentration vorliegenden Komponenten unmöglich. Die Methode weist eine mäßige Präzision auf (die relativen Standardabweichungen liegen meist bei 1 bis 10%); entsprechende Geräte sind kostspielig. Die Hauptvorteile liegen darin, daß die quantitativen Bestimmungen mit Kernresonanzspektroskopie eine schnelle und zerstörungsfreie Analyse erlauben und daß die Methode automatisierungsfreundlich ist.

H. Wagner

Chemisches Kolloquium der Universität Zürich

13. Juni 1972

GERHARD E. HERBERICH (Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität München), *Auf dem Weg zum Borabenzol*

Borabenzol oder Borin (1) ist nicht bekannt. Zwei Wege zur Chemie des Borabenzols und seiner Derivate beginnen sich abzuzeichnen: 1970 wurden im Arbeitskreis des Autors π -Komplexe des Kobalts entdeckt, in denen Borinat-Ionen (2, $R = CH_3, C_6H_5, Cl, Br, OH, OCH_3$) als Liganden gebunden sind¹. 1971 wurde dann von ASHE III und SHU eine unabhängige Synthese von Lithium-[1-phenyl-borinat] (2, $R = C_6H_5$) entwickelt². Unser Weg zu Derivaten des Borabenzols gründet sich auf zwei frühere Untersuchungen, einmal über die Redoxreaktion von Dicyclopentadienylkobalt (3) mit organischen Halogeniden³, zum anderen über Ringerweiterungsreaktionen an π -Komplexen des Kobalts⁴ und des Eisens⁵.

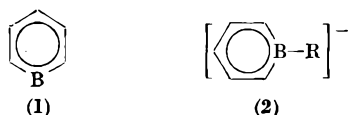
¹ a) G. E. HERBERICH, G. GREISS und H. F. HEIL, *Angew. Chem.* 82 (1970) 838; *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* 9 (1970) 805; b) G. E. HERBERICH, G. GREISS, H. F. HEIL und J. MÜLLER, *Chem. Commun.* 1971, 1328; c) G. E. HERBERICH und G. GREISS, *Chem. Ber.* 105 (1972) im Druck.

² A. J. ASHE III und P. SHU, *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1971) 1804.

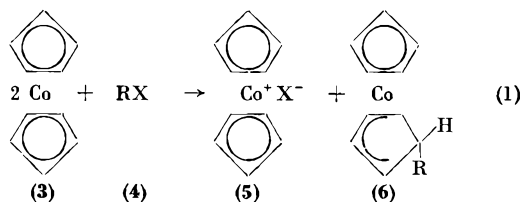
³ G. E. HERBERICH und J. SCHWARZER, *J. Organometal. Chem.* 34 (1972) C43; dort weitere Zitate.

⁴ G. E. HERBERICH und J. SCHWARZER, *Chem. Ber.* 103 (1970) 2016.

⁵ G. E. HERBERICH und J. MÜLLER, *Chem. Ber.* 104 (1971) 2781.



Dicyclopentadienylkobalt oder Cobaltocen (3) ist mit seinen 19 Elektronen in der Valenzschale des Kobalts einer der seltenen Elektronenüberschuß-Komplexe und besitzt aufgrund dieser ungewöhnlichen Elektronenkonfiguration eine hohe und charakteristische Reaktivität. Mit zahlreichen organischen Halogeniden (4) reagiert es praktisch ohne Nebenreaktion zu den gelben Dicyclopentadienylkobalt-halogeniden (5) und rubinroten 5-exo-Organyl-Derivaten (6) des Cyclopentadienyl-cyclopentadienyl-kobalts³:

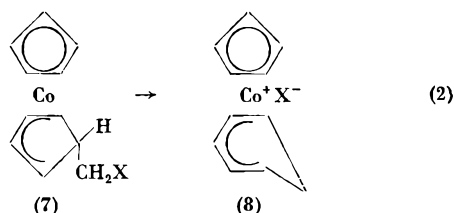


$RX = CCl_4, CH_2Br_2, C_6H_5CHCl_2, BrCH_2COOCH_3$ u. a.



Diese Redoxreaktion (1) ist mechanistisch als radikalischer Mehrstufenprozeß zu verstehen, bei dem Cobaltocen (3) im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (1a) als Ein-Elektron-Donator und Radikalerzeuger und zugleich im schnellen Folgeschritt (1b) als Radikalfänger fungiert. Als organische Halogenide eignen sich daher Polyhalogenmethane, Benzylhalogenide, α -Halogen-carbonsäureester und ähnliche Verbindungen, denen eine Anhäufung von Halogenatomen und/oder ein π -Elektronensystem ein ausgeprägtes Elektronen-Akzeptorvermögen verleiht; einfache Alkyl-, Alkenyl- und Arylhalogenide reagieren nicht⁷. Die in Gl. (1b) postulierte Radikaladdition läßt sich bei der Thermolyse von Azoisobutyronitril in Gegenwart von (3) unabhängig nachweisen⁸.

Die speziell mit den geminalen Dihalogeniden CH_2Cl_2 , CH_2Br_2 und CH_2J_2 nach Gl. (1) erhaltenen Halogenmethyl-Derivate (7, X = Cl, Br, J) ionisieren überraschend leicht; unter Ringerweiterung (2) bilden sich quantitativ rote Cyclopentadienyl-cyclohexadienyl-kobalt-halogenide (8)⁴:

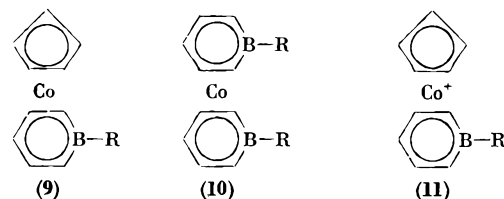


X = Cl, Br, J

Diese neuartige Umlagerung (2) zeigt kinetischen Daten zufolge eine ausgeprägte Verwandtschaft mit S_N1 -Solvolysen organischer Halogenide. Die Ionisierungsgeschwindigkeiten der Halogenmethyl-Derivate (7) sind im Vergleich zu den Geschwindigkeiten der S_N1 -Solvolyse anderer primärer Alkylhalogenide außerordentlich hoch⁹. Demnach wird im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Ringerweiterung (2) synchron mit der Heterolyse der Kohlenstoff-Halogen-Bindung auch die Umordnung des Ligandengerüsts eingeleitet⁴.

Vom Standpunkt des Synthesedesigns ist das Gesamtergebn der Reaktionsfolge (1, 2) mit geminalen Dihalogeniden die Einschlebung einer Methylengruppe in einen der Cyclopentadienylringe von (3). Die analoge Einschlebung einer Borylen-

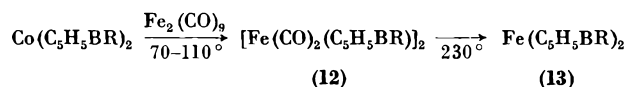
gruppe gelingt in vielseitigen, aber experimentell schwierigen Umsetzungen von Cobaltocen (3) mit Bor-Halogen-Verbindungen (CH_3BBr_2 , $C_6H_5BCl_2$, BCl_3 , $(C_6H_5)_2BBr$, $C_5H_5NBBR_3$ u. a.) und führt zu paramagnetischen Neutralkörpern des Typs (9) (schwarzrote, thermisch labile, extrem luftempfindliche Kristalle) und (10) (rote, thermisch wenig empfindliche Kristalle, auch in Lösung nur mäßig luftempfindlich) sowie diamagnetischen Kationen des Typs (11)¹.



R = $CH_3, C_6H_5, Cl, Br, OH, OCH_3$

Daß in den Komplexen (9), (10) und (11) das Boratom tatsächlich Teil eines zyklisch konjugierten, sechsgliedrigen Ringliganden ist und an der Bindung des Liganden zum Metall voll beteiligt ist, läßt sich aus den Massenspektren der Neutralkörper und aus den NMR-Spektren der Kationen schließen. Einen unmittelbaren Beweis dafür liefern röntgenographische Untersuchungen von HUTTNER und KRIEG¹⁰. Danach besitzen Bis-[1-methyl-borinato]-kobalt (10, R = CH_3) und Bis-[1-methoxy-borinato]-kobalt (10, R = CH_3O) typische, zentrosymmetrische Sandwichstrukturen mit nahezu ebenen Hexahapto-Borinat-Ringen. Die Co-B-Abstände von $2,283 \pm 0,005 \text{ \AA}$ (10, R = CH_3) und $2,348 \pm 0,007 \text{ \AA}$ (10, R = CH_3O) beweisen das Vorliegen einer Co—B-Bindung.

Borinat-Ionen (2) sind wie Cyclopentadienyl-Anionen einfach negative 6π -Elektronen-Liganden, so daß man für beide Ionen eine ähnliche Komplexchemie erwarten darf. Gleichwohl ist die Synthese von Borinato-Metall-Komplexen zunächst auf das Kobalt beschränkt, weil unser Synthesprinzip auf der ungewöhnlichen Elektronenkonfiguration und Reaktivität des Cobaltocens beruht. Als erste Erweiterung bieten sich Ligandenübertragungsreaktionen an. Beim Erwärmen von Bisborinato-kobalt-Komplexen (10) mit $Fe_2(CO)_9$ in Toluol bilden sich schwerlösliche, violette Bis-borinato-tetracarbonyl-eisen-Derivate (12), die sich ihrerseits bei etwa 230° zu orange-farbenen Bis-borinato-eisen-Komplexen (13) thermolysieren lassen:



R = CH_3, C_6H_5

Versuche zur Freisetzung der Borinat-Ionen (2) aus ihren Komplexen sind im Gange. In den Massenspektren der Borinato-Metall-Komplexe treten regelmäßig Ionen $[MC_5H_5B]^+$ (M = Co, Fe) auf, die, wie durch metastabile Banden belegt, in

⁶ Die Bildung der Radikale R· verläuft wahrscheinlich zweistufig über ein intermediäres Radikalanion $[RX]^-$; siehe l. c.³.

⁷ Diese Abgrenzung ist *cum grano salis* zu verstehen. CH_3J reagiert bei 80° : M. L. H. GREEN, L. PRATT und G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.* 1959, 3753; bei noch höheren Temperaturen gewinnen Zersetzungsreaktionen in allen Fällen die Oberhand.

⁸ G. E. HERBERICH und J. SCHWARZER, *Angew. Chem.* 82 (1970) 883; *Angew. Chem.* (Internat. Ed.) 9 (1970) 897.

⁹ Das Chlormethyl-Derivat (7, X = Cl) ionisiert in Methanol bei 25° noch um den Faktor 8 schneller als tert.-Butylchlorid. Daten für einen Vergleich mit primären Alkylhalogeniden wie Isobutylchlorid fehlen.

¹⁰ a) G. HUTTNER und B. KRIEG, *Angew. Chem.* 84 (1972) 29; *Angew. Chem.* (internat. Edit.) 11 (1972) 42; b) G. HUTTNER und B. KRIEG, *Chem. Ber.* 105 (1972) im Druck.

Ionen M^+ und eine Spezies C_5H_5B (Borabenzol?) zerfallen. Damit scheint auch das Ziel des Nachweises und der Charakterisierung des freien Borabenzols nicht mehr unerreichbar.

Autoreferat

Biochemische Vereinigung Bern

16. Juni 1972

ROGER WEIL (Département de Biologie Moléculaire, Université de Genève), *Studien über den Mechanismus virusbedingter Chromosomenreplikation und Mitose*

In 1958, Dr. BERNICE EDDY isolated polyoma virus from mice and showed that it induced in its natural host and in some related rodents a broad spectrum of histologically different types of tumors. Polyoma thus exhibited an action which was reminiscent of that of certain chemical carcinogens. Subsequent studies showed that other DNA containing viruses, such as SV40, endemic in monkeys, and a large number of adenoviruses isolated from man and animals, though apparently not oncogenic in their natural hosts, were able to induce tumors in hamsters, rats and mice.

Polyoma and SV40 are members of a group of tumor- and wart-producing viruses, the genetic material of which consists of a molecule double-stranded, circular DNA which is infective and contains the genetic information both for the production of progeny virus and for the induction of tumors or warts.

As early as 10 years ago, the results reported in the literature on oncogenic DNA viruses suggested that virus-induced "malignant transformation" of tissue culture cells was a complicated process and that early events of an abortive infection played a crucial role.

In an attempt to gain some insight into the mechanism of viral oncogenesis we started in 1964 a long-term study on the lytic infection with polyoma virus in "contact-inhibited", primary mouse kidney cell cultures. Stimulated by the reports that SV40 induces in the same tissue culture system an abortive infection which rapidly leads to the induction of cellular DNA synthesis, and, within a few weeks, to the appearance of SV40-"transformed" cells, we subsequently undertook a detailed comparative study of this abortive infection.

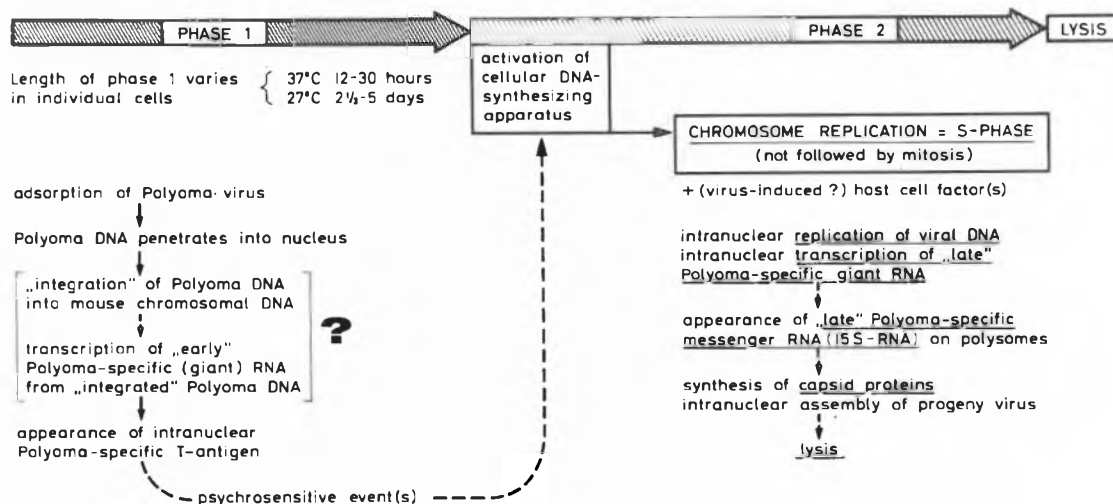
Our experimental results show that the sequence of early events during the lytic and abortive infection is analogous and can be presented by the simplified scheme: *Transcription of "Early" Viral Messenger RNA - Appearance of Virus-Specific Intranuclear Tumor-Antigen - Chromosome Replication*.

During the lytic infection with polyoma, chromosome replication is accompanied by the production of progeny virus and

is followed by cell lysis but not by mitosis (Fig. 1). In contrast, SV40-induced chromosome replication is followed by normal or abnormal (tri- or multipolar) mitosis while no detectable viral progeny DNA or viral capsid protein are produced.

Circumstantial evidence such as the close temporal and quantitative relation between early SV40 viral RNA, T-antigen and chromosome replication points to a possible causative relation between these events. This assumption is supported by the observation that treatment of mouse kidney cell cultures with mouse-specific interferon prior to (but not after) infection depresses by as much as 70 per cent the production of radioactive, hybridizable early SV40 RNA and results in a comparable reduction in the number of T-antigen positive nuclei and in the number of cells which participate in SV40-induced cellular DNA synthesis and mitosis. The experimental results presently available are compatible with the following simplified and tentative working hypothesis: early SV40-specific messenger RNA ("19S RNA") contains (the) information which is necessary for the production of SV40-specific T-antigen; the latter (or an as yet unknown early viral function which would simply parallel the appearance of T-antigen) would then lead, by a temperature-dependent metabolic process ("psychrosensitive event"), to the activation of a cellular regulatory element which governs in contact-inhibited mouse kidney cells chromosome replication and mitosis. The situation may be analogous for polyoma virus.

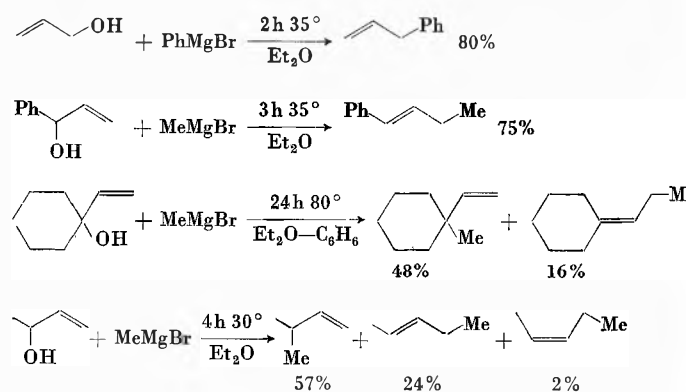
If we try to establish a relationship between the virus-specific mitogenic action and virus-induced "cell-transformation" we encounter considerable conceptual difficulties which are caused, to a large extent, by the synonymous use of the terms "transformed", "malignant" and "neoplastic". This problem is illustrated by the following examples: 1) virus-induced "morphological transformation" generally precedes "malignant transformation" (if malignancy develops at all!) by weeks or months. It should be remembered that during the same lapse of time apparently uninfected mouse and hamster tissue culture cells frequently undergo "spontaneous" morphological and malignant transformation. 2) Cell lines which are already highly malignant prior to infection (as judged by their ability to form tumors in adequate hosts), such as BHK, can be morphologically transformed by polyoma virus without a change in their malignant potential. 3) SV40-transformed 3T3 cells (a mouse fibroblast cell line) can maintain the "integrated" viral genome but nevertheless lose the "transformed phenotype". 4) SV40- and possibly also polyoma-transformed tumor cells can apparently lose the "integrated" viral DNA without a detectable change in the malignant potential. This suggests that the viral genome is not required to maintain the malignant phenotype once it has been established.



This complex situation is considerably simplified by the assumption that a) polyoma, SV 40 and possibly also the related wart viruses act primarily as mitogens (i. e. inducers of mitosis), b) that polyoma and SV 40 can confer a mitotic stimulus both to "normal" and to "cancerous" mammalian cells and, c) that this stimulus is frequently accompanied by an increased potential of the abortively infected cells for growth in agar and at low concentration of serum. The virus-induced mitotic stimulus can be transient and may be lost after one or a few cycles of mitosis. If, however, a functional viral genome (or parts thereof) become stably associated ("integrated") with the host cell the mitotic stimulus (and the increased potential for growth *in vitro*) can, though need not, be transferred to subsequent cell generations.

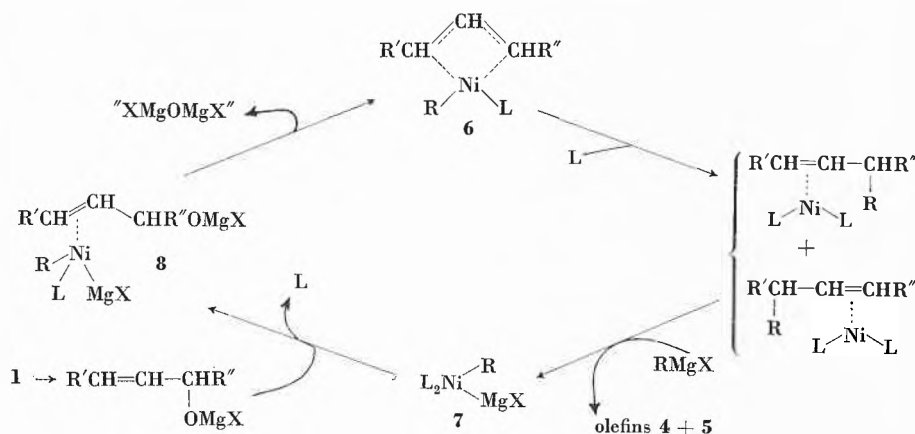
From the large body of experimental evidence present in the literature we are led to the conclusion that a virus-induced mitotic stimulus and an increased potential for growth *in vitro* are generally not synonymous with "malignant transformation". The actual development of a malignant (i. e. invasive) phenotype seems rather to be the result of a complex series of events which, to some extent, are reminiscent of the progressive development of malignancy occurring either "spontaneously" or as a result of treatment with physical or chemical carcinogens.

Summarized by the author



Scheme 1

Stereochemical evidence has been adduced³ in favour of π -allylnickel intermediates in this reaction, and a possible catalytic cycle is outlined in Scheme 2. The two key intermediates in this cycle are the π -allylnickel complex **6** and a complex **7** with a nickel-magnesium bond; the stage **8** $\rightarrow$ **6** is assumed to be rate-determining.



¹ C. CHUIT, H. FELKIN, C. FRAJERMAN, G. ROUSSE and G. SWIERCZEWSKI, *Chem. Commun.* 1968, 1604.

² H. FELKIN and G. SWIERCZEWSKI, *C. R. Acad. Sci.* 266 C (1968) 1611.

³ H. FELKIN and G. SWIERCZEWSKI, *Tetrahedron Letters* 1972, 1433.

Summarized by the author

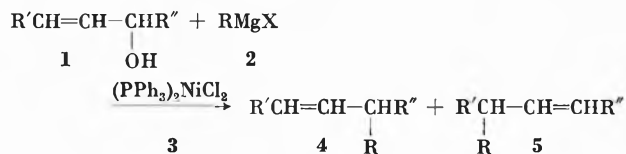
Scheme 2. (L = PPh₃; R = Me, Ph)

Société chimique de Genève

23 juin

H. FELKIN (Institut de Chimie des Substances Naturelles, Centre National de la Recherche Scientifique, 91-Gif-sur-Yvette, France), *A Synthesis of Olefins Catalysed by Nickel Complexes*

Allylic alcohols **1** react with excess (4 moles) Grignard reagent **2** (R = Me, Ph, PhCH₂), in the presence of catalytic amounts (0,1 mole) of bis(triphenylphosphine)nickel dichloride **3**, to form mixtures of isomeric olefins **4** and **5**, generally in high yield.¹ When β -hydrogens are present in the reagent **2**, as in *n*-propylmagnesium bromide, the olefins **4** and **5** (R = H) are formed.² Examples of this reaction are shown in Scheme 1.



ride **3**, to form mixtures of isomeric olefins **4** and **5**, generally in high yield.¹ When β -hydrogens are present in the reagent **2**, as in *n*-propylmagnesium bromide, the olefins **4** and **5** (R = H) are formed.² Examples of this reaction are shown in Scheme 1.

Korrigenda

Chemie-Dissertationen 1971

In *Chimia* 26 (1972) 258 wurde bei einigen Dissertationen aus dem Technisch-Chemischen Laboratorium der ETH Zürich irrtümlich an Stelle des Leiters der Arbeit der Referent erwähnt. Es muß richtig heißen:

GOELDI PAUL: Über die Stereokontrolle bei der radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat (H.-G. Elias*).

KAMMER ULRICH WERNER: Synthese und Polymerisation einiger Seifen des Methacryl-Typs (H.-G. Elias*).

KLEIN CHRISTOPH JÜRGE: Zur Polymerisation von 2-Vinylpyridin (H.-G. Elias*).

KNECHT MAX RUDOLF: Über die Flexibilität aliphatischer Polyester (H.-G. Elias*).

KRUMMENACHER BRUNO: Polymerisation von 4-Phenyl-1,3-dioxolan (H.-G. Elias*).

LAESSER HANS-RUDOLF: Über die Assoziation von β -D-n-Octylglucosid und Nonylphenol (polyäthylenglykol) äthern (H.-G. Elias*).

ROHRER PAUL CHRISTIAN: Über die Assoziation von niedermolekularem Poly- γ -benzyl-L-glutamat (H.-G. Elias*).

VOGT PETER: Assoziation von Poly(vinylacetat-co-vinylalkohol) und Poly(methylacrylat-co-äthylenglykomethacrylat) (H.-G. Elias*).

Praxis Technik Industrie

Die Pharmakognosie, die Wissenschaft von der Erkennung und den Kennzeichen der Arzneimittel, die Pharmakologie, die Wissenschaft von der Veränderung der Zustände und Vorgänge im Organismus, bewirkt durch Heilmittel, die Pharmazie, die Wissenschaft von der Herstellung der Arzneimittel und damit auch die pharmazeutische Industrie mit ihren Spezialgebieten, die alle auf

Pharmakon,

dem griechischen Wort für Gift*, zurückgehen, sind ein sehr weitschichtiges Gebiet. Sie sind aber alle eng mit der Chemie verbunden. Die pharmazeutische Literatur ist sehr ausgedehnt, und es kann nicht Aufgabe einer chemischen Fachpublikation sein, tief in dieses Gebiet vorzustoßen. Es muß aber Ziel des Chemikers sein, sich Einblicke in das Nachbargebiet zu verschaffen. Dazu wollen die nachfolgenden Arbeiten beitragen.

Vom 16. bis 21. Oktober 1972 finden in Basel die 3. Internationale Fachmesse und Fachtagungen für die kerntechnische Industrie (NUCLEX) statt. Mit diesen bedeutsamen Veranstaltungen wird sich unsere Oktobernummer befassen.

Die Revision der IKS-Vorschriften aus der Sicht des Analytikers

Von M. Sahli**

Einleitung

Aus den Tätigkeitsberichten der IKS (Interkantonale Kontrollstelle für Heilmittel) ist ersichtlich, daß in den vergangenen Jahren eine erstaunlich große Zahl der analysierten Präparate beanstandet werden mußte. Wie Tabelle 1 zeigt, lag die Beanstandungsquote bis 1969 bei etwa 11 bis 13 %, um ab 1970 deutlich anzusteigen. Im Jahre 1971 wurden sogar 17,4 % der analytisch untersuchten Präparate zurückgewiesen, d. h. ungefähr jedes sechste Medikament war bezüglich Zusammensetzung nicht in Ordnung. Die Zunahme der Unstimmigkeiten in den letzten zwei Jahren dürfte maßgebend auf die Verbesserung und Verfeinerung der analytischen Methoden, vor allem in quantitativer Hinsicht, zurückzuführen sein. Speziell die Anwendung der Gaschromatographie, der quantitativen Dünnschichtchromatographie und der Atomabsorptionsspektrophotometrie führte immer wieder zu nicht deklarationskonformen Resultaten.

Tabelle 1: Beanstandungen auf Grund der Analyse

Jahr	Analysen	Unstimmigkeiten total	in %
	total		
1964	1439	158	11,0
1965	1639	198	12,1
1966	1618	207	12,8
1967	1406	177	12,6
1968	1380	164	11,9
1969	1457	159	10,9
1970	1487	226	15,2
1971	1543	269	17,4

Recht interessant sind die Gründe, die zur Beanstandung der analysierten Medikamente führten (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2: Zusammenstellung der in den Jahren 1970 und 1971 vom IKS-Laboratorium geltend gemachten Beanstandungsgründe

Beanstandungsgrund	Zahl der Beanstandungen	
	1971	1970
Zuviel Wirkstoff	38	29
Zuwenig Wirkstoff	168	95
Zersetzer bzw. verunreinigter Wirkstoff	19	18
Nicht deklarierter Wirkstoff festgestellt	5	11
Deklarierter Wirkstoff nicht vorhanden	29	26
Ungenügende Zerfallbarkeit	8	4
Zu große Kristalle in Augensalben	1	1
Schwebstoffe in Injektionslösungen		
und Augentropfen	7	7
Unschönes Aussehen verschiedener Präparate	27	31
Hilfsstoffe (vor allem nicht deklarierte Konservierungsmittel, unerlaubte Farbstoffe, usw.)	20	8
Ungenügende Kunststoffbehälter	3	2
Spray-Dosen (vor allem ungenügende Qualität und fehlende bzw. unvollständige Warnaufschriften)	6	10
Unstimmigkeiten bezüglich Deklaration	45	44
Zu große Abweichungen vom Durchschnittsgewicht u. a. m.	15	22
Total	391	308

Die Gesamtzahl der aufgeführten Beanstandungen ist wesentlich größer als diejenige der zurückgewiesenen pharmazeutischen Spezialitäten, weil bei zahlreichen Fertigpräparaten mehr als eine Unstimmigkeit zu beobachten war.

Aus der hohen Beanstandungsquote und der bunten Palette an Beanstandungsgründen muß geschlossen werden, daß zahlreiche Fabrikanten ihre Kontrollmaßnahmen noch nicht mit der nötigen Sorgfalt ausgebaut haben. In diese Richtung weist auch die Tatsache, daß der IKS für viele Präparate keine oder bloß ungenügende Prüfungsvorschriften

** PD Dr. M. Sahli, Chef des Laboratoriums der Interkantonalen Kontrollstelle für Heilmittel, Erlachstraße 8, 3000 Bern

* Erinnern wir uns an eine Äußerung Paracelsus': «Alle Dinge sind Gift und nichts ohne Gift; allein die Dosis macht, daß ein Ding kein Gift ist» (Paracelsus, 7 Defensiones, 3. Defension II, 170 [1537/38]).

ten zur Verfügung gestellt werden können. Der behördlichen analytischen Untersuchung unterliegen im Prinzip alle zur Registrierung angemeldeten Heilmittel sowie die im Nachkontrollverfahren zu begutachtenden pharmazeutischen Spezialitäten. Wesentlich ist hierbei u. a., daß die betreffenden Analysen sich in der Regel bloß auf eine Charge beziehen.

Aus dem bisher Gesagten geht deutlich hervor, daß die analytische Kontrolle der Fertigprodukte allein nicht genügt, um eine einwandfreie, gleichbleibende Qualität jeder Charge eines Präparates sicherzustellen. Wie in vielen anderen Ländern kam man deshalb auch in der Schweiz zum Schluß, daß die Herstellung pharmazeutischer Produkte ebenfalls einer sanitätspolizeilichen Kontrolle bedarf. Etwas anders ausgedrückt, muß der Hersteller in Zukunft Gewähr dafür bieten, daß er seine Präparate einwandfrei herstellt und einer eingehenden, lückenlosen Kontrolle unterwirft. Im Zusammenhang mit der Einführung einer gesamtschweizerischen Herstellungskontrolle mußte eine Revision der Interkantonalen Vereinbarung über die Kontrolle der Heilmittel (Heilmittelkonkordat) vorgenommen werden. Gleichzeitig waren eine Umarbeitung des IKS-Regulatives (Ausführungsbestimmungen zum Konkordat) und die Aufstellung von Richtlinien betreffend die Herstellung von Arzneimitteln und den Großhandel mit solchen erforderlich. Anläßlich der am 25. Mai in Basel stattgefundenen Konferenz der Konkordatskantone wurde die neue Vereinbarung auf den 1. Juli dieses Jahres in Kraft gesetzt.

Im Rahmen der Revision der IKS-Vorschriften ergaben sich nun für den Analytiker einige wesentliche und interessante Probleme, auf die im folgenden kurz eingegangen wird.

Interkantonale Vereinbarung über die Kontrolle der Heilmittel (vom 3. Juni 1971)

Im Hinblick auf den Bundesratsbeschluß über die schweizerische Pharmakopöe vom 25. August 1971, insbesondere dessen Art. 3 betreffend die Ausarbeitung der europäischen Pharmakopöe, wurde es als zweckmäßig erachtet, den Geltungsbereich der Bestimmungen des schweizerischen Arzneibuches innerhalb der Heilmittelkontrolle festzulegen. In diesem Zusammenhang erfuhr die Interkantonale Vereinbarung in Form von Art. 2, Abs. 4, folgende Ergänzung:

«Für die Untersuchung und Herstellung der kontrollpflichtigen Arzneimittel gelten grundsätzlich die Bestimmungen der schweizerischen Pharmakopöe. Es können zusätzliche Anforderungen für die spezifischen Belange der Heilmittelkontrolle gestellt werden.»

«Grundsätzlich» soll hier besagen, daß zumindest die Bestimmungen des schweizerischen Arzneibuches einzuhalten sind. Zusätzliche Anforderungen werden in jenen Fällen nötig sein, wo die Vorschriften unserer Pharmakopöe nicht alle spezifischen Belange der Heilmittelkontrolle abdecken. Im schweizerischen Arzneibuch (Ph. Helv. VI) fehlen beispielsweise noch Angaben zur Bestimmung der Freigabegeschwindigkeit von Wirkstoffen aus verschiedenen Arzneiformen wie Tabletten, Kapseln usw. Zudem können die Analysen pharmazeutischer Spezialitäten, welche häufig sehr komplex zusammengesetzt sind, im allgemeinen nicht nach Pharmakopöe vorgenommen werden. Es sind hier spezielle, auf die betreffenden Präparate zugeschnittene Prüfungsvorschriften erforderlich.

In Analogie zur bisherigen Praxis wären Abweichungen von den Bestimmungen der schweizerischen Pharmakopöe dann zuzulassen, wenn schweizerische Produkte exportiert werden, was vielfach den Beizug ausländischer Arzneibücher notwendig macht.

Mit der Einführung einer gesamtschweizerischen Herstellungskontrolle hat unsere Pharmakopöe zweifellos so-

wohl für die Industrie als auch für die staatlichen Kontrollbehörden an Bedeutung gewonnen. In der pharmazeutischen Industrie werden Arzneibuchvorschriften vor allem für die Kontrolle von Ausgangsstoffen (Wirkstoffe, pharmazeutische Hilfsstoffe und Stoffe, die zur Herstellung eines Wirkstoffs dienen) herangezogen. Für die IKS sind, um nur ein Beispiel zu erwähnen, die allgemeinen Bestimmungen der Pharmakopöe für die verschiedenen Arzneiformen von wesentlichem Nutzen.

Zweifellos bringt die Ausarbeitung und Einführung der europäischen Pharmakopöe, welche die Vereinheitlichung des Arzneibuchwesens in Westeuropa zum Ziel hat, gerade für die exportorientierte pharmazeutische Industrie nicht zu unterschätzende Vorteile. Nach Art. 3 des Bundesratsbeschlusses über die schweizerische Pharmakopöe vom 25. August 1971 gelten die Bestimmungen des europäischen Arzneibuches von dem Zeitpunkt an, den das im Übereinkommen als zuständig erklärte Komitee für das Gesundheitswesen bestimmt, als integrierender Bestandteil der schweizerischen Pharmakopöe. Erfreulich und vom Standpunkt der Heilmittelkontrolle von großer Bedeutung ist die Tatsache, daß die IKS im Rahmen der schweizerischen und der europäischen Pharmakopöe-Kommission aktiv mitarbeiten kann.

IKS-Regulativ (vom 25. Mai 1972)

Die Ausführungsbestimmungen betreffend die Untersuchung der Arzneimittel erfuhr, verglichen mit der früheren Fassung des Regulatives, eine wesentliche Erweiterung, wie aus den Artikeln 13 und 14 ersichtlich ist.

«Art. 13

¹ Die pharmazeutischen Spezialitäten und die ihnen gleichgestellten Arzneimittel im Sinne von Art. 2 dieses Regulatives werden durch das IKS-Laboratorium chemisch, physikalisch-chemisch, galenisch, nötigenfalls morphologisch oder mikrobiologisch usw. untersucht auf Zusammensetzung und Beschaffenheit. Bei der Herstellungskontrolle erhobene Muster können im Bedarfsfall auch im IKS-Laboratorium untersucht werden.

² Zu diesem Zweck hat der Gesuchsteller für das Präparat vorzulegen:

- Spezifikationen für die einzelnen Wirk- und Hilfsstoffe;
- die Analysenmethode;
- Angaben über die Stabilität.

Art. 14

Sind Untersuchungen im IKS-eigenen Laboratorium nicht durchführbar (z. B. biologische oder technische Prüfungen), kann die IKS verlangen, daß der Gesuchsteller den Untersuchungsbefund eines von ihr anerkannten Institutes vorlegt, oder die Untersuchung zu Lasten des Gesuchstellers einem solchen Institut direkt übertragen.»

In Art. 13, Abs. 1, wird darauf hingewiesen, daß bei den Inspektionen erhobene Muster im Bedarfsfall auch im IKS-Laboratorium analysiert werden können. Dadurch wird es möglich sein, die durch das betriebseigene Kontroll-Laboratorium vorgenommenen Untersuchungen wenigstens stichprobenweise experimentell zu überprüfen.

In Art. 13, Abs. 2, sind die analytischen Unterlagen aufgeführt, die vom Gesuchsteller für die behördliche Untersuchung vorzulegen sind. Diese Kontrollvorschriften dienen auch dem Hersteller für die laufende Prüfung jeder Charge seiner Produkte und sollten im Prinzip die nachstehend erwähnten Angaben enthalten.

1. Spezifikationen für die Ausgangsstoffe (Wirkstoffe und pharmazeutische Hilfsstoffe) und gegebenenfalls entsprechende Prüfungsvorschriften.

Unter Spezifikationen sei die Gesamtheit aller Anforderungen für die Beurteilung eines Produktes verstanden. Gewisse Ausgangsstoffe können in einem Arzneibuch aufgeführt sein. Hier genügt ein Hinweis auf die betreffende Pharmakopöe. Unter Umständen wird jedoch der Hersteller über die Arzneibücher hinaus weitere Kriterien zu berücksichtigen haben, um bestimmte, für die Verarbeitung wichtige Eigenschaften sicherzustellen. Bei der Fabrikation pharmazeutischer Zubereitungen gelangen häufig Ausgangsstoffe, z.B. neue Wirksubstanzen und spezielle Hilfsstoffe, zum Einsatz, die nicht in einem Arzneibuch beschrieben sind. Diese bedingen firmeneigene Prüfungsvorschriften, in denen im wesentlichen folgende Punkte berücksichtigt sein sollten:

- Allgemeine Angaben (z. B. Bezeichnung des Stoffs, Struktur- und Summenformel, Molekulargewicht)
- Sinnenprüfung (Aussehen, Geruch, Geschmack)
- Identitätsprüfung
- Reinheitsprüfung
- Gehaltsbestimmung

Die verwendeten Methoden müssen dem neuesten Stand der Analysetechnik entsprechen, wobei allerdings die Anzahl und Art der durchzuführenden Prüfungen von Produkt zu Produkt verschieden sind. Maßgebend sind insbesondere die physikalischen und chemischen Eigenschaften der betreffenden Substanzen und die möglichen Verunreinigungen. Zweifellos kommt der Reinheitsprüfung eine überragende Bedeutung zu. Da es in der Praxis vor allem aus wirtschaftlichen Gründen nicht möglich wäre, Arzneistoffe ohne einen minimalen Gehalt an Fremdstoffen herzustellen, muß die Art und Menge der zulässigen Verunreinigungen limitiert werden. Bekanntlich können gewisse Verunreinigungen Nebenwirkungen oder eine erhöhte Toxizität zur Folge haben und zudem die Stabilität in negativem Sinne beeinflussen. Aus diesen Gründen sind für die Festlegung der Toleranzgrenzen vorwiegend toxikologische und technologische Gesichtspunkte maßgebend. Nicht selten kommt es vor, daß Spurenverunreinigungen, die vom toxikologischen Standpunkt aus toleriert werden könnten, physikalische oder chemische Veränderungen eines Wirkstoffs, eventuell auch der daraus hergestellten Arzneiform, verursachen. In diese Richtung weisen z. B. katalytische Zersetzungen durch Schwermetallspuren. Im Zusammenhang mit der Reinheitsprüfung ist auch die Bestimmung des Keimgehaltes von Ausgangsstoffen tierischer und pflanzlicher Herkunft zu erwähnen. Dieses Problem wurde in den vergangenen Jahren sehr intensiv bearbeitet und ist im Rahmen der Qualitätskontrolle außerordentlich wichtig. Die Gehaltsbestimmung kann, je nach Art des vorliegenden Stoffes, chemisch, physikalisch-chemisch, mikrobiologisch oder biologisch erfolgen. Da, wie bereits erwähnt, keine 100prozentig reine Substanz gefordert werden kann, müssen Gehaltslimiten festgelegt werden, die maßgebend von der erforderlichen bzw. angestrebten Reinheit und von der zu ermittelnden Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse (zufällige Fehler) abhängig sind. Selbstverständlich muß vorausgesetzt werden können, daß die betreffende Bestimmungsmethode richtige Werte liefert, d. h. es dürfen keine systematischen Fehler auftreten.

2. Prüfungsvorschriften für Arzneimittel in verwendungsfertiger Form (z. B. pharmazeutische Spezialitäten).

Eine solche Vorschrift sollte im Prinzip auf folgende Punkte eingehen:

- Bezeichnung des Präparates
- Angabe der detaillierten Zusammensetzung
- Allgemeine Angaben (z. B. Sinnenprüfung)
- Identitätsprüfung

- Reinheitsprüfung
- Galenische Prüfung (arzneiformspezifische Prüfung)
- Gehaltsbestimmung (inkl. Angabe der Reproduzierbarkeit)
- Anforderungen

Wenn immer möglich, sollten sämtliche Komponenten einer verwendungsfertigen Arzneiform (Wirkstoffe und Hilfsstoffe) identifiziert oder nachgewiesen werden können. Wohl ist die Reinheitsprüfung bei Fertigpräparaten wesentlich schwieriger als bei Ausgangsstoffen, doch zeigt die praktische Erfahrung, daß zahlreiche pharmazeutische Spezialitäten sich auf Reinheit bzw. Zersetzung von Komponenten (Wirkstoffe und bestimmte Hilfsstoffe) untersuchen lassen. In diesem Zusammenhang sei auf Acetylsalicylsäure, Chloramphenicol, Mono- und Diphenylbutazon, Procain und die Nipaester hingewiesen, um nur einige Beispiele aufzuzählen. Zur Reinheitsprüfung im weiteren Sinne gehören auch die Pyrogen- und Sterilitätsprüfung sowie die Ermittlung der mikrobiellen Reinheit nicht steriler Präparate.

Bekanntlich spielen die galenischen Eigenschaften der Arzneiformen für die optimale Aufnahme der Wirkstoffe im menschlichen und tierischen Organismus, d. h. für die Resorption, eine wesentliche Rolle. Eine Kontrollvorschrift für pharmazeutische Spezialitäten muß daher auch Angaben über die galenische Prüfung, deren Umfang je nach Arzneiform verschieden ist, enthalten. Ohne Vollständigkeit anzustreben, seien einige solche Untersuchungen erwähnt:

- Bestimmung der Abweichungen der Einzelgewichte der Arzneiformlinge (z. B. Tabletten, Dragées, Suppositorien) vom Durchschnittsgewicht
- Prüfung der Zerfallseigenschaften von Tabletten, Dragées und Kapseln
- Ermittlung der Freigabegeschwindigkeit von Wirkstoffen aus verschiedenen Arzneiformen
- Prüfung der Suppositorien auf mechanische Festigkeit und Schmelzverhalten
- Prüfung von Injektions- und Infusionslösungen sowie Augentropfen auf Schwebeteilchen
- Prüfung der Homogenität von Emulsionen, Suspensionen und Pulvern
- Kontrolle der Teilchengröße in Augensalben
- Prüfung der statistischen Verteilung der Teilchengrößen bei Inhalations-Aerosolen

Bei der Gehaltsbestimmung ist zu beachten, daß chemische Methoden oft nicht genügend spezifisch sind. Beispielsweise können chemische und physikalisch-chemische Verfahren bezüglich Prüfung von Antibiotikapräparaten auf Reinheit und Zersetzung ausgezeichnete Resultate liefern, während die Gehalts- bzw. Aktivitätsbestimmung aus Spezifitätsgründen mit Vorteil mikrobiologisch erfolgt. Neuerdings gewinnt das Problem der Homogenitätsprüfung zunehmend an Bedeutung. Diese Kontrolle soll zeigen, ob die Wirkstoffe in jedem einzelnen Arzneiformling innerhalb einer bestimmten Toleranzgrenze und über eine ganze Charge homogen verteilt sind. Entsprechende Vorschriften sind bereits in das amerikanische Arzneibuch (USP XVIII) aufgenommen worden, und es ist damit zu rechnen, daß die staatlichen Kontrollbehörden vermehrt Auskünfte in dieser Richtung verlangen werden.

3. Angaben über die Stabilität

Bei den industriell erzeugten pharmazeutischen Spezialitäten liegt zwischen der Herstellung und Anwendung eine Zeitspanne von mehreren Monaten oder Jahren. Die Frage der Haltbarkeit spielt daher hinsichtlich der Brauchbarkeit der Medikamente eine wesentliche Rolle, d. h. der Hersteller hat die Lagerfähigkeit unter den in der Praxis vorkommenden Bedingungen abzuklären. Zu

berücksichtigen sind Klimaschwankungen, u. U. auch die Klimabedingungen der tropischen Länder (relativ hohe Temperaturen mit hoher Luftfeuchtigkeit). Nicht zu vergessen ist das Studium des Einflusses der Verpackung auf das Füllgut. In der Regel beginnen Haltbarkeitsuntersuchungen in der Industrie bereits im Stadium der galenischen und analytischen Entwicklungsphase. Die chargenweise Haltbarkeitsprüfung erfolgt dann routinemäßig im Rahmen der Qualitätskontrolle.

Welche Angaben über die Stabilität sind nun behördlichen Kontrollorganen zu unterbreiten? Einmal sollte aus den eingesandten Unterlagen hervorgehen, innerhalb welcher Zeitspanne die Haltbarkeit eines Präparates, z. B. einer pharmazeutischen Spezialität, unter Berücksichtigung der festgesetzten Toleranzgrenzen, gewährleistet ist, wobei auch die Aufbewahrungsbedingungen (Klima, Behälter) anzugeben sind. Diese Auskünfte sollen das Resultat eingehender Haltbarkeitsprüfungen des Herstellers darstellen. Insbesondere bei instabilen Präparaten, deren Haltbarkeit weniger als zwei bis drei Jahre beträgt, sind detaillierte experimentelle Unterlagen erforderlich. Diesbezügliche Untersuchungen sollten die Änderungen des Gehaltes, welche bei der Aufbewahrung in Originalbehältern unter bestimmten Bedingungen (Temperatur, Feuchtigkeit) und über einen genügend langen Zeitraum eintreten, umfassen. Weiterhin ist die dazugehörige Analysenmethode anzugeben. Auf Grund der Analysenresultate sollten Rückschlüsse auf Verfalldaten und eventuell nötige Sicherheitszuschläge (Überdosierungen) möglich sein. Bei gewissen Wirkstoffen sind u. U. auch die Struktur und Toxizität der Zersetzungsprodukte abzuklären. Im Zusammenhang mit der Registrierung neuer Präparate dürfte der Hersteller primär bloß über Ergebnisse beschleunigter Stabilitätsuntersuchungen verfügen. Da diese lediglich bei homogenen Systemen einigermaßen befriedigende Schlüsse erlauben, sind solche Schnelltests möglichst bald durch Haltbarkeitsprüfungen über eine längere Zeitdauer zu ergänzen.

Es muß unbedingt noch darauf hingewiesen werden, daß der auf dem Heilmittelgebiet tätige Analytiker nicht selten Präparate zu untersuchen hat, bei denen es nicht gelingt, die deklarierte Zusammensetzung eindeutig und vollständig zu überprüfen. In diesen Sektor gehören u. a. homöopathische Arzneimittel und Produkte, die mehrere, kompliziert zusammengesetzte Drogenextrakte enthalten. Hier steht zweifellos die Untersuchung der Ausgangsstoffe im Vordergrund, während die Prüfung des Fertigprodukts zwangsläufig nur in beschränktem Rahmen durchgeführt werden kann. So stehen, je nach Problem, z. B. etwa folgende Möglichkeiten offen:

- Sinnesprüfung
- Ermittlung des Trockenrückstandes
- Bestimmung des Alkoholgehaltes
- Dünnschichtchromatographischer Nachweis bestimmter Drogenextrakte
- Nachweis und Bestimmung von Konservierungsmitteln
- Prüfung auf nicht deklarierte, stark wirkende Stoffe

Zusammenfassend ist zu sagen, daß solche Präparate unter Berücksichtigung der neuesten naturwissenschaftlichen Erkenntnisse und im Rahmen der vorhandenen analytischen Möglichkeiten zu untersuchen sind.

Richtlinien der IKS betreffend die Herstellung von Arzneimitteln und den Großhandel mit solchen (vom 25. Mai 1972)

Die Anforderungen dieser Richtlinien hat zu erfüllen, wer gewerbsmäßig Arzneimittel herstellt oder im Großhandel abgibt. Der Hersteller trägt die Verantwortung für die einwandfreie Zusammensetzung und Beschaffenheit der von

ihm hergestellten Arzneimittel und für die Innehaltung aller Anforderungen, die bei der Herstellung erfüllt werden müssen, und führt die damit zusammenhängenden nötigen Kontrollen durch. Er hat sich der Inspektion durch die zuständigen Behörden zu unterziehen. Diese einleitenden Bemerkungen sind unter den allgemeinen Bestimmungen der obgenannten Richtlinien aufgeführt. Die letzteren können im Rahmen des vorliegenden Aufsatzes nicht im Detail wiedergegeben werden. Der erste Teil der Richtlinien enthält Begriffsumschreibungen (z. B. für die Ausgangsstoffe, Wirkstoffe, Charge, Quarantäne usw.). Im zweiten Teil sind die Anforderungen zu finden, die sich u. a. auf folgende Punkte beziehen:

- Anforderungen an das Personal, das sich mit der Herstellung und Kontrolle befaßt
- Gesundheitszustand des Personals
- Räume und Einrichtungen
- Ausgangsstoffe, Zwischen- und Endprodukte
- Behälter und Verpackungsmaterial
- Herstellungsverfahren
- Herstellungsprotokoll
- Musterprüfung

Ein wesentlicher Teil der analytischen Probleme ist im Abschnitt Musterprüfung konzentriert, der wie folgt lautet:

- «1 Der Hersteller hat ein von der Fabrikation getrenntes Kontroll-Laboratorium zu führen.
- 2 Falls der Hersteller über kein eigenes Laboratorium verfügt, haben die Kontrollen durch ein entsprechend ausgerüstetes Laboratorium oder Institut zu erfolgen, das ebenfalls den vorliegenden Bestimmungen genügen muß, vom Wohnsitzkanton anerkannt ist und einer periodischen behördlichen Kontrolle unterliegt.
- 3 Die Prüfungsvorschriften müssen sich nach der schweizerischen Pharmakopöe, nach anerkannten ausländischen Arzneibüchern, nach einem internationalen Standard oder nach einer wissenschaftlich anerkannten bzw. andern bewährten gleichwertigen Methode richten. Für neue Wirkstoffe, neue Wirkstoffkombinationen und neue Arzneiformen hat der Hersteller eigene Prüfungsvorschriften entsprechend dem Stand der Technik aufzustellen.
- 4 In speziellen Fällen sind auch pharmazeutische Hilfsstoffe, die zur Herstellung des Arzneimittels verwendet werden, im Endprodukt zu kontrollieren.
- 5 Die Musterprüfung, die an jeder Charge vorgenommen werden muß, umfaßt die Prüfung von Ausgangsstoffen sowie von Endprodukten, wo notwendig auch von Zwischenprodukten auf Identität, Gehalt, Reinheit, gegebenenfalls Wirkung, mikrobiellen Reinheitsgrad und Pyrogenfreiheit.
- 6 Die Musterentnahmen haben durch entsprechend ausgebildetes Personal zu erfolgen. Die Muster müssen stets für die betreffenden Stoffe oder Produkte bzw. für die Chargen repräsentativ sein. Die Muster der Wirkstoffe und Endprodukte, in speziellen Fällen auch von Ausgangsstoffen in Form von Hilfsstoffen, sowie von Zwischenprodukten, sind allfällige Nachkontrollen in genügender Menge aufzubewahren. Die Aufbewahrungsdauer soll mindestens 5 Jahre betragen oder mindestens 1 Jahr über das vom Hersteller angegebene Verfalldatum hinausgehen.
- 7 Über die Laborkontrollen ist, unter Berücksichtigung der im Herstellungsprotokoll verwendeten Bezeichnungen, genau Buch zu führen. Die Unterlagen sind mindestens gleich lang aufzubewahren wie die Dokumente für die Produkte bzw. Chargen, auf die sie lauten.»

Auf eine eingehende Erläuterung der Richtlinien und insbesondere der Musterprüfung kann verzichtet werden. In diesem Zusammenhang sei auf die kürzlich in der *Chemischen*

Rundschau erschienene umfassende und interessante Arbeit von F. Hippenmeier verwiesen (vgl. Literaturverzeichnis). Hervorzuheben ist vielleicht, daß in speziellen Fällen auch pharmazeutische Hilfsstoffe, die zur Herstellung eines Arzneimittels verwendet werden, im Endprodukt, also z. B. in einer pharmazeutischen Spezialität, zu kontrollieren sind. So ist es häufig angezeigt, Konservierungsmittel nicht nur zu identifizieren, sondern auch quantitativ zu bestimmen. Weiterhin wird gefordert, daß die Musterprüfung an jeder Charge von Ausgangsstoffen und Endprodukten vorzunehmen ist. Bei der Musterentnahme muß dafür gesorgt werden, daß das Muster stets für die betreffende Charge repräsentativ ist und somit die Prüfungsergebnisse eine verbindliche Qualitätsbeurteilung für die gesamte Charge zulassen.

Da die technischen Möglichkeiten der Herstellungsbetriebe stark variieren und auch bedeutende Unterschiede in den Fabrikationsprogrammen bestehen, wurden die in den Richtlinien aufgeführten Anforderungen bewußt allgemein gehalten.

Die Kontrolle pharmazeutischer Produkte

Von H. G. Leemann *

Wie jedes herstellende Unternehmen verfügt auch die Arzneimittel-Industrie über eine Abteilung Qualitätskontrolle. Die Aufgabe dieser Abteilung besteht darin, dafür zu sorgen, daß für jedes Produkt Normen aufgestellt werden, und daß danach die Garantie gegenüber dem Arzt und dem Patienten gewährleistet wird, daß diese Qualitätsnormen von dem Unternehmen eingehalten werden.

Ein für pharmazeutische Produkte spezifisches Problem besteht darin, daß die *Identität* einer Tablette oder deren *Gehalt* an Wirkstoff oder aber die *Reinheit* eines Wirkstoffes in einer Tablette zu einem bestimmten Zeitpunkt nur bestimmt werden können, wenn der Arzneiformling, in unserem Fall die Tablette, aufgelöst und somit zerstört wird. Dann allerdings kann der Wirkstoff oder können die Wirkstoffe durch physikalisch-chemische, mikrobiologische oder biologische Methoden quantitativ erfaßt und bestimmt werden.

Daraus geht aber auch hervor, daß bei der Kontrolle pharmazeutischer Produkte keine absolute Sicherheit erzielt werden kann, da dann ja das gesamte produzierte Gut für die Analyse zerstört werden müßte.

Demzufolge müssen andere Maßnahmen getroffen werden, um die Qualität pharmazeutischer Produkte sicherzustellen, die über die gesetzlich geforderte Endkontrolle an einem kleinen Muster hinausgehen.

Bei diesen Maßnahmen steht die einwandfreie *Produktionskontrolle* an erster Stelle, die die korrekten Einwaagen der Wirk- und Hilfsstoffe garantiert und auf die genaue technische Verarbeitung dieser Stoffe bis zur fertigen pharmazeutischen Verabreichungsform in der Verkaufspackung achtet.

Zusätzlich zu dieser Produktionskontrolle erhöhen weitere, aufwendige Maßnahmen den Wert der Qualitätssicherung in der pharmazeutischen Industrie.

Einmal trägt eine lückenlose *gebundene Identitätskontrolle* dazu bei, daß keine den Qualitätsanforderungen nicht entsprechende Hilfs- oder Wirkstoffe zur pharmazeutischen Verarbeitung gelangen. Es ist dabei interessant festzustellen, daß beispielsweise in einem Interpharma-Unternehmen in einem Kalenderjahr von insgesamt etwa 42 000 kontrol-

Zusammenfassung

Im Rahmen der Revision der IKS-Vorschriften (Interkantonale Vereinbarung über die Kontrolle der Heilmittel, IKS-Regulativ, Richtlinien der IKS betreffend die Herstellung von Arzneimitteln) ergaben sich einige für den Analytiker wesentliche Probleme, über die in der vorliegenden Arbeit in orientierendem Sinne berichtet wird.

Literatur

- J. Büchi, Die Schweizerische Pharmakopöe (Ph. Helv. VI), *Chem. Rdsch.* 25 (1972) 530
 Die Europäische Pharmakopöe (Ph. Eur.), *Chem. Rdsch.* 25 (1972) 535
Grundlagen der Arzneimittelforschung und der synthetischen Arzneimittel, Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1963
Wert und Bewertung der Arzneimittel, Fortschritte der Arzneimittelforschung, Band 10, Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1966
 H. W. Schmid, Entwicklung und Aufgabe der Qualitätskontrolle in der Arzneimittelherstellung, *Chem. Rdsch.* 25 (1972) 135
 F. Hippenmeier, Herstellungskontrolle für Arzneimittel aus der Sicht des Inspektors, *Chem. Rdsch.* 25 (1972) 706

lierten Gebinden deren 56 oder mehr als ein Promille zu Reklamationen Anlaß gaben. Verwechslungen und mikrobiologische Kontamination waren Hauptgründe der Beanstandungen, deren Nichterkennen zu Fehlprodukten geführt hätte.

Eine weitere Möglichkeit zur Realisierung einer weitestgehenden Sicherung der Qualitätsgarantie bildet die sogenannte

In-Prozeß-Kontrolle,

die darin besteht, daß während des Produktionsvorganges laufend chemische, physikalisch-chemische oder hygienische Kontrollanalysen durchgeführt werden. Die Durchführung solcher In-Prozeß-Kontrollen sind produktspezifisch gestaltet und sollen in einem Herstellungsprozeß diejenigen Herstellungsstufen laufend kontrollieren, die technologische Schwächen aufweisen können. Meist handelt es sich um Phänomene der Entmischung.

Diese Prüfung der

Gehaltseinheitlichkeit

jedes Arzneiformlings über eine ganze Herstellungsscharge kann nur in enger Zusammenarbeit mit der Produktion und nur mit Hilfe von Analysenautomaten durchgeführt werden, womit ein ganz neuer Aspekt der pharmazeutischen Analytik angesprochen wird.

Natürlich darf die Produktion durch diese In-Prozeß-Kontrollen nicht aufgehalten werden, so daß vom Analytiker sehr rasch arbeitende Analysenverfahren ausgearbeitet werden müssen. Zu diesem Zweck müssen oft nicht existente Analysenautomaten vom Analytiker zusammen mit Ingenieuren entwickelt werden.

Die Forschung der pharmazeutischen Industrie findet laufend neue chemische Verbindungen. Viele von diesen werden dank ihrer therapeutischen Wirksamkeit auch am Menschen klinisch geprüft. Dies bedeutet, daß für jeden dieser Wirkstoffe vom Analytiker genaue Analysenmethoden erarbeitet werden müssen, denn ohne Kontrollanalyse darf kein Präparat am Menschen angewendet werden. Da es sich bei jeder dieser Analysenmethoden um solche handelt, die so ausgelegt sind, daß *selektiv der intakte Wirkstoff* bestimmt wird – ohne Neben- oder Abbaupro-

* Dr. H. G. Leemann, analytische Abteilung des pharmazeutischen Departementes der SANDOZ AG, Basel

dukte –, bedeutet dies einen erheblichen Arbeitsaufwand. Dies um so mehr, als nur ein sehr kleiner Teil dieser in der Klinik erprobten neuen Wirkstoffe tatsächlich zu einem kommerzialisierbaren Produkt werden.

Besonders bei festen Arzneiformen, wie Tabletten, Dragees oder Retardtabletten, spielt die Art der Wirkstoffabgabe an den Körper eine entscheidende Rolle, wenn ein optimaler therapeutischer Effekt mit dem Arzneimittel erzielt werden soll. Es werden daher bei der Entwicklung eines neuen Arzneimittels grundsätzlich mehrere, sich durch ihre Komposition oder in ihrer technologischen Herstellungsweise unterscheidende Darreichungsformen hergestellt. Diese werden durch

pharmakokinetische Analysen

am Tier und am Menschen auf ihr Verhalten im Körper untersucht, so daß letztlich diejenige Arzneiform ausgewählt werden kann, die die gewünschte optimale therapeutische Wirkung aufweist. Die Quantifizierung eines Wirkstoffes oder seiner Metaboliten in Körperflüssigkeiten erfordert eine speziell empfindliche Analysentechnik, geht es doch heute bei den hochaktiven und daher oft sehr niedriger dosierten modernen Heilmitteln um die Bestimmung von Substanzen im Nanogramm-Bereich, d. h. im Bereich von einem tausendstel Milligramm.

Bisher war die Rede ausschließlich von der Sicherstellung der Qualität eines pharmazeutischen Produktes, die mittels Identitäts- und Gehaltsprüfung, durch eine Kontrolle der Reinheit, durch den Einsatz von wirkstoffspezifischen Analysemethoden und durch pharmakokinetische Studien angestrebt wurde. Ein weiterer Faktor in der Charakterisierung der Qualität eines pharmazeutischen Produktes stellt die äußerst wichtige

Stabilitätsprüfung

dar.

Die Haltbarkeit einer Arzneiform hängt sehr stark von der Komposition, also der Wirkstoff-Hilfsstoff-Zusammensetzung, und von der technischen Verarbeitung zum fertigen Arzneiformling ab. Nebst der unerläßlichen Abklärung der Haltbarkeit eines neuen Wirkstoffes selbst muß sein Verhalten gegenüber einer Anzahl von Hilfsstoffen abgeklärt werden, bevor überhaupt zum Aufbau einer pharmazeutischen Form geschritten werden kann.

Für diese Kompatibilitätsstudien zwischen Wirkstoff und Hilfsstoffen sind mehrere hundert Analysen notwendig, bei deren Vorliegen dann allerdings sehr klar erkennbar ist,

wie eine neue Arzneiform entwickelt werden muß, damit diese eine genügende Haltbarkeit aufweisen wird. Gerade auch deshalb ist es möglich, schon während der klinischen Prüfung und in der Phase der weltweiten Registrierung eines neuen pharmazeutischen Produktes, also zu einem sehr frühen Zeitpunkt, eine mit hoher Wahrscheinlichkeit zutreffende

Haltbarkeitsprognose

abzugeben. Diese muß im Laufe der Zeit durch periodisch durchgeführte Analysen an mehreren Chargen überprüft und allenfalls berichtigt werden, bis ein definitiver Haltbarkeitsbericht für ein bestimmtes Produkt erarbeitet ist. Dabei muß beachtet werden, daß jede Änderung in der Zusammensetzung, jede auch nur geringfügige Änderung in der technischen Herstellung, die Haltbarkeit eines pharmazeutischen Produktes ganz entscheidend beeinflussen können.

Die obige kurze Aufzeichnung läßt erahnen, welch enorm große Aufwendungen von der forschenden pharmazeutischen Industrie geleistet werden, um eine möglichst hohe Sicherheit in der Kontrolle der Qualität ihrer Produkte zu erzielen. Entscheidend dabei sind mehrere Faktoren, nämlich, daß die einzelnen Tätigkeiten zum richtigen Zeitpunkt erfolgen, nicht zu früh und nicht zu spät, daß die Entwicklung neuer Produkte in engster Zusammenarbeit zwischen Galenikern und Analytikern erfolgt und ferner, daß der Galeniker wie der Analytiker sich ständig dem neuesten Stand der Technik anpassen.

Erfreulich ist es, feststellen zu können, daß zwischen den Analytikern der Interpharma-Firmen ein reger, fachtechnischer Gedankenaustausch gepflegt wird. Auf diese Weise konnten schon einige Probleme gemeinsam zu einer Lösung geführt werden, von der alle Beteiligten ihren Nutzen ziehen konnten.

Garantie für Sicherheit und Qualität

Jedes Unternehmen der forschenden pharmazeutischen Industrie beschäftigt einige hundert Personen, die sich Tag für Tag um die Analyse und Kontrolle ihrer Produkte kümmern und dies ganz unabhängig davon, ob es sich um ein neues Entwicklungsprodukt oder um ein altbewährtes Handelsprodukt handelt. Dies alles in ständigem Bestreben, dem Arzt und Patienten eine möglichst hohe Sicherheit der Qualität zu garantieren.

Radiopharmaceuticals

Studies Radiation Penetration in Simulated Body Tissues

Radiopharmaceuticals used in medicine pose a certain radiation health hazard. A continuing program is underway at the National Bureau of Standards, Washington (NBS) to assist the medical field by determining the energy distribution of beta particles and gamma rays in simulated body tissue. These absorbed dose distributions help radiologists weigh the benefits and risks encountered with the use of radiopharmaceuticals.

In recent years there has been a rapid increase in the use of radioactive drugs (radiopharmaceuticals), which are now administered annually to several million people in the U. S. for medical purposes. While substantial medical benefits result from the use of radiopharmaceuticals, concern still exists about the risks resulting from the absorption of

nuclear radiations within the body. At the Center for Radiation Research of the National Bureau of Standards, U. S. Department of Commerce, two physicists are engaged in research and critical data tabulations pertinent to the radiopharmaceutical safety problem. This is done as part of their regular radiation transport and dosimetry research program, and through participation in the work of the Medical Internal Radiation Dose (MIRD) Committee of the Society of Nuclear Medicine. *

* The MIRD Committee is a cooperative enterprise including physicists, biologists, and physicians, and is supported by the U.S. Public Health Service.

Radiopharmaceuticals, administered either orally or intravenously, often can be traced through the body by employing external detectors close to the body surface to detect emitted gamma rays. In this manner physicians can follow the movement through the body to determine the rate of metabolic processes, and to check the functioning capabilities of various organs.

While enough radiation may leave the body to permit tracing of the radiopharmaceutical, some radiation is absorbed internally by tissues and organs. This «absorbed dose» is potentially harmful and should be kept to a minimum. Radiologists must have adequate information about the absorbed-dose distributions in the body, so that they can weigh the medical benefits against the risks of radiation injury.

The absorbed-dose determination

The problem of absorbed-dose determination falls into two parts. First, the distribution of the radionuclides must be known as a function of time and position in the body, taking into account the radioactive decay laws as well as the movement of the drug through the body via biological processes. Second, the absorbed-dose distributions corresponding to various radionuclide source distributions are determined by including in the computation the energy, penetration depth, and diffusion of the emitted radiations, and the density of the absorbing tissues.

It was developed a formalism [1-3] by means of which the whole complex of physical and biological factors is organized. This formalism has been adopted by the MIRD Committee as the organizing framework within which biologists and physicists provide their contributions.

NBS has contributed electron, beta-particle, and gamma-ray penetration data needed for absorbed-dose estimates. These data were generated by general theoretical-transport calculations (the moment and the Monte Carlo methods), developed in the fifties and sixties at NBS [4-8] as contributions to the U. S. atomic energy and space programs. In order to make them applicable in medical technology, a good deal of «translation», further development, and numerical evaluation was needed.

The output of this work consists of so-called point kernels, which describe the distribution of absorbed doses around point isotropic sources that emit radiation uniformly in all directions. These distributions have been calculated and carefully checked by comparison with experimental data. Point kernel data have been obtained for monoenergetic photons [9] at energies between 15 keV and 2 MeV, for monoenergetic electrons at energies between 25 keV and 4 MeV, and for 75 beta-emitting radionuclide sources where water and tissue were assumed to be the absorbing media. [10]

The point-kernel results have a rather general applicability. Because of the linearity of the transport process, absorbed dose distributions can be obtained for any spatial radionuclide source distributions by carrying out appropriate

integrals over the point kernels weighted by the appropriate spatial source density. In other words, all transport phenomena resulting from the interaction of the radiation with the medium have already been accounted for in the point kernel calculation. The remainder of the calculation is geometrical and only requires the routine evaluation of numerical integrals. [11]

The superposition of point-kernel results is adequate for source configurations in the body for which a homogeneous tissue can be assumed. Under conditions where tissue-density variations, or the presence of bones or voids in the body, are important, more elaborate and less general transport calculations must be made. A long term program to this end, using the Monte Carlo method, is in progress in the Center's Radiation Theory Section.

For further details, see the following publications:

- [1] R. Loevinger and M. Berman, A schema for absorbed-dose calculations for biologically-distributed radionuclides, *J. Nucl. Med.* (Supplement No. 1, Pamphlet No. 1) (Feb. 1968) 7-14.
- [2] R. Loevinger and M. Berman, A formalism for calculation of absorbed dose from radionuclides, *Phys. Med. Biol.* 13 (Apr. 1968) 205-17.
- [3] R. Loevinger, *Distributed radionuclide sources, Radiation Dosimetry*, Vol. III, Ed. 2, F. H. Attix and E. Tochlin, Eds., Academic Press, New York 1969, Chapter 18, p. 51-90.
- [4] L. V. Spencer and U. Fano, Penetration and diffusion of x-rays. Calculation of spatial distributions by polynomial expansion, *J. Res. Nat. Bur. Stand. (U. S.)* 46 (1951) 446.
- [5] U. Fano, L. V. Spencer and M. J. Berger, *Penetration and diffusion of x-rays*, Encyclopedia of Physics, 38 II, Springer, 1959.
- [6] L. V. Spencer, Theory of electron penetration, *Phys. Rev.* 98 (1955, 1957).
- [7] L. V. Spencer, Energy dissipation by fast electrons, *Nat. Bur. Stand. (U. S.) Monogr.* 1 (1959) 70 pages.
- [8] M. J. Berger, *Monte Carlo calculation of the penetration and diffusion of fast charged particles, Methods in Computational Physics 1*, Academic Press, New York 1963.
- [9] Martin J. Berger, Energy deposition in water by photons from point isotropic sources, *J. Nucl. Med.* (Supplement No. 1, Pamphlet No. 2) (Feb. 1968) 17-25.
- [10] Martin J. Berger, Distribution of absorbed dose around point sources of electrons and beta particles in water and other media, *J. Nucl. Med.* (Supplement No. 5, Pamphlet No. 7) (March 1971) 7-23.
- [11] M. J. Berger, *Beta-ray dosimetry calculations with the use of point kernels, Medical Radionuclides: Radiation Dose and Effects*, and R. Loevinger, *Some remarks on the MIRD schema for absorbed-dose calculations for biologically-distributed radionuclides*, Proc. of a symposium held at Oak Ridge Assoc. Univ., U. S. A. E. C. Report CONF-691212 (June 1970).

Chemotherapy and the Quality of Life

By D. G. Wibberley *

Chemotherapy—chemical compounds with a selective toxic effect—are bringing enormous benefits to mankind. It is possible to point to the control of disease, refining of contraception methods and arresting of physiological disorders. In this article, the author, while pointing out the dangers, stresses that the planned intelligent use of chemotherapy can make a valuable contribution to developing countries.

* Professor D. G. Wibberley, Professor of Medicinal and Pharmaceutical Chemistry at the University of Aston, Birmingham

Chemotherapy is the treatment of a disease by chemical compounds which have a selective toxic effect on an invading organism or on a cancerous growth. It was Paul Ehrlich, the Austrian scientist who in 1909 first introduced this concept and demonstrated that the action of such compounds depended on a specific chemical combination with the parasite.

Very large numbers of successful chemotherapeutic agents or drugs have since been synthesised or isolated from natural products, and the term chemotherapy is also used less specifically to cover the use of chemicals in the therapy of any disease or disorder of infections or physiological origin.

Individual definitions of the quality of life are far more subjective, but of interest here is the list drawn up by another Paul Ehrlich, the American biologist and ecologist, of man's inalienable rights.

Defining the Quality

The list included the right to breathe clean air and drink pure water, to limit families and to have grandchildren and great grandchildren. To many people this is one definition of a quality of life.

The effect of chemotherapy on this quality can be measured in three main ways. In the first place the changing incidence of disease, over the period since chemotherapeutic agents have been designed, can be evaluated. Secondly the beneficial effects of specific drugs can be weighed against their harmful effects and, finally, the overall effects of drugs on society today can be stated and assessed.

Death rates have dropped dramatically over the last 50 years for many diseases of infections origin such as influenza, pneumonia, tuberculosis, gastritis and diphtheria.

Drugs Reduce Pain

It can also be readily proved that drugs have reduced pain, shortened the length of stay in hospital and reduced the number of working days lost from illness.

Of course drugs cannot cure or alleviate every disease. And by their very nature it is impossible to claim that any specific drug has a wholly good or a wholly bad effect but value judgements can and should be made, particularly of those few in which "good" and "bad" results are finally balanced.

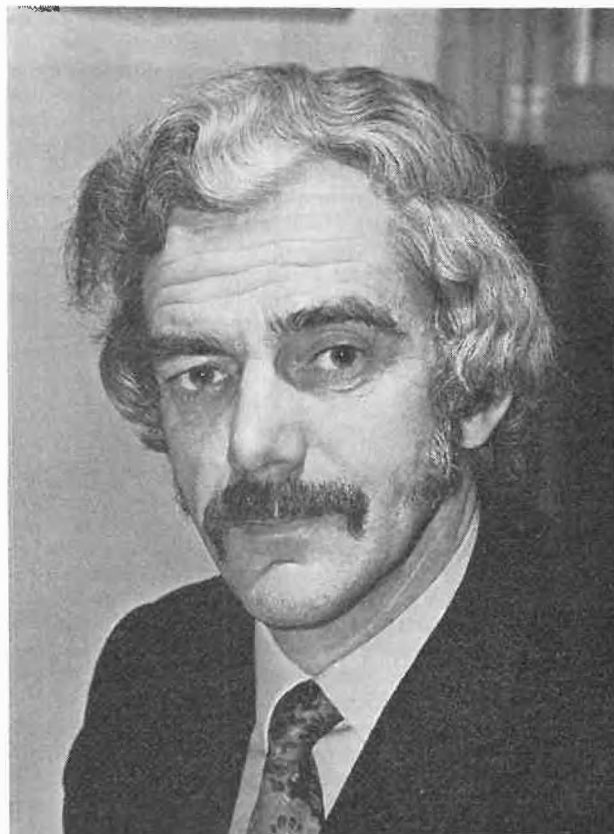
Amylobarbitone for example is a very useful sedative and hypnotic drug of the barbiturate class. It is not strictly a chemotherapeutic agent in that it does not kill invading organisms. It does kill however—it kills human beings, 939 for example in Britain during 1970.

There are many barbiturates and amphetamines which merit serious consideration for their removal from the market on the grounds of their potential hazards.

DDT although it does not find a place on the pharmacists' shelves can be regarded as a chemotherapeutic agent since it kills the insect vectors of disease. It is fairly easy to show DDT has saved very many lives—possibly as many as 10 million in malaria eradication campaigns alone—but it is now generally appreciated that DDT also causes irreversible damage by its accumulation in the fatty tissues of fish and birds. We obviously require less massive weapons to fight insect-borne diseases.

Removing the Threat

It is the use of sulphonamides, penicillins and other antibiotics which has largely removed the threat of infectious bacterial and parasitic disease. Until the passing of the



D. G. Wibberley, Professor of Medicinal and Pharmaceutical Chemistry at the University of Aston, Birmingham (English Midlands). In this article, Professor Wibberley looks at chemotherapy and its contribution—beneficial and otherwise—to the quality of life

Chemotherapeutic Substances for Agricultural Purposes Regulations, however, 40 % of all the sulphonamides and antibiotics consumed in the United Kingdom were taken not by people, but by animals, and largely not to cure disease but to increase the rate of growth of farm animals. This type of treatment can cause the development of resistant bacteria which can then infect man.

The drug containing a mixture of a synthetic female hormone such as 17 α -ethinyloestradiol and a progestin such as norethisterone is commonly called "the pill". At the moment 16 % of the 10 million women at risk from pregnancy in Britain are taking the pill which to the best of our current knowledge is, in its present formulation, a non-toxic and effective contraceptive agent which men and women will probably say has vastly improved the quality of their lives.

A compound not yet on the market as a drug is Prostaglandin E₂ which is a non-toxic substance of natural origin capable of inducing menstruation whether or not conception has occurred. It has been used to induce labour but its possible additional use as a once-a-month contraceptive agent is now under active investigation in Uganda and Sweden. A recent synthesis has made possible the production at relatively low cost but this is an abortifacient drug the use of which will pose social and ethical problems.

Tighter Control

The quality of life will be improved by fewer, more specific, less toxic drugs. Pollution of any type and the use of raw materials should be tightly controlled.

Indeed with the implementation of Part 2 of the Medicines Act of 1971, the introduction of new drugs in the United Kingdom is now under more rigid control by the Committee on Safety of Medicines; and demonstrations of toxicity (including efficacy) are required for all new products.

The potential improvement of the quality of life in the developing countries by the use of chemotherapy is even

greater. Many hundreds of millions of inhabitants of these countries suffer from parasitic diseases, the cures of which are already known, but the cost of treatment of which is an economic impossibility. Perhaps the donation of the chemical plant and know-how for the production of anti-infective and contraceptive agents would be one of the most valuable gifts which could be offered to the developing countries.

International Union of Pure and Applied Chemistry

Aims, Structure and Mechanism

The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) is an organization free from political affiliations or obligations, created and operated voluntarily by chemists themselves on a non-profit basis. Its predecessor was the International Association of Chemical Societies, in the formation of which distinguished European chemists like Wilhelm Ostwald were prominent, and to which Ernest Solvay gave generous support. The proposal for a union of chemists was made informally in London in 1918 by Sir William Pope, then President of the Society of Chemical Industry, and Paul Kestner, then President of the Société de Chimie Industrielle, and it was formally constituted at a meeting in Brussels in 1919.

Aims

The objects of the Union are both simple and important, namely to study matters in pure and applied chemistry which need international regulation, standardization or codification; to cooperate with other international organizations which deal with topics of a chemical nature; to promote cooperation between chemists of the member countries; and to contribute to the advancement of pure and applied chemistry in all its aspects. The adhering bodies, at present 44 in number, are national organizations representing the interests of chemists in different countries, such as an academy of science or a research council. IUPAC, with other similar Unions in different branches of science, is a Scientific Member of the International Council of Scientific Unions (ICSU).

Work of the Union

The ramifications of chemistry are now enormous. It is vital for health and medicine, for obtaining and maintaining satisfactory standards of living, for the production of food-stuffs, for conservation of the environment, and in the conduct of international trade and commerce. It plays a significant part, too, in current methods for obtaining nuclear energy, and even in the prosecution of space research. Behind these outwardly obvious application, however, less spectacular but still essential work has to be done on such basic things as an agreed international nomenclature or terminology, on tables of symbols, atomic weights, standards of purity, and analytical methods.

Reports and recommendations on such matters, prepared by international groups of experts, have been of the greatest value, and for many years they have been accepted universally as authoritative, although of course they are not mandatory upon any of the member countries or the chemists belonging to them. This administrative aspect of IUPAC's affairs is handled at biennial Conferences which, over the years, have been arranged in many countries. Work carried out between these meetings by separate Commissions or by individuals, through continual correspondence or by informal discussions whenever opportunities offer, is brought to a focus at the Conferences, so that agreed conclusions can be reached. Normally a Congress is held in conjunction with the Conference. These Congresses provide the opportunity for younger chemists in universities or in industries to meet each other and hear

about progress in selected fields of current importance. The rapid growth of chemistry as a whole has now made it impracticable to deal with everything at any single Congress. In addition, IUPAC grants its sponsorship to a number of specialized symposia organized or recommended by its Divisions or Commissions. Between 1969 and 1971 no less than 36 such symposia were sponsored in all parts of the world.

Mechanism

For the purpose of its technical work, IUPAC is at present divided into Divisions, five dealing respectively with physical, inorganic, organic, macromolecular, and analytical chemistry, and the sixth some aspects of applied chemistry. Currently, emphasis is being placed in the Applied Chemistry Division on problem relating to human welfare, particularly food and the environment. Different aspects included are food, fermentation industries, oils and fats, pesticides, air and water quality. In addition to the six Divisions there is an independent Section on Clinical Chemistry.

Each Division is headed by a Committee which coordinates the work of Commissions and Sub-Commissions belonging to it. Some idea of the diversity of subjects which are at present under consideration can be obtained from the names of these Commissions. For example, in the Physical Chemistry Division there are Commissions on physicochemical symbols, terminology and units; thermodynamics and thermochemistry; electrochemistry; physicochemical measurements and standards; molecular structure and spectroscopy; and colloid and surface chemistry. The Inorganic Chemistry Division has Commissions on atomic weights; nomenclature; and high temperatures and refractory materials. Under the Organic Chemistry Division there are Commissions on nomenclature; chemical taxonomy; organic photochemistry; and medicinal chemistry. The Analytical Chemistry Division covers analytical reagents and reactions; microchemical techniques and trace analysis; nomenclature; spectrochemical and optical procedures for analysis; electroanalytical chemistry; and analytical radiochemistry and nuclear materials.

Also, there is a Liaison Committee between IUPAC and IUB, its sister Union of Biochemistry, and a joint Commission on Biochemical Nomenclature; a Committee on the

Teaching of Chemistry; and various Interdivisional Committees. From time to time, as Commissions complete the work for which they were appointed, they are dissolved, and others come into being as required. All the Committees and Commissions are set up on an international basis and contain experts in the relevant field from academic and industrial establishments. A report on the work of IUPAC over the period 1957-67 has recently been prepared by Professor W. Klemm (President 1965-67).

Certain other organizations are officially associated with IUPAC, namely Comité International des Dérivés Tensio-Actifs, European Federation of Chemical Engineering, European Photochemistry Association, Federation of European Chemical Societies, International Congress on Catalysis, International Federation of Clinical Chemistry, International Magnetic Resonance Society, International Society of Electrochemistry (formerly CITCE).

Administration

The governing body of IUPAC is its Council, on which all adhering countries are represented. Between meetings of Council the business is conducted by a Bureau composed of the President, Vice-President, Past-President, Secretary General, Treasurer, ten or more elected members, and the Presidents of the six Divisions. More urgent decisions between meetings of the Bureau are delegated to a small Executive Committee.

Publications

The reports from Divisions and Commissions presented at the biennial Conferences are published in the *Comptes Rendu*, which also includes general information about IUPAC, its adhering members, associated bodies, and membership of the many Commissions. In its early years, detailed recommendations for nomenclature rules and standards were left for publication by national societies or other bodies and the dissemination among working chemists was not always as complete as is required. The Union has now gone a long way to overcoming this difficulty.

First, it publishes in *Pure and Applied Chemistry*, its official journal, the final (definitive) recommendations on nomenclature and standards, as well as main lectures given at many of its sponsored symposia. These articles are, moreover, often issued as bound offprints from the journal so that those who do not wish to subscribe to the whole journal can obtain parts of it, according to their choice. Between 1960 and the end of 1972, 32 volumes of *Pure and Applied Chemistry* will have been published, and more than 75 bound offprints have been issued. In addition,

special supplementary volumes are produced to deal with reports which are too lengthy or specialized for the journal. Recent items of particular importance are revised editions of the Red Book (*Nomenclature of Inorganic Chemistry*), the Blue Book (*Nomenclature of Organic Chemistry*), and the Green Book (*Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units*). A fourth book, dealing with recommendations from the Analytical Chemistry Division, is under consideration. Further, arrangements have been made with the Union's publisher for reprinting and translation of some of these key recommendations, subject to minor conditions.

Secondly, the *Information Bulletin*, issued at regular intervals, contains information of general interest about the work of the Union. Tentative nomenclature recommendations are published as a supplement to it, for scrutiny by all chemists before becoming final (definitive) recommendations. Other appendices now include technical reports of various kinds which are less appropriate to the journal.

Finance

The Officers and all who serve on the Committees and Commissions of IUPAC work voluntarily. The Union has a small secretariat, but the administrative costs are kept to the minimum possible. The principal source of IUPAC's funds is the annual subscriptions of the member countries, together with a small subvention from Unesco, and donations from national bodies, industry, and individuals.

Recently, through a scheme of Company Associates, IUPAC has been able to obtain somewhat increased income and at the same time create a greater knowledge of its work among the chemical industrial firms in many countries. These Company Associates obtain publications of the Union and information about congresses and symposia. The participation, already, of some 150 industrial firms in this scheme, including most of the larger companies in the bigger countries, as well as many smaller ones, indicates their appreciation of the value of the Union's work, and it is hoped that others will join in supporting it. In recent years, IUPAC has also received grants as a result of advice as a consultant to important agencies such as the European Economic Community. Yet, increased income is still needed if the Union is to serve the international community as it should. The work of the Union now involves many practical problems relating to the environment and problems introduced by the rapid advance of chemical technology, as well as fundamental matters in the progress of chemical research.

Further information about the Union and its publications may be obtained from IUPAC Secretariat, Bank Court Chambers, 2-3 Pound Way, Cowley Centre, Oxford OX4 3YF (UK).

Environnement: un nouveau programme de coopération internationale *

La lutte contre la pollution atmosphérique fait partie des activités du Comité de l'Environnement de l'OCDE; il a créé à cet effet un Groupe sectoriel sur la gestion dans le domaine de l'air dont le rôle est de faciliter l'élaboration de politiques en la matière. Un nouveau programme de coopération technique internationale vient d'être lancé le 18 avril 1972: il porte sur la mesure du transport des polluants atmosphériques à de longues distances.

* Reproduit de l'Observateur de l'OCDE

Un des obstacles qui s'opposent actuellement à l'élaboration d'une politique efficace de gestion de l'air est l'absence de données précises sur les déplacements de polluants atmosphériques à grande distance. Les mécanismes qui agissent dans l'atmosphère et l'ampleur du phénomène de transport restent encore pratiquement inconnus. Pour élaborer des politiques de protection de l'environnement, et notamment pour savoir à quel niveau maintenir les émissions de polluants sur le plan local, les responsables ont besoin de connaître les incidences internationales de ces émissions. Ils ont besoin d'être renseignés sur le bien-fondé de certaines mesures coûteuses (comme la désulfuration du fuel-oil). Il leur est également nécessaire de savoir si certaines méthodes adoptées pour protéger les populations locales en dispersant les polluants (par exemple l'utilisation de hautes cheminées) ne risquent pas en fait d'avoir pour résultat une pollution de l'atmosphère dans des régions très éloignées...

L'Organisation Météorologique Mondiale (OMM) a l'intention de créer à l'échelle du globe un réseau de stations destinées à mesurer la pollution au sol et à déterminer si cette pollution peut, à long terme (sur une période d'un siècle par exemple), modifier le climat des différentes régions du monde; ces stations seraient implantées, à raison d'une pour 500 000 km², le plus loin possible des sources locales de pollution.

Le Groupe sectoriel sur la gestion dans le domaine de l'air dirigé par le Comité de l'Environnement de l'OCDE a constaté que la densité et la fréquence des mesures prévues par l'OMM ne répondraient pas aux besoins à court terme des autorités chargées de lutter contre la pollution atmosphérique dans les pays industrialisés. Il a décidé de mettre en œuvre un programme de mesures plus spécifiques qui fait appel à une étroite coopération entre les pays d'Europe occidentale. Les renseignements recueillis dans ces pays pourront être utilisés immédiatement dans le programme à plus long terme de l'OMM.

Au cours de l'année 1970, des délégués de quatorze pays de l'OCDE et des représentants de la Commission des Communautés Européennes, de l'OMM et de Nordforsk (Conseil scandinave de la recherche appliquée) ont préparé le lancement d'un programme triennal de coopération technique. Dix pays ont décidé d'y participer (Allemagne, Autriche, Danemark, Finlande, France, Norvège, Pays-Bas, Royaume-Uni, Suède et Suisse). Il est entré en vigueur le 18 avril 1972. Un Comité de Direction composé de représentants des pays participants est chargé de la supervision. Une Unité centrale coordonnera les travaux, rassemblera les données recueillies, en vérifiera la comparabilité et les interprétera.

Le but visé est de déterminer dans quelles proportions les diverses sources locales ou éloignées de composés du soufre contribuent à la pollution de l'air dans une région, en insistant sur l'acidité des précipitations atmosphériques. Le programme comporte une étude des mécanismes de transport des polluants, basée sur les relations entre les données météorologiques et les données sur la pollution atmosphérique fournies par des observations réparties dans l'espace et dans le temps.

Un plan minimal de coopération internationale prévoit le prélèvement d'échantillons et l'analyse des composées du soufre en suspension dans la partie inférieure de l'atmosphère, selon des méthodes normalisées et strictement comparables. Un équipement relativement simple sera utilisé pour le prélèvement d'échantillons; les analyses chimiques porteront sur les quatre points suivants: anhydride sulfureux dans l'air, soufre total dans les particules, sulfate total et acidité dans les précipitations atmosphériques.

Un plan facultatif sera en outre proposé aux laboratoires participants si l'analyse d'autres composants de la pollution atmosphérique s'avère utile; il fournira également aux laboratoires intéressés la possibilité d'entreprendre d'autres travaux en coopération, la mise au point d'équipements perfectionnés d'échantillonnage par exemple.

Le programme s'effectuera en quatre étapes. La phase préliminaire est amorcée; les instituts des pays participants ont été appelés à coopérer à l'élaboration de techniques normalisées et de manuels pratiques; ces travaux seront suivis par une expérimentation des techniques retenues et une étude des moyens permettant de recueillir des échantillons à partir d'aéronefs.

Une phase pilote de mesure sera ensuite abordée; les laboratoires nationaux s'assureront que l'approche générale envisagée est satisfaisante, notamment en ce qui concerne la fréquence des observations et la densité du réseau de stations au sol. Les premiers résultats obtenus auront à être confirmés au cours d'une deuxième phase de mesure; un nombre plus élevé de stations au sol effectuera alors d'une manière régulière les prélèvements d'échantillons et les analyses chimiques.

Au cours d'une phase terminale, l'Unité centrale de coordination et le Comité de Direction procéderont à l'évaluation des données recueillies en vue de déterminer l'ampleur et les conséquences du transport des polluants atmosphériques sur de longues distances. D'autre part, les laboratoires participants procéderont à l'étalonnage définitif du matériel utilisé et vérifieront la comparabilité des méthodes employées.

A la

Conférence des Nations Unies sur l'environnement humain

qui vient de se tenir à Stockholm, le Secrétaire général de l'OCDE, Emile van Lennep, a prononcé une allocution dans laquelle il a évoqué les nouveaux principes directeurs pour les politiques de l'environnement.

«Bien que les hommes de science et les écologistes aient été les premiers à attirer l'attention de l'opinion mondiale sur la menace de plus en plus grave que constitue la dégradation de l'environnement, les problèmes que pose celle-ci sont aussi un défi pour les économistes et pour les responsables des politiques économiques.

La pollution, qui est l'aspect le plus évident de la dégradation de l'environnement, est dans une large mesure un problème de rareté – par conséquent un problème économique. Elle résulte de la difficulté grandissante d'évacuer les déchets dans un espace limité et entraîne une raréfaction croissante de ce que les économistes appelaient autrefois des «biens gratuits», comme l'air pur, l'eau pure et une nature intacte.

Pour faire face à ces nouvelles formes de rareté, nous avons besoin de nouvelles politiques gouvernementales. Certains types de pollution appellent des mesures d'interdiction. Mais, dans bien des cas, le mécanisme des prix peut offrir un instrument approprié. La dégradation de l'environnement n'est pas sans rapport avec le fait que l'on continue à considérer des biens devenus rares comme des biens gratuits. Ceux qui abusent de ces biens font peser des servitudes sur les autres. Toutefois, si, par l'application de mesures gouvernementales, un prix est attribué aux ressources d'environnement, nous pouvons espérer qu'elles seront économisées, et si possible recyclées.

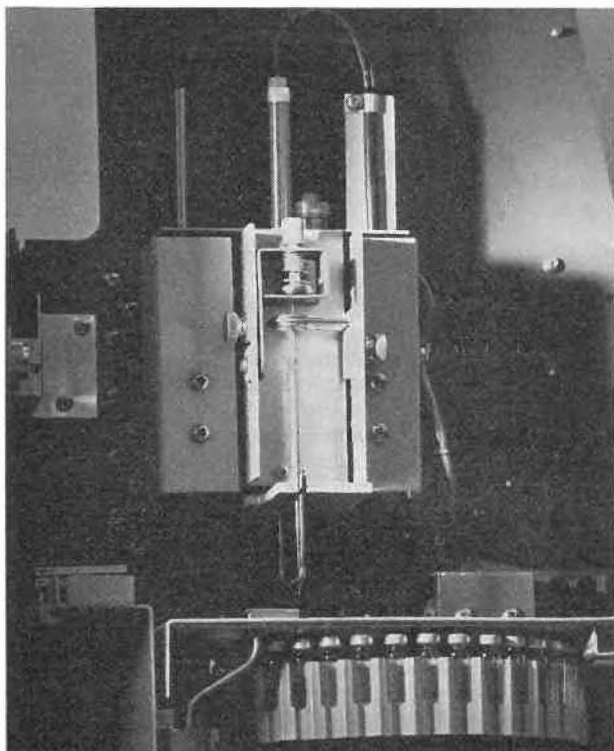
C'est dans cette voie que les pays de l'OCDE se sont engagés à agir lorsqu'ils ont adopté, le principe du «pollueur-payeur» entre autres principes directeurs dont devront s'inspirer leurs politiques d'environnement.»

Computergesteuerte Doping-Kontrolle in München mit Gaschromatographen

München sagte den Doping-Sündern den Kampf an. Erstmals setzte nämlich die Doping-Kontrollkommission des Internationalen Olympischen Komitees die Gaschromatographie ein. Damit können gedopte Athleten rasch und sicher überführt werden. Jeder Medaillengewinner, dem Spuren eines der etwa 30 leistungssteigernden Doping-Mittels nachgewiesen werden können, wird sofort disqualifiziert. Dasselbe Schicksal ereilt ein ganzes Team, wenn eines seiner Mitglieder Drogen verwendet.

Instrumentierung

Acht Hewlett-Packard-Gaschromatographen, Modell 7600 A, gestatten vollautomatisiertes Arbeiten, von der Proben dosierung über das Einspritzen bis zur Auswertung und der schriftlichen Ausfertigung des Analysenrapportes. Im Einsatz stehen weiter vier Forschungs-Gaschromatographen, Modell 5751 G, von Hewlett-Packard. Alle zwölf Geräte sind mit modernen stickstoffselektiven Flammen-Ionisationsdetektoren HP 15161 B und Streifenschreibern HP 7127 A aus-



Die Gaschromatographen 7600 A von Hewlett-Packard im Dienste der XX. Olympischen Spiele in München

An den Münchner Spielen wird die Doping-Kontrolle erstmals von 8 Hewlett-Packard-Gaschromatographen durchgeführt. Diese rasche und zuverlässige Methode gestattet Analysen in nur 20 Minuten, im Gegensatz zu den 8 und mehr Stunden, die bei herkömmlichen Tests nötig waren

gerüstet. Verbesserte Linearität und gesteigerte Empfindlichkeit sind die Hauptmerkmale dieser Detektoren. Für den Fall eines positiven Befundes einer Probe wird ein Massenspektrometer mit Computersystem zur weiteren Untersuchung verwendet.

Arbeitsablauf

Eine Doping-Analyse gliedert sich in drei Arbeitsgänge:

1. Probenextraktion
2. Gaschromatographische Stofftrennung
3. Qualitative und quantitative Identifikation der Komponenten

In einem Arbeitsgang wird eine 5-ml-Urinprobe mit Äther extrahiert, zentrifugiert und 2 µl davon mittels automatischem Probeninjektor in den Gaschromatographen eingespritzt. Während der temperatur-programmierten Analyse erfolgt die Trennung der in der Probe enthaltenen Substanzen. Stoffe, die noch in einer Konzentration von 1 ppm ($1:10^6$) vorhanden sind, werden vom neuen stickstoffselektiven Flammenionisations-Detektor zuverlässig nachgewiesen.

Das Resultat der Analyse erfolgt in einer Reihe graphisch dargestellter Kurven, in welchen Retentionszeiten und Peak-Flächen der einzelnen Komponenten erfaßt sind. Eine weitere Auswertung dieser Daten durch das Computersystem ermöglicht die Feststellung der chemischen Zusammensetzung und der Konzentration der Doping-Mittel in kurzer Zeit. Für den beschriebenen Verwendungszweck arbeitet der Gaschromatograph mit zwei Trennsäulen. Der Träger der einen, polaren Säule ist mit 5 % Polyäthylenglycol 20 M, jener der zweiten, apolaren Säule, mit 2 % Igepal 880 + 10 % Apiezon L belegt.

Identifikation

Die Identifikation von Doping-Mitteln beruht auf der Ermittlung ihrer relativen Retentionszeiten in der Trennsäule im Vergleich mit einer bekannten Substanz. Die aus den Analysen von unbekanntem Probenmaterial resultierenden Retentionszeiten werden mit dem aus einem Kalibrierlauf erhaltenen und im Rechner als «Standard» gespeicherten Wert verglichen. Bei dieser Methode kann die absolute Retentionszeit ändern, nicht jedoch die relative; dadurch werden eventuelle Fehler ausgeschlossen.

Wirtschaft

Fast drei Milliarden erreichte der Export von chemischen Produkten in sechs Monaten

Auf dem Sektor Export von chemischen Produkten hat das Jahr 1972 schwungvoll begonnen: + 18,1 % im Januar, + 5,5 % im Februar, + 19,9 % im März, + 12,5 % im April,

+ 10,2 % im Mai, + 18,3 % im Juni (diese Wachstumsraten beziehen sich auf den jeweiligen Monat des Vorjahres).

Das Resultat in absoluten Zahlen für das erste Halbjahr 1972: Die Verkäufe im Ausland erreichten 2,954 Milliarden Franken bei einer durchschnittlichen Zunahme von 14,1 % gegenüber dem ersten Semester 1971 (+ 366 Millionen).

Diese bemerkenswerte Zunahme betrifft praktisch alle Gebiete – ausgenommen die photographischen Artikel, bei welchen ein leichter Rückgang zu verzeichnen ist.

Das Wachstum der einzelnen Sektoren geht deutlich aus nachstehender Zusammenfassung der wichtigsten Produktgruppen (nach Zollkapiteln) hervor:

	Exporte 1. Semester 1971 (1000 Franken)	Exporte 1. Semester 1972 (1000 Franken)	Änderung (1000 Franken)
Organische chemische Erzeugnisse	923 822	1 035 490	+ 111 668
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitt; Tinten	559 921	666 774	+ 106 853
Schädlingsbekämpfungsmittel und andere Produkte	240 695	295 856	+ 55 161
Pharmazeutische Erzeugnisse	467 804	502 315	+ 34 511
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	144 171	168 482	+ 24 311
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	114 955	131 525	+ 16 570

Diese Zahlen rufen zwei Kommentare hervor: *Es scheint nicht, daß die erwähnte beachtliche Zunahme auf Preis-erhöhungen* (inflationistischen Ursprungs) zurückzuführen ist. In der Tat war der Großhandelspreisindex für chemische Produkte nicht speziell gestiegen, der allgemeine Index blieb bei 100,1 (1963 = 100). Unter Vorbehalt einer näheren Betrachtung der Detailzahlen über die exportierten Quantitäten der einzelnen Produkte ist anzunehmen, daß *diese Zunahme von 14 % das Resultat eines größeren Produktionsvolumens ist*; eine weitere Tatsache – datierend von Ende März 1972 – bestätigt im übrigen diese Annahme: Es ist dies der Index der schweizerischen Industrieproduktion, der für den Sektor Chemie eine Zunahme von + 12 % gegenüber Ende 1971 registriert hatte (194 Punkte, bezogen auf 100 = 1963).

Noch eine Feststellung drängt sich auf: Während die übrigen Sektoren der schweizerischen Industrie eine generelle Verminderung ihres Personalbestandes verzeichneten, nahm derjenige der Chemie regelmäßig weiter zu – dies allerdings in sehr relativem Maße, machen doch deren Mitarbeiter nur 3,6 % des Gesamtpersonals unserer nationalen Industrie aus.

Doch, zum ersten Male seit vielen Jahren hat man bei den Beschäftigungszahlen in der Chemie nicht nur eine

Stabilisierung festgestellt, sondern gar einen leichten Rückgang Ende März 1972 verzeichnet.

Dies ist die Folge aller seit mehreren Jahren eingeführten Rationalisierungsmaßnahmen, die zu jener starken Zunahme der Produktivität führen, wie sie die Bundesbehörden verlangen; dies, um die Überfremdung einzudämmen.

Während der gleichen Zeit haben auch die Importe zugenommen, jedoch in kleinerem Ausmaß als die Exporte: Wir haben für 1,716 Milliarden Franken (+ 7,6 %) im Ausland eingekauft. Demzufolge beträgt der aktive Anteil der Chemie an der Handelsbilanz des ersten Halbjahres 1972 1,238 Milliarden. Also ein weiterer Rekord!

So war die Wirtschaftslage, als die chemische Industrie den Abschluß des Freihandelsabkommens mit der EWG vernahm. Wenn sie auch in Sachen Ursprungsregeln nicht voll zufriedengestellt wurde, so sieht sie doch optimistisch der Eröffnung des großen kontinentalen Marktes entgegen, ist dieser ja befreit von allen Tarifhindernissen, deren Ansätze im Durchschnitt zwischen 8 und 14 % die Importe schweizerischer Chemieprodukte in den EWG-Ländern stark beeinträchtigten.

In freier Konkurrenz mit dem Ausland – wenigstens in diesen Belangen – kann die Schweizer Chemie vertrauensvoll an diese neue Etappe im Aufbau Europas herangehen: Jetzt, da die Zollschränken im Abbau begriffen sind, wird das Schicksal unserer Chemie mehr denn je von Qualität und Originalität der Produkte geprägt. Dies bedeutet, daß die Bemühungen unserer Chemie auf den Gebieten der Forschung und Entwicklung unter keinen Umständen nachlassen dürfen – hier lag übrigens stets die Grundlage ihrer bemerkenswerten Expansion.

Infochemie

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Laborglas-Reinigungsautomaten

Die Firma E. Renggli AG, Fabrik für Laboratoriumseinrichtungen, 6343 Rotkreuz, hat – im Rahmen der Expansion der Abteilung Laborapparate – Exklusiv-Verkauf und Service für die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein der weltweit bekannten

Gilowy-Laborglas-Reinigungsautomaten

übernommen. Mit diesen Großreinigungsautomaten schließt Renggli AG eine Lücke in ihrem Labor-Geschirrspüler-Verkaufsprogramm und kann nun auch Hochleistungsautomaten speziell für die

zentrale Spülstation

liefern. Das Gilowy-Laborglas-Reinigungsautomaten-Programm umfaßt die Modelle Meteor Juwel Typ 24-01, Meteor Brillant Typ 25-03, Meteor Brillant Typ 25-02/S.

Das Spitzenmodell ist ohne Zweifel die *Meteor Brillant Typ 25-03* (unser Bild). Speziell für die Reinigung von Laborgeschirr gebaut, bietet diese Maschine durch ihr bewährtes Konstruktionskonzept sowie den wahlweisen Einsatz verschiedener Aufnahmewagen eine auf die Laborgläser individuell abstimmbare perfekte Reinigung. In dieser Maschine kann mit drei verschiedenen Verfahren operiert werden:

1. Düsenspritzung mit Direktwirkung in jedes zu reinigende Objekt
2. Rotationsspritzung mit Waschflügel
3. Langstromreinigung für Pipetten

Diese drei Spritzsysteme gestatten für jedes zu reinigende Objekt eine optimale Auswahl des geeigneten Säuberungsprinzips. Die Aufnahmewagen für Düsenspritzung sind so eingerichtet, daß der Spritzstrahl direkt in das Innere je-

des einzelnen Hohlkörpers gerichtet ist. Damit ist, bei schonendster Behandlung des Waschgutes, eine in jeder Hinsicht einwandfreie Reinigung gewährleistet. Selbst Agar-Böden, autoklaviertes Gewebe, Blutproppen usw. werden gründlich entfernt. Nach Abschluß des Reinigungsprozesses kann dann mit den Geschirrwagen direkt in den passenden *Gilowy*-Trockenschrank eingefahren werden.

Ein besonderer Vorteil dieser Maschine besteht ferner darin, daß – neben der Wirkung der Waschmittel – durch den hohen Spritzdruck auch eine mechanische Reinigung erfolgt. Dadurch erübrigt sich eine Vorreinigung der Gläser.

Der automatische Programmablauf des Waschprozesses mit den verschiedenen abgestuften Spritzvorgängen kann – auf Geschirranfall und Verschmutzungsgrad ausgerichtet – über Zeituhren gesteuert werden.



Leistungsbeispiel

In einem Arbeitsgang von 10 bis 30 Minuten Dauer können gereinigt werden:

- 600 Reagenzgläser
- oder 100 diverse Gläser bis 45 mm ϕ
- oder 64 diverse Gläser bis 55 mm ϕ
- oder 36 diverse Gläser bis 100 mm ϕ
- oder 25 Infusionsflaschen bis 1 Liter Inhalt
- oder 96 Petrischalen, etwa 100 mm ϕ
- oder 150 Pipetten (Stückzahl je nach Stärke der Pipetten)

Das *Gilowy*-Programm ergänzt in sinnvoller Weise die bewährten Laborgeschrir-Spülautomaten Labor 140 L sowie den Pipettenwaschapparat Renggli: Für jeden Anwendungsbereich – zentrale Spülstation, Stockwerkreinigung oder dezentraler Einsatz – und jedes Reinigungsproblem im Labor kann heute Renggli AG den Kunden individuell die optimale Lösung anbieten.

GE

Hochdisperse Kieselsäure in der Pharmaproduktion

Die von der Degussa, Frankfurt am Main, entwickelte und auf pyrogenem Wege großtechnisch hergestellte hochdisperse Kieselsäure Aerosil® ist in den letzten Jahren unter anderem ein sehr nützlicher Hilfsstoff für die pharmazeutische Industrie geworden. Aerosil wird in diesem Bereich in steigenden Mengen bei der Herstellung von Tabletten, Dragees, Salben, Pudern, Zäpfchen, Suspensionen und Blutersatzflüssigkeiten eingesetzt. Viele Medikamente lassen sich nur mit Hilfe von Aerosil in der Qualität herstellen, die im Interesse des Kranken gefordert wird. Voraussetzungen für die vielseitige Verwendung des Aerosils in der Pharmazie sind seine große chemische Reinheit und seine sehr gute Verträglichkeit, die durch zahlreiche medizinische Gutachten belegt sind. Die Aufnahme in einige Pharmakopöen zeigt, daß Aerosil heute einen durch langjährige Erfahrung gesicherten Platz in der Reihe der Pharma-Hilfsstoffe einnimmt.

Es stehen der pharmazeutischen Industrie Aerosil in einer Reihe von Spezialtypen zur Verfügung, die sich alle durch extreme Feinheit der amorphen Kieselsäureteilchen und große Oberfläche auszeichnen.

Das hydrophile Aerosil 200 verbessert die Fließeigenschaften zusammenbackender, schlecht fließender Arzneistoffpulver, die in Kapseln abgefüllt oder zu Tabletten verpreßt werden sollen. Die große Oberfläche von Aerosil ermöglicht die Überführung von flüssigen oder klebrigen Arzneistoffen, die Vitaminen und Pflanzenextrakten in Pulver, die sich in dieser Form erst zu Tabletten und Zäpfchen weiterverarbeiten lassen. Aerosil 200 in Tabletten beschleunigt den Zerfall der Komprimat in der Magenflüssigkeit und verbessert dadurch die Verfügbarkeit der Arzneistoffe für den Organismus.

Das zeitraubende Dragieren wurde in den letzten Jahren durch die Entwicklung automatischer Verfahren unter Verwendung von Pigmentsuspensionen rationalisiert. Diesen Suspensionen setzt man das Produkt zu, das die Sedimentation der Pigmente verzögert und die Trocknungszeiten zwischen den einzelnen Schichtaufträgen verkürzt.

Zäpfchen sollen zwar bei Körpertemperatur schmelzen, nicht jedoch schon beim Export in die Tropen. Dieses Problem wird durch Zugabe von 1 bis 2 % Kieselsäure zur Zäpfchenmasse gelöst: Das Aerosil baut eine Struktur auf, die erst bei erhöhter Beanspruchung zusammenbricht. Die bemerkenswerte Eigenschaft, auch ölige Systeme zu verdicken, wird zur Erhöhung der Temperaturstabilität von Salben und Cremes ausgenützt. Denn Sonnenschutzcremes sollen am heißen italienischen Strand genauso cremig sein wie beim Skifahren.

Aerosil COK 84 verhindert die Sedimentation von Arzneistoffen in wäßrigen Suspensionen besonders gut und sichert so eine gleichmäßige Dosierung bei der Applikation der Suspensionen.

Das hydrophobe Aerosil R 972 hält stark hygroskopische Arzneistoffe während der Verarbeitung zu Kapseln freifließend. Die Stabilisierung von Wasser/Öl-Emulsionen und Feststoff-Aerosolen ist ebenfalls möglich.

Aerosil 380 besitzt eine besonders große spezifische Oberfläche. Es wird seit einigen Jahren mit gutem Erfolg zur schonenden adsorptiven Entfernung von temperaturlabilen Eiweißkörpern aus menschlichem Blutserum verwendet. Die bei Schock, Verbrennungen und Eiweißmangelzuständen lebensrettenden Seren werden durch die Behandlung mit Aerosil 380 lagerstabil und lassen sich pasteurisieren, so daß Hepatitis-Infektionen vermieden werden. Durch geeignete Wahl der Adsorptionsbedingungen lassen sich aus Blutplasma mit Aerosil 380 einzelne Eiweißfraktionen abtrennen, die anschließend zu Medikamenten weiterverarbeitet werden können.

Chronik Informationen Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Robert Asper, cand. chem., Scheuchzerstraße 26, 8006 Zürich

Dr. Eberhard Dau, Kohlenweg 775, 5303 Würenlingen

Kurt Hiltbrunner, stud. chem. TB, Buristraße 10, 3006 Bern

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 10 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Chronik

Ehrungen

Am Sitz des Generalkonsulates der Bundesrepublik Deutschland ist durch dessen interimistischen Leiter das Große Verdienstkreuz der Bundesrepublik Deutschland Prof. Dr. Robert Wizinger, ehemals Ordinarius für Farbenchemie und Vorsteher des Instituts für Farbenchemie der Universität Basel, überreicht worden. Die durch Bundespräsident Gustav Heinemann verliehene Auszeichnung gilt den Verdiensten, die sich Professor Wizinger durch die wissenschaftliche und seine philanthropische Tätigkeit als Präsident weltweit bekannter Hilfswerke in der Nachkriegszeit erworben hat.

Dr. E. Baumann, Aarau, bis vor kurzem Präsident des Schweizerischen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik, hat anlässlich einer gemeinsamen Tagung der Verbände der Leder-Chemiker von Deutschland, Österreich und der Schweiz die Stiasny-Medaille erhalten. Dies geschah in Anerkennung seiner erfolgreichen Tätigkeit auf dem Gebiet der Lederprüfung.

Professor Franz Groß, früher Direktor der CIBA AG und heute Ordinarius für Pharmakologie an der Universität Heidelberg, wurde zum Präsidenten der International Society of Endocrinology gewählt.

Ernennungen

Universität Bern. An der Veterinär-medizinischen Fakultät wurde Prof. Dr. med. Hans-Jürg Schatzmann, außerordentlicher Professor für Veterinärpharmakologie und Direktor des Veterinärpharmakologischen Instituts, auf Beginn des Wintersemesters 1972/73 zum Ordinarius befördert. – Auf den 1. Oktober 1972 wurde Prof. Dr. Richard Braun an das zusätzlich errichtete Extraordinariat für Mikrobiologie mit dem Titel eines Ordinarius *ad personam* gewählt. – Dr. Hans Bürki, Oberassistent der Abteilung Kristallographie und Strukturlehre des Mineralogisch-Petrographischen Instituts, erhielt einen Lehrauftrag für das Gebiet Einführung in die Röntgenographie der Kristalle. – Dr. Hans Hofer hat sich als Privatdozent für Physik, speziell Mittel- und Hochenergiephysik, habilitiert.

Universität Genf. Dr. Pierre Extermann wurde zum außerordentlichen Professor an der Abteilung für Nuklear- und Korpuskularphysik ernannt. – An der gleichen Abteilung wurde Dr. Olivier Guisan zum Assistenzprofessor ernannt. – Als Gastprofessoren wurden eingeladen Dr. Ramananda Chatterjee und Dr. John M. Dixon für Physikalische Chemie, Dr. David Feingold für Biochemie.

Universität Neuenburg. Dr. Erhard Stutz wurde als Gastprofessor für Biochemie eingeladen. – Dr. Helen Stoeckli-Evans erhielt einen Lehrauftrag für chemische Kristallographie.

Universität Zürich. Dr. Joachim Benn hat sich für Experimentalphysik habilitiert.

Eidgenössische Technische Hochschule. Der Bundesrat hat Prof. Dr. Jorgen Lykke Olsen zum ordentlichen Professor für Experimentalphysik befördert. – Dr. sc. math. Erwin Engeler, zur Zeit Dozent für Mathematik und Computer-Wissenschaften an der Universität von Minnesota (USA), wurde zum ordentlichen Professor für Computer-Wissenschaften gewählt.

Schweizerischer Wissenschaftsrat. Der Bundesrat hat André Vifian, lic. rer. nat. und dipl. Ingenieur-Geologe, als Generalsekretär des Schweizerischen Wissenschaftsrates gewählt. Er übernimmt die Nachfolge von Dr. Peter Saladin, der zum Ordinarius für öffentliches Recht an der Universität Basel ernannt wurde.

Berichte Informationen

Hundert Jahre schweizerische Milchforschung

Vor 100 Jahren eröffnete Pfarrer Rudolf Schatzmann (1822 bis 1886) im Grabenhaus in Thun die erste «Milchversuchsstation» der Schweiz. Die Anstalt war mit einer Käserei und einer Sennenschule verbunden, die schon im ersten Jahr ihres Bestehens ein Dutzend Alpkäser ausbildete.

Wie der *Landwirtschaftliche Informationsdienst* in seinem rückblendenden Artikel schreibt, reichten die ersten Ansätze der milchwirtschaftlichen Forschung allerdings noch etwas weiter zurück. So nahm schon das *Fellenbergische Institut* in Hofwil bei Bern systematische Milchuntersuchungen vor. Im Jahre 1863 regte die Zeitschrift des *Schweizerischen Alpwirtschaftlichen Vereins*, die «Schweizerische Alpwirtschaft», die Errichtung von «Versuchsstationen in den Alpen» an. Im Vordergrund standen dabei aber weniger Fragen der Milchgewinnung und Verwertung als solche der künstlichen Düngung.

Das Pflichtenheft der im September 1872 eröffneten Versuchsstation Pfarrer Schatzmanns umfaßte Untersuchungen über die zweckmäßigsten Einrichtungen und Verbesserungen in genossenschaftlichen und privaten Milchwirtschaften, Rentabilitätsenerhebungen, «nicht immer sehr genaue» Analysen der Milch usw. Drei Jahre später wurde die Anstalt nach Lausanne verlegt. Der Milchforscher hatte mit finanziellen Schwierigkeiten zu kämpfen. In den letzten Jahren von Schatzmanns Tod entstanden in Deutschland mehrere Labors und Lehranstalten milchwirtschaftlicher Richtung. Tüchtige Käser wanderten aus und bewiesen, daß man auch außerhalb der Schweiz vorzüglichen Käse herstellen konnte und eine bessere Ausbildung des Käsernachwuchses vordringlich geworden war. Behörden, Vereine und Private arbeiteten in der Folge Projekte des milchwirtschaftlichen Lehr- und Versuchswesens aus.

Wachsenden Einfluß gewann die landwirtschaftliche Abteilung der *Eidgenössischen Technischen Hochschule* (ETH) in Zürich. Auch der 1887 gegründete *Schweizerische Milchwirtschaftliche Verein* beteiligte sich an den Auseinandersetzungen um die Errichtung einer selbständigen, zentral gelegenen milchwirtschaftlichen Anstalt mit eigenem

Versuchsbetrieb. Auf Grund eines Gutachtens der ETH wurde das Projekt dann aber zurückgestellt. Erst neue, im Labor des Berner Kantonschemikers vorgenommene Untersuchungen vermochten das Verständnis für eine zentrale milchwirtschaftliche Versuchs- und Forschungsanstalt wirklich zu festigen.

Das Bundesgesetz betreffend die Förderung der Landwirtschaft aus dem Jahre 1893 und die Botschaften des Bundesrates von 1896 bildeten schließlich die Grundlage für die Errichtung einer eidgenössischen *land- und milchwirtschaftlichen Versuchsanstalt* auf dem *Liebefeld* bei Bern. Sie wurde in den Jahren 1901 und 1902 in Betrieb genommen und steht heute mit ihren Abteilungen Milchwirtschaft, Agrikulturchemie, Viehwirtschaftliche Produktion und Bienenhaltung vor einer bedeutenden baulichen Erweiterung.

NZZ

Internationales Symposium der Ozonforscher in Arosa

50-Jahr-Jubiläum des Lichtklimatischen Observatoriums Arosa

Am 21. August eröffnete Professor Hans Hauri, Präsident der ETH Zürich, im Kirchgemeindehaus Arosa das Internationale Symposium über atmosphärisches Ozon, das alle vier Jahre von der International Ozone Commission veranstaltet wird. Diese gehört der International Association of Meteorology and Atmospheric Physics (IAMAP) und damit der International Union for Geodesy and Geophysics (IUGG) an. Raymond Schneider, Direktor der Meteorologischen Zentralanstalt, überbrachte die Grüße der Bundesbehörden.

Rund 90 Fachleute aus über 20 Ländern berichteten während einer Woche über neueste Methoden und Resultate betreffend die Messung von Ozon und anderen Spurensustanzen in der Atmosphäre. Weitere Sitzungsthemen bildeten der Einfluß des Ozons auf den atmosphärischen Energiehaushalt sowie die Luftzirkulation in den höheren Schichten, welche für die Wetterforschung eine immer größere Rolle spielt. Besonders aktuell ist die Frage, wie diese Vorgänge durch Abgase eines künftigen Überschallflugverkehrs beeinflusst werden können.

Tagungsleiter Prof. Dr. Hans Ulrich Dütsch, Leiter des Instituts für Atmosphärenphysik an der ETH Zürich, dankte in seiner Ansprache zum 50jährigen Bestehen des Lichtklimatischen Observatoriums Arosa dem Kurverein für seine langjährige Unterstützung der Klima- und Strahlenforschung. Das von Professor F. W. P. Götz 1921 im Auftrag des Kurvereins begründete und während über dreißig Jahren geleitete Observatorium konnte dank seiner günstigen Lage die weltweit umfangreichste Ozonbeobachtungsreihe hervorbringen. Die Erforschung des Spurengases Ozon, dessen stratosphärische Schicht alles Leben auf der Erde vor der Vernichtung durch Ultraviolettstrahlen schützt, gewinnt eine zusätzliche aktuelle Bedeutung angesichts der möglichen Schwächung der Ozonschicht durch den Überschallflugverkehr.

Das über ETH und Meteorologische Zentralanstalt zum beträchtlichen Teil durch den Bund getragene Observatorium befaßt sich neben der Ozonforschung auch mit der Klimaforschung und in Zusammenarbeit mit einer Aarauer Forschungsgruppe mit luftelektrischen Messungen.

PLK

EIR untersucht Abwärmeprobleme von Kernenergiewerken

Das Eidgenössische Institut für Reaktorforschung (EIR) hat im Auftrag des Eidgenössischen Amtes für Energiewirtschaft (EAEW) eine mehrjährige Studienarbeit über die zukünftige Nutzung der Kernenergie in der Schweiz aufgenommen. Es wird dabei die Annahme gemacht, daß der

Energieverbrauch weiterhin ansteigt und durch Kernenergiewerke gedeckt werden soll. Durch vergleichende Untersuchung von verschiedenen Reaktortypen sollen die günstigsten Lösungen gesucht werden, die eine möglichst geringe Beeinflussung der Umwelt hinsichtlich der unvermeidlichen Wärmeabgabe gestatten.

Bekanntlich ist die Beseitigung von Abwärme, wie sie auch bei thermischen Energiewerken auftritt, durch direkte Flußwasserkühlung in großen Teilen unseres Landes nicht mehr möglich. Die Integration von Kühltürmen heutiger und zukünftiger Generationen in den thermischen Zyklus der verschiedenen Kernenergiewerkstypen sollen deshalb untersucht werden. Als nukleare Energiequellen werden die bereits erprobten Druckwasser- und Siedewasserreaktoren, die in Einführung begriffenen Hochtemperaturreaktoren sowie auch die fortgeschrittenen zukünftigen Konzepte der schnellen Brutreaktoren in Betracht gezogen.

Mit der Durchführung dieser Arbeit, zu der auch schweizerische Ingenieurbüros und die Industrie beigezogen werden, ist das EIR bestrebt, einen aktuellen Beitrag zu den Fragen der nationalen Energieversorgung und der Umweltaspekte für die nächsten Jahrzehnte zu leisten. Das EIR setzt damit sein Potential für eine neutrale und sachliche Beratung der verantwortlichen Behörden ein, indem es die notwendigen technischen und wissenschaftlichen Informationen bereitstellt.

Diese Studien werden auf Vorschlag der Eidgenössischen Abwärmekommission durchgeführt, welche alle langfristigen Probleme, die mit der Abgabe von Wärme jeglicher Herkunft an die Umwelt zusammenhängen, zu prüfen hat. Dazu gehören auch die Möglichkeiten, die bei Kernenergiewerken anfallende Wärme für die Städteheizung und industrielle Wärmebedürfnisse zu nutzen.

Die International Federation of Pharmaceutical Manufacturers Associations

(IFPMA) (Fédération Internationale de l'Industrie du Médicament (FIIM)), eine Weltorganisation der pharmazeutischen Industrie mit Sitz in Zürich, hielt kürzlich in Ottawa, Kanada, ihre fünfte Generalversammlung ab, nachdem letztes Jahr Genf Tagungsort war. Die exekutive Leitung ist in den Händen eines Schweizer, Dr. J. Egli. Während ein Deutscher, Dr. H. Harms, seit der Gründung der Organisation im Jahre 1968 als Präsident amtierte, hat an der Tagung in Ottawa ein Wechsel im Präsidium stattgefunden, indem als neuer Präsident ein Amerikaner, Dr. Austin Smith, eingesetzt wurde. Der Sitz des Sekretariates und die Exekutive sind weiterhin in der Schweiz.

Die IFPMA ist bei der Weltgesundheitsorganisation (WHO) und beim Wirtschafts- und Sozialrat der Vereinten Nationen als nichtgouvernementale Organisation (NGO) anerkannt. Durch diesen offiziellen Status hat die Föderation die Möglichkeit, zu Problemen, die die Gesundheit des Menschen angehen, Stellung zu nehmen, und sie ist auch gewillt, in Fragen der Pharmazeutika, aber auch der berufs- und umweltbedingten Schädigungen der Gesundheit, ihren Beitrag zu leisten. Sie führte im letzten Herbst in Genf ein Symposium über «Gute Herstellungsverfahren» durch, an dem ungefähr 600 Experten aus der ganzen Welt teilnahmen. Die anschließend durch die Föderation herausgegebene Publikation ist den Gesundheitsministerien der Mitgliedstaaten der WHO zur Verfügung gestellt und von diesen, aber auch von Wissenschaft und Industrie, positiv aufgenommen worden. Die Bestrebungen der noch jungen Organisation gehen dahin, eine bessere Zusammenarbeit zwischen Behörden, Wissenschaft und Industrie auf dem Gesundheitssektor herbeizuführen.

Infochemie

L'Europe évalue ses ressources en eaux douces

Des meilleures méthodes pour évaluer les ressources en eaux douces afin d'assurer une gestion plus rationnelle des eaux disponibles ont été mises au point dernièrement au cours des quatre journées d'études Eureau, organisées par le Conseil de l'Europe et l'Université Louis Pasteur de Strasbourg au siège du Conseil de l'Europe.

Bénéficiant de l'expérience variée d'une centaine de spécialistes venus d'une quinzaine de pays de l'Europe de l'Ouest et de l'Est plus l'Iran, le Canada et le Venezuela, ces journées d'études ont abouti à des conclusions demandant:

- l'organisation au niveau européen d'un échange permanent d'informations sur les sources de données, les méthodes de recherche, sur les fleuves et les nappes phréatiques internationales;
- la réalisation d'une couverture cartographique systématique des divers aspects des phénomènes hydrologiques;
- Il serait utile également que la coopération internationale engagée sur le plan technique pour l'exploitation des enregistrements se développe sur le plan scientifique?
- enfin, les participants ont insisté sur la grande importance des réseaux nationaux de surveillance des eaux.

Ces conclusions*, qui ont un caractère scientifique et technique, sont destinées à améliorer les recherches et l'action en vue de sauvegarder une des ressources les plus indispensables à l'homme.

Il est évident qu'au-delà de leur caractère technique, les recherches qui ont été entreprises débouchent sur des problèmes politiques et économiques, car elles appellent la mise en œuvre d'une véritable politique de l'eau. En ce sens, elles aideront les responsables administratifs à mieux résoudre un des problèmes majeurs de notre civilisation industrielle et à répondre ainsi aux préoccupations de l'opinion publique.

Ce fait a été souligné par le Professeur Jean Tricart, de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, qui a déclaré que cette «mise au point sélective sur les méthodes d'inventaire d'une ressource de plus en plus précieuse pouvait aider tous les pays du monde qui le désirent à éviter certaines erreurs et certaines difficultés coûteuses susceptibles de retarder leur développement».

Cette recherche importante pour les Etats européens se prête à une projection mondiale, particulièrement aux pays du tiers-monde pour lesquels la mobilisation des réserves en eaux douces se présente comme une question urgente, ne serait-ce qu'en raison de l'explosion démographique dans ces pays.

De son côté, M. Jean-François Saglio, Directeur du Secrétariat permanent pour l'étude des problèmes de l'eau à Paris, a évoqué l'expérience française dans ce domaine pour montrer que c'est dès maintenant qu'il s'agit de mettre en œuvre des structures nationales et des moyens matériels et financiers pour que puisse s'élaborer une politique de l'eau. Le Professeur Jacques Piccard, Président de la Fondation Internationale pour l'étude et la protection des mers et des lacs à Lausanne, a souligné que c'est le principe même de la société d'abondance et des profits qui devra être repensé: «Ce dont le monde a besoin, ce n'est plus, à de rares exceptions près, de progression, mais tout simplement d'équilibre.»

Enfin, Sir Norman Rowntree, Directeur du Water Resources Board, Reading (Royaume-Uni), a développé l'idée que la technologie ne résolvait pas nos problèmes, qu'en fait elle les créait, et qu'un haut niveau de technologie devait

Tiefseeforscher Cousteau über die Umweltverschmutzung

Cousteau, der die Ergebnisse seiner jüngsten Forschungsunternehmen im Herbst 1971 dem Untersuchungsausschuß des Senats vorlegte, erklärte, binnen des kommenden halben Jahrhunderts werde alles Leben in den Meeren vernichtet sein, wenn die großen Industrienationen nicht gemeinsam die erforderlichen Maßnahmen zur Bekämpfung der Umweltverschmutzung treffen. Teile der Ozeane, die noch vor zwanzig Jahren absolut klar und voller Leben gewesen sind, seien heute fast ganz ausgestorben. «Die Menschen haben immer geglaubt, die Ozeane seien so unermesslich groß, daß ihre lebenserhaltende Kraft nicht beeinträchtigt werden könne. Inzwischen wissen wir es besser: Wir erleben die Zerstörung der Meere durch die Umweltverschmutzung und andere Ursachen. Alles, was wir gegen die Reinheit des Wassers tun, ist ein Verbrechen gegen das Leben. Das Wasser muß lebendig bleiben, damit wir weiterleben können.»

Informationsblätter der Französischen Botschaft, Bern

être utilisé avec la compréhension des systèmes administratifs économiques et politiques du pays afin de donner des résultats intéressants. «De plus en plus, le scientifique, l'ingénieur, l'économiste, l'administrateur et le politicien devront coopérer et comprendre le langage des uns et des autres», a-t-il conclu.

Conseil de l'Europe, Strasbourg

Gewässerschutz und Basel

Unter den großen Schweizer Städten ist Basel eine der wenigen, die noch keine Kläranlage hat und ihre Abwässer ungereinigt in den Rhein fließen läßt. Offensichtlich kein Ruhmesblatt für die Basler.

Projekte liegen vor, die es erlauben sollten, bis 1980 eine definitive Lösung zu finden. Das Problem ist immerhin ziemlich komplex, nicht zuletzt wegen der chemischen Fabriken an beiden Ufern des Rheins. Da für eine großzügige Lösung auf schweizerischem Boden nicht genügend Platz vorhanden ist, sahen sich Industrie und Behörden gezwungen, nach einer internationalen Lösung zu suchen. So soll auf deutschem Boden eine große Gemeinschaftskläranlage errichtet werden, die die Abwässer des rechtsufrigen Kantons sowie diejenigen mehrerer Dörfer und Städte in der badischen Nachbarschaft aufnehmen und reinigen wird: insgesamt 17 Gemeinden mit ihren Industriebetrieben werden davon profitieren. Eine analoge Gemeinschaftsanlage soll für das linksrheinische Großbasel und die Gemeinden der elsässischen Nachbarschaft errichtet werden. Man hat verschiedene Plätze auf französischem Boden in Betracht gezogen; der zuletzt vorgeschlagene konnte wegen technischer Schwierigkeiten – verursacht durch den Grundwasserspiegel – nicht berücksichtigt werden. Die Planung einer solchen Anlage auf internationaler Ebene ist derart komplex, daß Bern und Paris wohl ihre Diplomaten werden einschalten müssen.

Es ist allerdings nicht ausgeschlossen, daß man einer anderen Lösung – eventuell ohne Gemeinschaft mit dem Elsaß – den Vorzug gibt. Das Ziel ist, so rasch als möglich eine Kläranlage zu errichten; deshalb ist es ein dringendes Gebot, jede mögliche Lösung zu prüfen, um der Verschmutzung des Rheins durch Basels Abwässer Einhalt zu gebieten.

Infochemie

* Les conclusions seront disponibles d'ici peu, au secrétariat du Conseil de l'Europe.

Veranstaltungen

Inland

Comptoir Suisse

9. bis 24. September 1972

Zu der im Gang befindlichen Herbstmesse hat der Bundespräsident folgenden Aufruf erlassen:

Die zur Tradition gewordene schweizerische Herbstmesse in Lausanne, das Comptoir Suisse, kann aus dem Wirtschaftsleben unseres Landes nicht mehr weggedacht werden, da es auch wichtige Funktionen in unserem föderalistischen Bundesstaat erfüllt, was die stetig zunehmende Beteiligung von Ausstellern aus allen schweizerischen Regionen beweist.

Neben der nationalen Bedeutung ist die Lausanner Messe zugleich auch Treffpunkt des wirtschaftlichen und kulturellen Lebens der Westschweiz, die hier das überreiche Angebot ihrer Erzeugnisse vorstellt und anbietet.

Die internationale Verflechtung unserer Wirtschaft, die sich nur dank ihrer starken Stellung auf den Weltmärkten im harten Wettbewerb behaupten kann, manifestiert sich in der Beteiligung verschiedener Gastländer. Diesmal dürfen wir Indien, Polen, Senegal und die Länder des Gemeinsamen Marktes der Karibischen See in Lausanne willkommen heißen, deren Produkte im Sinne eines wechselseitigen Austausches auf unserem Markte angeboten werden, womit das weltweite Spektrum unserer Handelsbeziehungen auch durch die Lausanner Messe unterstrichen werden soll.

Damit erfüllt das Comptoir seine vielleicht schönste Aufgabe: die Verbindung mit den Absatzmärkten in aller Welt herzustellen und zur Anknüpfung persönlicher Bekanntschaften oder gar Freundschaften mit den Repräsentanten dieser Gastländer beitragen zu helfen. Hierdurch wird die traditionelle schweizerische Gastfreundschaft, Inbegriff unserer Hotellerie, die internationale Gütezeichen unseres Landes ist, in Erinnerung gerufen.

Dem 53. Comptoir Suisse wünsche ich glückliche und erfolgreiche Tage!

Nello Celio, Bundespräsident

Chem-Film-Symposium

23. und 24. September

Grand-Hôtel Les Rasses (CH-1451)

Am 23. und 24. September findet im Grand-Hotel von Les Rasses (Schweizer Jura) ein Chemie-Film-Symposium statt. Es soll einen Eindruck vermitteln, wie audiovisuelle Techniken zur Belebung und Intensivierung des Vorlesungs- und Praktikumsunterrichtes eingesetzt werden können. Zu sehen sind u. a. die neuesten und besten Lehrfilme amerikanischer, englischer und deutscher Organisationen oder Verlage sowie mehrere von Hochschullehrern selbst gedrehte Streifen. Zahlreiche Fachleute aus der Schweiz und anderen europäischen Ländern haben ihr Erscheinen bereits zugesagt.

Auskünfte: Université de Lausanne, Institut de Chimie Organique, Professeur M. Schlosser, 2, rue de la Barre, 1005 Lausanne.

Sicherheit im Straßenverkehr

Symposium von ETH und Universität Zürich

Am 24. und 25. November 1972 veranstalten die ETH und die Universität Zürich ein öffentliches Symposium über die Sicherheit im Straßenverkehr. In gegen zwanzig Vorträgen werden folgende Problemkreise behandelt:

- Das Ausmaß des Problems
- Ursachen und Verbesserungsmöglichkeiten, bezogen auf den Menschen, das Auto und die Straße
- Probleme der Durchsetzbarkeit von Maßnahmen

An beiden Tagen ist ein Podiumsgespräch vorgesehen mit den Themen «Der Mensch am Steuer» und «Das Interesse am Auto».

Die Vorträge werden im ETH-Hauptgebäude gehalten und mit Fernseh-Großprojektion in mehrere Auditorien übertragen. Der Eintritt ist frei.

Auskünfte: Sekretariat der ETH oder Universität Zürich.

PLK

Ausland

Jahrestreffen 1972 der Verfahrens-Ingenieure

Köln, 3. bis 5. Oktober 1972

Veranstaltet von der Verfahrenstechnischen Gesellschaft (VTG) im Verein Deutscher Ingenieure

Auskünfte: Geschäftsstelle der Verfahrenstechnischen Gesellschaft im Verein Deutscher Ingenieure, 4000 Düsseldorf 1, Graf-Recke-Straße 84, Postfach 1139.

Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte

107. Versammlung und 150-Jahr-Feier

München, 8. bis 12. Oktober 1972

Auskünfte: GDNA, Friedrich-Ebert-Straße 217, D-56 Wuppertal 1.

Abwasserbiologischer Fortbildungskurs 1972

vom 9. bis 13. Oktober 1972

Thema: Stand und Entwicklung der Abwasserreinigung

Auskünfte: Bayerische Biologische Versuchsanstalt, 8 München 22, Kaulbachstraße 37.

Euchem-Konferenz über Stereochemie

In der Woche vom 29. April bis 5. Mai 1973 wird auf dem Bürgenstock bei Luzern die 8. Euchem-Konferenz über Stereochemie stattfinden. Die Teilnehmerzahl wird begrenzt sein. Auskünfte: Professeur R. H. Martin, Département de Chimie Organique, Université Libre de Bruxelles, 50, avenue F.-D.-Roosevelt, 1050 Bruxelles (Belgique).

Plast '73

In Verbindung mit «Plast '73» wird ein Vortrags- und Konferenzprogramm veranstaltet. Auskünfte: Plast '73, Internationale Fachmesse, P. O. Box 130, Skøyen-Oslo 2.

Europäisches Treffen für Chemische Technik und Achema 1973

17. Ausstellungs-Tagung für chemisches Apparatewesen

20. bis 27. Juni 1973 in Frankfurt am Main

Das Europäische Treffen für Chemische Technik umfaßt neben der Achema-Tagung die folgenden Veranstaltungen:

- eine Festsitzung und Vortragstagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker
- eine Festsitzung der Verfahrenstechnischen Gesellschaft im Verein Deutscher Ingenieure
- ein internationales Kolloquium der Internationalen Vereinigung für Soziale Sicherheit
- den «Tag des Deutschen Atomforums» und
- die Dechema-Jahrestagung 1973

Im Mittelpunkt des Kongresses stehen das wissenschaftliche Vortragsprogramm und das Fachgespräch am ausgestellten Objekt.

Auskünfte: Dechema, 6000 Frankfurt am Main 97, Postfach 97 01 46, Theodor-Heuß-Allee 25.

Bücher

Comportement thermique des Polymères synthétiques.

Band 1: *Polymères à chaînes carbonées*. Von F. Rocaboy. XIV + 301 Seiten. Verlag Masson & Cie, Paris 1972. Broschiert F 140,-. – In den letzten Jahren ist die Zahl der Polymerchemiker, die sich mit dem Verhalten makromolekularer Stoffe bei sehr hohen Temperaturen befassen, immer größer geworden. Es wurden auch sehr interessante Resultate erzielt, wie z. B. die Synthese von Polymeren, die bei über 1000 °C stabil sind. Der heutige Stand und die Fortschritte auf diesem Gebiet waren schon Themen verschiedener anderer Bücher, aber das vorliegende zeichnet sich durch einige Besonderheiten aus. So sind die außergewöhnlich klare Präsentation des Stoffes (in einem fast als geometrisch zu bezeichnenden Stil), die große Zahl der experimentellen Daten sowie die übersichtlichen Tabellen, Abbildungen und bibliographischen Referenzen zu erwähnen. – Das erste Drittel des Buches umfaßt die Eigenschaften der Polymeren im festen Zustand. Konformation, Konfiguration, kristalline Struktur, rheologische und thermische Eigenschaften der Makromoleküle sind die Themen dieses grundlegenden Teiles. Sodann werden Polymere besprochen, die aus Makromolekülen erhalten werden, deren Hauptketten nur aus Kohlenstoffatomen bestehen. Besonderes Gewicht wird der Beschreibung der Zusammenhänge zwischen den konfigurationellen Charakteristiken und den thermischen Eigenschaften zahlreicher Polymergruppen beigemessen, so z. B. den Polyvinyl- und den Polyvinyliden-Verbindungen, den fluorhaltigen Polymeren, den Polydienen, den Polyphenylenen usw. – Dieses interessante Buch kann ohne Zweifel allen Studenten und Polymerchemikern sehr empfohlen werden. O. Bonsignori

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Ergänzungswerk zur 8. Auflage. Band 4: *Transurane*, Teil C: *Die Verbindungen*. Herausgegeben vom Gmelin-Institut. VI, XV + 279 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1972. Gebunden DM 386,-. – Das Ergänzungswerk *Transurane*, wovon als erster Band der Teil C, *Die Verbindungen*, erschienen ist, weicht bezüglich Aufmachung und Präsentation des Stoffes vom herkömmlichen Stil des «Gmelin» ab. Der vorliegende Band besitzt eher den Charakter einer Monographiensammlung, vergleichbar beispielsweise mit *Progress in Inorganic Chemistry*. Die in sich recht geschlossenen Kapitel sind von verschiedenen Autoren aus Deutschland und England verfaßt worden, so daß das Ergänzungswerk einige Abschnitte in englischer Sprache enthält. – Die wichtigsten Kapitel behandeln die Verbindungen der Transurane mit folgenden Elementen: Sauerstoff, Stickstoff, Halogene, Schwefel, Selen, Tellur, Bor, Kohlenstoff einschließlich Carbonate und Salze von Carbonsäuren, Silicium, Phosphor, Arsen. Anschließend folgt je ein Kapitel über Komplexe der Transurane mit neutralen Liganden und über metallorganische Verbindungen. Den größten Teil dieses Bandes beanspruchen naturgemäß die drei Elemente Neptunium, Plutonium und Americium. Eine sehr ausführliche Behandlung ist den für die Nukleartechnologie wichtigen Oxidverbindungen und Carbiden des Plutoniums gewidmet. – Die Aktualität dieses teilweise neu konzipierten und sehr lesbaren Bandes des «Gmelin» sei mit dem Hinweis hervorgehoben, daß die einschlägige Literatur bis Ende 1971 vollständig verarbeitet worden ist. A. Ludi

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Gmelin-Durrer, *Metallurgie des Eisens*. 4., völlig neu bearbeitete Auflage, fortgeführt von G. Trömel und W. Zischkale. Verlag Chemie, Weinheim 1972. Band 4 a und b: *Der Hochofen*, Teil 2. Gebunden, zusammen DM 498,-. – Die Bände 4 a und 4 b der *Metallurgie des Eisens* schließen mit der Be-

handlung des Hochofenprozesses das Thema der Roheisenerzeugung ab. Text (Band 4 a) einerseits und Figuren plus Sachregister in deutscher und englischer Sprache (Band 4 b) andererseits sind wiederum in separaten Bänden zusammengefaßt. Durch diese Trennung ist es möglich, die insgesamt 327 Figuren simultan mit dem Text (353 Seiten) zu studieren. Der Inhalt ist in drei große Kapitel unterteilt: 1) Die Vorgänge im Hochofen, 2) Einfluß der Beschickungseigenschaften und der Betriebsbedingungen auf die Betriebsergebnisse des Hochofens, und 3) Mathematische Hochofenmodelle und die Automation der Hochofenführung. Dabei werden der Reihe nach die Reaktionen im Hochofen mit Hilfe von Stoff- und Wärmebilanzen sowie durch Messung des Temperatur- und Reduktionsverlaufes untersucht. Die Einflüsse des Möllers, des Kokes, des Windes und der Schlacke auf die Betriebsergebnisse des Hochofens werden beschrieben. Schließlich werden Modellrechnungen diskutiert und der augenblickliche Stand der Automation in der Roheisenerzeugung erläutert. Obwohl eine sehr große Zahl von Publikationen verarbeitet werden mußte, wirkt das Werk in sich geschlossen und ist verhältnismäßig leicht lesbar. Die Absicht, durch weitgehende Berücksichtigung der neuesten Literatur ein Handbuch, gleichzeitig aber durch übersichtliche Gliederung und klare Formulierung des Textes ein Lehrbuch für Fortgeschrittene zu schaffen, ist dem Autoren ausgezeichnet gelungen. – Hinsichtlich der Literaturzitate muß allerdings eine Kritik angebracht werden. Es scheint wenig sinnvoll, wenn z. B. auf den Seiten 22 a/24 a fünfmal E. Schürmann, W. Zischkale, P. Ischebeck, G. Heynert (*Stahl Eisen* 80 [1964] 854-61) voll ausgeschrieben und zweimal E. Schürmann u. a. (l. c.) zu lesen ist. Die Literatur sollte am Ende der Abschnitte zusammengestellt werden, so daß ein Verweis auf die laufende Nummer der Zitate genügt. Bei einigen Bänden der 8. Auflage des «Gmelin» ist man bereits in dieser Weise vorgegangen. H. Gamsjäger

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. System-Nr. 49: *Niob*, Teil B 3. XXII + 330 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1972. Gebunden DM 374,10. – Der vorliegende Band *Niob* B 3 ist ausschließlich den Oxoniobaten gewidmet. Die Alkaliniobate sollen in einem speziellen Band B 4 zusammengestellt werden. Nach aufsteigender Systemnummer geordnet werden der Reihe nach die Oxoniobate der verschiedenen Metalle behandelt, wobei der Abschnitt über die Oxoniobate der Erdalkalimetalle das umfangreichste Einzelkapitel darstellt. Nach der Beschreibung der Herstellungsmethoden werden für jedes einzelne System Niob-Metall-Sauerstoff die physikalischen und chemischen Eigenschaften, die Strukturen und allfällige Phasenumwandlungen zusammengestellt. Vor allem unter den Stichwörtern «Elektrische Eigenschaften», «Optische Eigenschaften» und «Kristallographische Eigenschaften» wird ein sehr reichhaltiges Datenmaterial präsentiert. Im Vordergrund stehen generell Gesichtspunkte der Festkörperphysik, wie auch die zitierte Literatur vornehmlich aus Zeitschriften der Festkörperphysik und -chemie stammt. – Spezielle Erwähnung verdient die häufige Wiedergabe von Diagrammen und Abbildungen. Damit wird dieser Band auch dem Benutzer ohne Deutschkenntnisse leichter zugänglich. Die Literatur wurde bis Mitte 1970 vollständig berücksichtigt. A. Ludi

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. *Blei*, Teil B 2: *Elektrochemisches Verhalten*. Redaktion: G. Hantke. XVI + 416 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1972. Gebunden DM 505,-. – Nach Abschluß des Teils C (*Chemisches Verhalten des Bleis und seiner Verbindungen*) bringt die vorliegende Lieferung eine Zusammenfassung über das elektrochemische Verhalten von Pb. Der Band enthält in seinen wichtigsten Abschnitten Informationen über Bleipotentiale in Lösungen und Schmelzen, Überspannungsphänomene, kathodisches und anodisches Verhal-

ten und über die zahlreichen Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung. Schon diese knappe Inhaltsangabe weist darauf hin, daß die Redaktion vor die Aufgabe gestellt war, ein außergewöhnlich heterogenes und komplexes Material darzustellen. Das Spektrum der referierten Arbeiten reicht von der reinen Grundlagenforschung bis zu den in Patentschriften niedergelegten technischen Verfahren. Naturgemäß ist auch der wissenschaftliche Wert und die Zuverlässigkeit der zitierten Literatur höchst unterschiedlich. – Generell läßt sich sagen, daß der verantwortliche Redaktor, Dr. Hantke, die Aufgabe ausgezeichnet gelöst hat. Einzelne Abschnitte, beispielsweise das Kapitel über elektrolytische Abscheidung, erreichen den Standard einer modernen Monographie. Zusammenfassungen bieten bei aller Kürze genügend Einzelheiten, so daß sich die Konsultation der Originalarbeiten meist erübrigt. Unbefriedigend ist lediglich der Abschnitt über Pb-Potentiale. Die graphische Gestaltung erschwert das Aufsuchen der gewünschten Zahlenwerte. Dazu ist auch die sachliche Unterteilung nicht durchwegs verständlich [Beispiel: Informationen über Pb^{4+}/Pb^{2+} Potentiale findet man einerseits in Kapitel 1.4 (Normalpotential), andererseits in 4.7 (Redoxpotentiale in wässrigen Lösungen)]. Man fragt sich, ob in Fällen, wo neuere, übereinstimmende Daten vorliegen, die Wiedergabe älterer, aus meßtechnischen Gründen unpräziser Daten noch gerechtfertigt ist.

P. Schindler

Arzneimittel. Entwicklung, Wirkung, Darstellung. Von G. Ehrhart und H. Ruschig. 2., neubearbeitete und erweiterte Auflage. 5 Bände mit zusammen LXXXV + 2232 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1972. Subskriptionspreis bis zum Erscheinen des letzten Bandes für das Gesamtwerk DM 290.–, Endgültiger Ladenpreis DM 330.– (das Gesamtwerk wird nur geschlossen abgegeben). – Das 1948 erschienene Übersichtswerk hat so guten Anklang und eine derart große Anerkennung gefunden, daß es bereits in 2. Auflage bearbeitet werden mußte. Es wird der besseren Handlichkeit wegen in den folgenden fünf Bänden herausgegeben: Band 1: *Therapeutica mit Wirkung auf das zentrale Nervensystem*; Band 2: *Therapeutica mit Wirkung auf das periphere Nervensystem*; Band 3: *Therapeutica mit Wirkung auf den Respirations- und Verdauungstrakt, Hormone*; Band 4: *Chemotherapeutica*, Teil 1; Band 5: *Chemotherapeutica*, Teil 2. Von diesen sind die Bände 1, 2 und 4 bereits erschienen, die fehlenden Bände werden in Kürze folgen. Ebenso eine englische und italienische Übersetzung. – Die Einteilung und Gliederung haben sich voll bewährt und wurden deshalb beibehalten; zwei neue, wiederum von Spezialisten bearbeitete Kapitel, die Antiarrhythmica und Lipidsenker, sind hinzugekommen. Jeder Band weist ein erweitertes Sachregister auf. Die Disposition der einzelnen Kapitel umfaßt wiederum eine Einführung über die Anatomie und Physiologie des Wirkorgans, den Wirkungsmechanismus, die Entwicklung der einzelnen Arzneistoffgruppen, ihre chemische Synthese, die Metabolisierung und Ausscheidung, die Nebenwirkungen und die Toxizität. Diese Unterkapitel sind sehr gründlich und übersichtlich dargestellt und mit umfangreichen Literaturangaben versehen. – Das Übersichtswerk berücksichtigt die bis 1969, zum Teil bis 1970 neu hinzugekommenen Arzneistoffe und darf als Standardwerk über die Arzneimittel schlechthin bezeichnet werden. Es wendet sich an den Chemiker, Apotheker, Bakteriologen, Pharmakologen; auch für die Studierenden, welche sich mit irgendeinem Gebiet der Arzneimittelforschung zu befassen haben, ist es von größtem Wert und kann deshalb ohne Einschränkung empfohlen werden.

J. Büchi

Guide to Modern Methods of Instrumental Analysis. Herausgegeben von T. H. Gouw. XII + 495 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 7.75. –

Das Buch enthält Einführungen in die heute wichtigsten instrumental-analytischen Methoden. Es sind dies die Gas-, Flüssigkeits-, Dünnschicht- und Gelpermeationschromatographie, die UV/VIS-, IR-, NMR- und ESR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, GC-MS-Kombination, elektroanalytische Methoden sowie Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie. Die Artikel setzen zwar beim Leser keine besondere Vorbildung voraus; wegen der vielen nützlichen Informationen, die in äußerst konzentrierter Form vermittelt werden, dürften einige Grundkenntnisse über die elementaren Grundlagen instrumentalanalytischer Methoden allerdings von Vorteil sein. Alle wesentlichen theoretischen Grundlagen werden zum mindesten kurz behandelt; die Grundlinie des gesamten Buches ist aber eindeutig auf die Praxis ausgerichtet. Es ist hervorragend geeignet, den analytisch etwas vorgebildeten Leser (und den Chemiestudenten aus höheren Semestern) mit dem heutigen Stand der Technik vertraut zu machen und ihn so in die Lage zu versetzen, die Anwendungsbereiche moderner Analysemethoden zu überblicken und die für seinen Problemkreis am besten geeignete Technik mit Sachkenntnis auszuwählen. In diesem Zusammenhang sei der folgende Abschnitt aus dem die heutige Situation der Analytik ausgezeichnet analysierenden Vorwort zitiert: «In some cases the scientist's choice of method is obvious. The boiling range of a chemical product intermediate has since time immemorial been determined by an ASTM D 86 distillation. This test method was prescribed decades ago by intelligent beings who in the meantime have been rewarded for their activity by being elevated to the presidency or related positions in the organization. So the ASTM D 86 test method is again requested.»

J. T. Clerc

Absolute Configuration of Metal Complexes. Von C. J. Hawkins. Interscience Monographs on Chemistry, Inorganic Chemistry Section, herausgegeben von F. A. Cotton und G. Wilkinson. X + 349 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 9.25. – Es ist erfreulich, daß das Gebiet der Stereochemie chiraler Koordinationsverbindungen in Buchform durch einen kompetenten Fachmann dargestellt wird. In der Einführung (19 Seiten) werden die stereochemischen Begriffe definiert und an Beispielen erläutert. Das Kapitel über die Bezeichnung der absoluten Konfiguration (13 Seiten) orientiert über die heute angewendeten Regeln und Symbole. Der Konformationsanalyse von Chelat-Metallkomplexen ist ein ausgezeichnet dokumentiertes Kapitel (80 Seiten) gewidmet. Die eigentlichen Methoden zur Ermittlung der absoluten Konfiguration von Metallkomplexen werden in Kapiteln über: X-Ray-Analyse (35 Seiten), Zirkulardichroismus (109 Seiten) und Kernresonanzspektroskopie (47 Seiten) behandelt. Diesen Abschnitten ist jeweils eine kurze allgemeine Beschreibung der Methode vorangestellt. Zwei Kapitel über: Verschiedene Techniken (14 Seiten) und Geometrische Isomerie (17 Seiten) sowie ein guter Sachindex (15 Seiten) beschließen das Buch. Die Originalliteratur wird bis 1969 zitiert (über 630 Zitate) und speziell im Kapitel über Zirkulardichroismus kritisch bearbeitet. Dieses eigentliche Standardwerk über die Stereochemie der Metallkomplexe dürfte sicher viele Fachleute und fortgeschrittene Studenten sehr interessieren. Es bliebe in diesem Fall zu wünschen, daß der Preis reduziert werden könnte.

R. Scheffold

Der Lebensmittelingenieur. Im Rahmen einer Studienplanreform an der Abteilung für Landwirtschaft der ETH wurde 1971 aus den beiden Studienrichtungen Agrotechnologie und Milchtechnik eine neue Studienrichtung geschaffen, welche die Ausbildung von Lebensmittel-Ingenieuren (dipl. Lm-Ing. ETH) zum Ziele hat. – Anlässlich ihrer Generalversammlung vom 24. Mai 1972 in Winterthur stellte

nun die Schweizerische Gesellschaft für Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie, die frühere Agrotechnologengemeinschaft, ein Berufsbild des Lebensmittel-Ingenieurs vor. Die sachlich gut gestaltete Broschüre soll sowohl den zukünftigen Studenten wie auch die Lebensmittelindustrie über Ausbildung und Beruf des Lebensmittel-Ingenieurs informieren. Broschüren sind zum Preis von Fr. 2.50 bei H. J. Zehnder, Eidgenössische Forschungsanstalt, 8820 Wädenswil, zu beziehen.

Perspectives in Structural Chemistry, Vol. IV. Herausgegeben von J. D. Dunitz und J. A. Ibers. VII + 425 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 11.75. – In diesem 4. Bande, welcher nach dem Vorworte der Hausgeber leider wahrscheinlich der letzte sein wird, sind folgende drei Artikel enthalten: Heteropoly and isopoly complexes of the transition elements of groups 5 und 6, von H. T. Evans jr. (S. 1–59); Conformational equilibria in the gas phase, von O. Bastiansen, H. M. Seip und J. E. Boggs (S. 60–165), und Crystalline π -molecular compounds: chemistry, spectroscopy, and crystallography, von F. H. Herbstein (S. 166–395). – Alle drei Beiträge mit sehr anschaulichen Figuren vermitteln einen ausgezeichneten Einblick in das betreffende Forschungsgebiet. Die Literatur ist bis 1970 berücksichtigt. Der Band kann aufs wärmste zum Studium oder zum Nachschlagen empfohlen werden.

W. Nowacki

Mass Spectrometry. Techniques and Applications. Herausgegeben von G. W. A. Milne. X + 521 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 11.75. – Der vorliegende Band ist die dritte Anthologie zum Thema Massenspektrometrie innert zwei Jahren und offenbar unabhängig von den Vorgängern konzipiert, weil zum Teil die gleichen Themen behandelt werden. Der Leser fragt sich bei solcher Duplizität naturgemäß, ob Inhalt, Stoffbehandlung und Schwerpunktbildung im Vergleich zu früheren Bänden ausreichen, um eine solche Publikation zu rechtfertigen (und zu erwerben). Die Frage ist in diesem Fall nach Meinung des Rezensenten zu bejahen, G. W. A. Milne hat Themen und Autoren gut gewählt und setzt die Akzente so, daß eine willkommene Ergänzung zur vorhandenen Übersichtsliteratur resultiert. – Die erste Hälfte des Buches behandelt technische und methodische Fragen mit Schwerpunkt auf Computereinsatz, mit den Themen (und Seitenzahlen) Datenerfassung (10, hauptsächlich Digitalisierung), photographische Techniken bei der Hochauflösung (32), elektrische Registrierung bei der Hochauflösung (34, brillant geschriebene Übersicht), computerassistierte Interpretation (14), Anwendung «artificialer Intelligenz» bei der Interpretation (58, ein interessanter Zwischenbericht über das heuristische Dendral-Projekt der Arbeitsgruppe Lederberg/Djerassi), Gaschromatographie-Massenspektrometrie (30, hauptsächlich Molekülseparatoren) und neuere Ionisationsmethoden (38, besonders gelungen die Abschnitte über chemische Ionisation und Feldemission). – Die zweite Hälfte befaßt sich mit Anwendungsfragen. Themen sind die Verwendung stabiler Isotopen (72, Literaturreferat), die Rolle der Massenspektrometrie in der Peptidchemie (38) und in Medizin und Biochemie (46), die Untersuchung von Fragmentierungsmechanismen (46, eine elegante Darstellung der Problematik) und Aspekte der Untersuchung metastabiler Übergänge (37). Wie immer in solchen Anthologien sind die Themen recht unterschiedlich behandelt. Einzelne sind etwas knapp und einseitig, einige ganz ausgezeichnete Querschnitte, aber alle kompetent. Die Beiträge berücksichtigen wenigstens zum Teil noch die Literatur von 1970. – Das Buch ist all denen zu empfehlen, die sich für einen der behandelten Themenkreise interessieren.

J. Seibl

Annual Reports on NMR Spectroscopy, Vol. 4. Edited by E. F. Mooney. XIV + 548 pages. Academic Press, London/New York 1971. Bound £ 10.00. – Der vorliegende Band enthält sechs Übersichtsartikel über verschiedene Aspekte der Kernresonanzspektroskopie. In zwei Kapiteln werden neuere Arbeiten (vorwiegend vom Jahr 1969) auf dem Gebiet der Protonenresonanz und ^{19}F -Kernresonanz zusammengefaßt. Zwei weitere Beiträge über spezielle Techniken geben eine Übersicht über kinetische Untersuchungen und über Benützung von iterativen Computerprogrammen. Die dritte Gruppe der Arbeiten beschreibt die Anwendung der Kernresonanzspektroskopie bei der Untersuchung von Polymeren und Pestiziden. – Alle diese Arbeiten sind für Chemiker geschrieben; sie wenden sich an in den entsprechenden Gebieten tätige Spezialisten, denen sie empfohlen werden können. – Es ist zu hoffen, daß zukünftige Bände dieser Serie ähnlich gute zusammenfassende Artikel über ^{13}C -Kernresonanz enthalten werden, wie das bei der Protonenresonanz in sämtlichen Bänden dieser Serie der Fall war.

E. Pretsch

Weitere eingegangene und angekündigte Bücher

Besprechung vorbehalten

Analytical Chemistry of Phosphorus Compounds. Herausgegeben von M. Halmann. Vol. 37 in Chemical Analysis, herausgegeben von P. J. Elving und I. M. Kolthoff. X + 850 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 16.80.

The Determination of Hydroxyl Groups. Von S. Veibel. The Analysis of Organic Materials, Vol. 1, herausgegeben von R. Belcher und D. M. W. Anderson. XVII + 159 Seiten. Academic Press, London/New York 1972. Gebunden £ 3.50.

Micro-Organisms: Function, Form and Environment. Herausgegeben von L. E. Hawker und A. H. Linton. XXII + 727 Seiten. Verlag Edward Arnold Ltd., London 1972. Paperback £ 3.20.

Excitation in Heavy Particle Collisions. Von E. W. Thomas. Wiley-Interscience Series in Atomic and Molecular Collisional Processes, herausgegeben von C. P. Barnett. XIV + 436 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 9.45.

Infrared Spectroscopy. Applications in Organic Chemistry. Von M. Avram und G. H. Mateescu. 527 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 6.00.

Industrial Processing with Membranes. Herausgegeben von R. E. Lacey und S. Loeb. X + 348 Seiten. Verlag Wiley-Interscience. New York/London 1972. Gebunden £ 7.35.

Techniques of Nucleic Acid Fractionation. Von S. R. Ayad. XIII + 234 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 5.00.

Radioactivity and Radiation Detection. Von D. G. Miller. IX + 112 Seiten. Gordon & Breach Science Publishers, New York/Paris/London 1972. Gebunden £ 3.95.

Modeling and Simulation in Chemical Engineering. Von R. G. E. Franks. XIII + 411 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 7.75.

Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists. Von G. C. Levy und G. L. Nelsen. XIII + 222 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 4.50.

Kinetic Systems. Mathematical Description of Chemical Kinetics in Solution. Von C. Capellos und B. H. J. Bielski. XII + 138 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 5.00.

Advanced Inorganic Chemistry. A Comprehensive Text. Von F. A. Cotton und G. Wilkinson. 3., überarbeitete Auflage. XXI + 1145 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 6.50.

The Constitution of Inorganic Compounds. Atomic Quantum Mechanics: Metals and Intermetallic Compounds. Von J. L. T. Waugh. XV + 797 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 12.50.

Zeitschriften

Angewandte Chemie. Herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Redaktion: H. Grünwald, O. Smrekar, G. Kruse. 6940 Weinheim/Bergstraße, Boschstraße 12. Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim/Bergstraße.

Nr. 13, 84. Jahrgang, Juli 1972: Strukturprinzipien in Bio-Membranen, W. Kreutz. – Kinetik kooperativer Konformationsumwandlungen von linearen Biopolymeren, G. Schwarz und J. Engel. – Fluorhaltige β -Sultone, I. L. Knujanz und G. H. Sokolski.

Nr. 14, 84. Jahrgang, Juli 1972: Genetische Aspekte zur Hämoglobinsynthese, B. Schmidt. – Metall-Olefin- und -Acetylen-Bindung in Komplexen, F. R. Hartley. – Zur Erforschung urgeschichtlicher Metallurgie, A. Hartmann und E. Sangmeister.

Chemie-Ingenieur-Technik. Herausgeber: Gesellschaft Deutscher Chemiker. Dechema Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen. Verein Deutscher Ingenieure: Verfahrenstechnische Gesellschaft. Hauptschriftleitung: D. Moegling und K. Steffes, 6940 Weinheim/Bergstraße, Boschstraße 12. Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim/Bergstraße.

Nr. 13, 44. Jahrgang, Juli 1972: Hochdruckapparat zur Untersuchung von unter Leitfähigkeitsänderung ablaufenden chemischen Reaktionen, H. J. M. Weiß und E. Staude. – Berechnung eines selbstdichtenden Hochdruckverschlusses, H. Coenen, E. Klapp und D. Lambrecht. – Die Umsetzung von dampfförmigem α -Propylenchlorhydrin mit festem Calciumhydroxid, H. Bartels, A. Renken und Baerns. – Iterative Berechnung der Massenströme und der Drücke in Rohrnetzen mit Hilfe eines Digitalrechners, D. Mewes. – Einfluß der Schüttung auf die Axialmischung der Flüssigkeit in Füllkörpersäulen unterhalb des Flutpunktes, D. Elenkov und N. Kolev. – Zur Reaktionskinetik des keramischen Brennvorganges. Teil 1: Isotherme Brennbehandlung, K. J. Hüttinger. – Ursachen und Auswirkungen der US-Direktinvestitionen in der europäischen Chemie-Industrie, 2. Teil, K. M. Loibl.

Nr. 14, 44. Jahrgang, Juli 1972: Die Herstellung von Acetylen in Vormischflammen und von Acetylen/Äthylen-Gemischen in Diffusionsflammen, H. Bockhorn, R. Coy, F. Fetting und N. Galdo. – Gerichtete Verbundwerkstoffe durch Feststoff-Umwandlungen, F. M. A. Carpay. – Vor- und Nachteile verschiedener Befragungstechniken zur Analyse des Mischverhaltens in chemischen Reaktoren, W. Böxkes und H. Hofmann. – Untersuchung von Partikelbahnen in gekrümmten Strömungen. Teil II: Numerische Ergebnisse für technisch bedeutsame Strömungsformen, J. Mühle. – Stoffaustauschfläche und Energiedissipationsdichte als Auswahlkriterien für Gas/Flüssigkeits-Reaktoren. Teil II: Korrelation der Stoffaustauschfläche als Funktion der Energiedissipationsdichte mit Hilfe einer Modellvorstellung, O. Nagel, H. Kürten und R. Sinn. – Die Bedeutung des Gebrauchsmusters für die chemische Industrie, Dr. W. H. Röhl.

Chemiker-Zeitung. Chemie / Technische Chemie / Chemie-wirtschaft. Herausgeber: Dr. phil. Alfred Hüthig. Redaktion: PD Dr. rer. nat. Klaus Maas, Dr. rer. nat. Heinz Möllinger, Prof. Dr. Ing. Hermann Vollbrecht und Dipl.-Ing. Erik Zimmer. Dr. Alfred Hüthig Verlag GmbH, D-6900 Heidelberg 1.

Nr. 7, 96. Jahrgang, Juli 1972: Synthesen mit Acetylen-dicarbon säureestern, M. Baumgarth. – 1,5,9-Cyclododecatrien als Schlüsselsubstanz in der organischen Chemie, K. Koßwig. – Hydroformulierung von Butenen und Pentenen – Synthesen, Produkte und Möglichkeiten ihres Einsatzes, W. J. Scheidmeir. – Technische Verfahren zur Herstellung von Dicyan, R. H. Fahrenstich, W. Th. Heimberger, F. M. Teißen und W. M. Weigert. – Verdünnungsprinzip-Reaktionen – Einteilung und Durchführung, F. Vögtle. – Präparative Gas-Chromatographie in einem chemischen Forschungsinstitut, G. Schomburg und H. Kötter.

Nr. 8, 96. Jahrgang, August 1972: Quantitative Beziehungen zwischen chemischer Struktur und pharmakologischer Wirkung, H. Bruns. – Methylxanthine und ihre Derivate als Wirkstoffe von Arzneimitteln, K. H. Klingler. – Fortschritte der antiviralen Chemotherapie, K. Reuß und O. Saiko. – Zur Chemotherapie bösartiger Geschwülste, D. Gericke. – Psychopharmaka – Systematik und mögliche Angriffspunkte der Wirksubstanzen, H.-D. Dell. – Zur Sensibilität von Ammoniumnitrat gegen Detonationsstoß, G. Hansen und W. Berthold. – Neues aus der Chemie. – Gesellschaft, Gesundheit und Arzneimittel – Rück- und Ausblick, R. Rath-scheck.

CZ Chemie – Technik. Verfahrenstechnik, Chemische Apparatur, Betriebs- und Laborpraxis. Redaktion: CZ-Chemie – Technik, 6900 Heidelberg 1. Dr. Alfred Hüthig Verlag GmbH, D-6900 Heidelberg 1.

Nr. 7, 1. Jahrgang, Juli 1972: Kristallisation – Kinetik einer Trennoperation, W. Schneider. – Korrelation der Löslichkeiten von Feststoffen homologer Reihen, H. Stage. – Hinweise zur Auslegung von Luftkühlern, W. Kühns. – Kühltürme für Wasserrückkühlung, F. Rüb. – Stickstoffhaltige Chrom-Nickel-Stähle für den Chemischen Apparatebau und die Tieftemperaturtechnik, R. Grundmann. – Methoden der Schwingungsspektroskopie und ihr Einsatz in der analytischen Chemie, E. Knözinger.

Die Naturwissenschaften. Organ der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte. Herausgeber: Hansjochem Autrum und Friedrich L. Boschke. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York.

Nr. 7, 59. Jahrgang, Juli 1972: Particles of Antimatter, Yu. D. Prokoshkin. – Xenon in irdischer und in extraterrestrischer Materie (Xenologie), H. Hintenberger. – Der Mond. – Aus der Bernstein-Forschung, C. W. Beck. – Die Belastung des Rheins mit organischen Schadstoffen, W. Kölle, H. Ruf, L. Stieglitz. – Analytische Methoden des Nachweises von Drogen und Giftstoffen, M. Riedmann.

Verfahrens-Technik. Unabhängige Zeitschrift für mechanische, thermische und chemische Verfahrenstechnik, Prozeß- und Anlagentechnik und Apparatebau. Herausgeber: Otto K. Kraußkopf. Chefredaktion: Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. Herbert Simonis. Unter Mitarbeit von Dr.-Ing. Hermann Kraussold. Verlag: Kraußkopf-Verlag für Wirtschaft GmbH, 6500 Mainz, Lessingstraße 12–14.

Nr. 7, 6. Jahrgang, Juli 1972: Entwicklungstendenzen und Grenzparameter im Gebiet der Stoffaustauschapparate für den Gas- bzw. Dampf-Flüssig-Kontakt, K. Hoppe. – Die Stoffübergangszahlen beim Aufprall schräger Flachstrahlen auf eine Platte, M. Korgor und F. Křížek. – Druckverlust und Feststoffkonzentration in mehrstufigen Rieselboden-Wirbelschichten, H. Brauer und V. Asbeck. – Berechnung des Reaktionsablaufes in einem katalytischen Rohrreaktor mit Hilfe des Analogrechners, R. Marr und O. Wolfbauer. – Beeinflussbarkeit des Druckverlustes von Austauschböden durch die Formgebung der Austauschelemente, H. Kutzer. – Hannover '72, Ch. Schütze.

Forschung Wissenschaft

Asymmetrisch-Selektive Polymerisation
von Nicht-Olefinischen Monomeren*

H. G. BÜHRER

Midland Macromolecular Institute, 1910 West St. Andrews Drive, Midland, Michigan 48640, USA**

Summary

Among the various methods of preparing optically active polymers the so-called asymmetric-selective (stereoselective) polymerization of racemic monomers is particularly attractive. Racemic compounds such as propylene oxide, propylene sulfide and α -amino acid NCA have thus been polymerized with optically active initiators to high-molecular weight optically active polymers. The interrelations between the structures of monomer and initiator on the one hand, and the stereoselectivity of the process on the other are discussed, together with some quantitative models. For highly stereoselective systems, e. g. propylene sulfide/ZnEt₂/optically active α -glycol, this type of polymerization is also an elegant way of separating racemic mixtures kinetically.

Einleitung

In den vergangenen siebzig Jahren wurden verschiedentlich optisch aktive Polymere hergestellt, doch eine systematische Untersuchung der Synthesemöglichkeiten und der Eigenschaften begann erst vor etwa zwanzig Jahren. Seitdem wurde erkannt, daß viele Zusammenhänge zwischen Konfiguration und Konformation von natürlich vorkommenden Makromolekülen (z.B. Polypeptiden) durch die Untersuchung von optisch aktiven Modellpolymeren aufgedeckt werden können. Neuere Untersuchungen über die selektive Adsorption und Polykondensation von Aminosäuren an Kaolinit^{1,2} deuten möglicherweise das erstmalige Auftreten von optisch aktiven Biopolymeren. Von mehr technischem Nutzen sind in vielen Fällen die Unterschiede in den Eigenschaften (Schmelzpunkt, Kristallinität, Löslichkeit usw.) zwischen optisch aktiven Polymeren und den entsprechenden inaktiven Produkten. So lassen sich beispielsweise aus Poly-L-leucin gute Fasern verspinnen, während das optisch inaktive Polymer ungenügende Fasereigenschaften zeigt³. Optisch aktive Polymere können weiter als Trägermaterialien für die chromatographische Racematspaltung⁴ und als Katalysatoren für asymmetrische Synthesen⁵ verwendet werden.

Folgende Synthesewege führen zu optisch aktiven Polymeren:

- Die Polymerisation von optisch aktiven Monomeren.
- Die polymeranaloge Umsetzung von optisch inaktiven Polymeren mit optisch aktiven niedermolekularen Verbindungen.

- Die Polymerisation von racemischen Monomeren zu optisch aktiven Polymeren, z. B. mittels optisch aktiver Initiatoren (asymmetrisch-selektive⁶ oder stereoselektive⁷ Polymerisation).
- Die Polymerisation von nicht-asymmetrisch gebauten Verbindungen, z. B. vom Typ Benzofuran⁸, Sorbinsäureester⁹ oder *cis*-2-Butenepisulfid¹⁰ mit optisch aktiven Initiatoren (asymmetrisch-induktive Polymerisation)¹¹. Hierbei entstehen während der Polymerisation asymmetrische C-Atome.
- Die Auftrennung von racemischen Polymergemischen, die aus RRRR...- und SSSS...-Makromolekülen zusammengesetzt sind. Derartige Polymere lassen sich durch eine sogenannte stereoselektive¹² (gelegentlich auch stereospezifisch oder isotaktisch genannte) Polymerisation von racemischen Monomeren mit optisch inaktiven Initiatoren herstellen.
- Der asymmetrische Abbau von racemischen Polymeren mit optisch aktiven Katalysatoren zu optisch aktiven Polymeren mit entsprechend verringertem Polymerisationsgrad¹³.

Der vorliegende Artikel gibt eine Übersicht über die asymmetrisch-selektive Polymerisation. Die Diskussion

* Eingegangen am 10. Juli 1972.

** Neue Adresse für Korrespondenz: Schüpbach AG, CH-3400 Burgdorf.

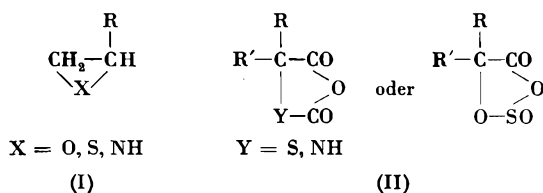
¹ T. A. JACKSON, *Experientia* 27 (1971) 242.² T. A. JACKSON, *Chem. Geol.* 7 (1971) 295.³ R. N. McDONALD, *Inv.*, US Pat. 2789973 (1957).⁴ G. MANECKE und G. GÜNZEL, *Makromol. Chem.* 51 (1962) 199.⁵ S. TSUBOYAMA, *Bull. Chem. Soc. Japan* 35 (1962) 1004; 38 (1965) 354; 39 (1966) 698.⁶ S. INOUE, T. TSURUTA und N. YOSHIDA, *Makromol. Chem.* 79 (1964) 34.⁷ P. PINO, F. CIARDELLI und G. P. LORENZI, *Makromol. Chem.* 70 (1964) 182.⁸ G. NATTA, M. FARINA, M. PERALDO und G. BRESSAN, *Makromol. Chem.* 43 (1961) 68.⁹ M. FARINA, M. MODENA und W. GHIZZONI, *Rend. Acc. Naz. Lincei* 32 (1962) 91.¹⁰ E. J. VANDENBERG, *J. Polymer Sci. A-1*, 10 (1972) 329.¹¹ Y. TAKEDA, Y. HAYAKAWA, T. FUENO und J. FURUKAWA, *Makromol. Chem.* 83 (1965) 234.¹² M. L. HUGGINS, G. NATTA, V. DESREUX und H. MARK, *Makromol. Chem.* 82 (1965) 1.¹³ I. P. SOLOMATINA, A. D. ALIEV, B. A. KRENTSEL, *Vysokomol. Soedin. Ser. B*, 13 (1971) 252.

wurde dabei auf nicht-olefinische Monomeren beschränkt, da optisch aktive Poly- α -olefine bereits ausführlich besprochen wurden¹⁴.

Die Konfigurationsbezeichnungen (R, S und D, L) wurden aus der Originalliteratur übernommen, außer für Verbindungen vom Typ (I), denen die absoluten Konfigurationssymbole R bzw. S zugeordnet wurden.

Grundlagen der asymmetrisch-selektiven Polymerisation

Um aus einem racemischen Monomer ein optisch aktives Polymer zu erhalten, ist ein dissymmetrischer Reaktionspartner erforderlich. Außer einem optisch aktiven Initiator wäre auch ein optisch aktives Lösungsmittel denkbar oder eine Fotopolymerisation mit zirkular polarisiertem Licht. Entsprechende Versuche wurden unseres Wissens nur für optisch aktive Initiatoren durchgeführt, und hier vor allem bei zwei Monomergruppen, nämlich bei zyklischen Äthern, Thioäthern und Iminen (I) und bei zyklischen Anhydriden (II):



Bei der asymmetrisch-selektiven Polymerisation dieser Verbindungen treten zwei verschiedene Mechanismen auf, nämlich der endkontrollierte¹⁵ und der katalysator-kontrollierte¹⁶ Mechanismus. Beim ersterwähnten bestimmt die Konfiguration des wachsenden Kettenendes, welcher Monomerantipode bevorzugt eingebaut wird. Wird bei einer solchen Polymerisation ein racemisches Monomeres mit einem optisch aktiven Initiator polymerisiert, so wird dieser mit den Monomerenantiomeren mit verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten reagieren. Die so in ungleichen Mengen entstehenden diastereomeren Produkte können nun im Prinzip je mit R- oder S-Monomeren mit verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten reagieren usw. Bei einem solchen Mechanismus nehmen wegen der sogenannten «Crossover»-Reaktion (S-Enden reagieren mit R-Monomer und umgekehrt) die anfänglich ungleichen Konzentrationen an R- und S-Enden mit wachsendem Abstand von der Initiator-Endgruppe, d.h. mit steigendem Polymerisationsgrad, gleiche Werte an, so daß auf diese Weise keine optisch aktiven Hochpolymeren erzeugt werden können¹⁷. Erfolgen die Wachstumsschritte jedoch stereoselektiv (Homo-propagation; R-Enden lagern nur R-Monomer an und S-Enden nur S-Monomer), so können auch durch diesen Mechanismus optisch aktive Polymere hohen Molekulargewichtes erhalten werden.

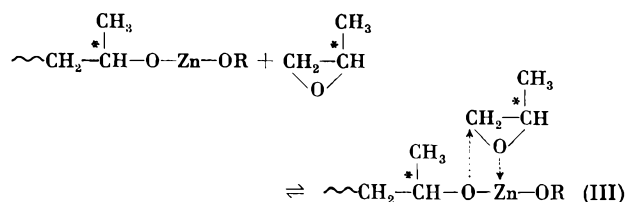
Der katalysator-kontrollierte Mechanismus spielt bei der Insertionspolymerisation eine Rolle. Hier unterliegt jeder einzelne Wachstumsschritt – nicht nur der Initia-

tionsschritt – einer direkten Stereokontrolle durch den Katalysator. Selbst bei einer nicht-stereoselektiven Polymerisation (mit «Crossover») kann hier ein optisch aktives Hochpolymer erzeugt werden. Katalysator-kontrollierte und endkontrollierte Mechanismen sollen nun am Beispiel der asymmetrisch-selektiven Polymerisation von Propylenoxid bzw. α -Aminocarbonsäure-N-carboxyanhydrid (NCA) eingehend diskutiert werden.

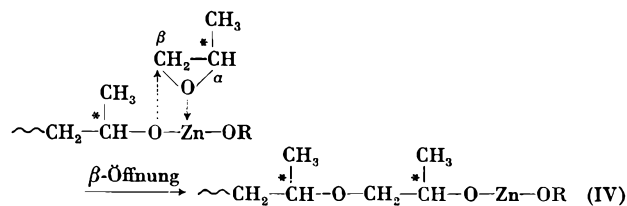
Katalysator-kontrollierter Mechanismus

Dieser Mechanismus wurde für die Propylenoxidpolymerisation erstmals von TSURUTA *et al.*¹⁶ postuliert (zur Polymerisation von Propylenoxid vgl. auch^{18–20}). Propylenoxid wird in Gegenwart von meist heterogenen oder mikroheterogenen Katalysatorsystemen wie $\text{ZnEt}_2/\text{Alkohol}$ nach einem Insertionsmechanismus polymerisiert⁶, wobei dem eigentlichen Wachstumsschritt (IV) eine Koordination des Monomeren (III) vorgelagert ist:

Koordination:



Insertion:



Wahrscheinlich liegt der Katalysator bei den gewählten Reaktionsbedingungen als über $\text{Zn}-\text{O}$ -Brücken verknüpft Assoziat vor¹⁶. Diese Polymerisation verläuft weitgehend stereoselektiv, d.h. es wird ein Gemisch von RRRR...- und SSSS...-Ketten gebildet. Röntgenaufnahmen von so hergestellten Polypropylenoxiden sind praktisch identisch mit denjenigen von optisch aktiven Polypropylenoxiden²¹; außerdem läßt sich so hergestelltes Polypropylenoxid an optisch aktiven Trägermaterialien in Fraktionen mit entgegengesetztem Vorzeichen der optischen Drehung spalten^{22, 23}. TSURUTA *et al.* nahmen deshalb an, daß der Katalysator (im Falle von $\text{ZnEt}_2/\text{Alkohol}$ ist Zinkdialkoxid die aktive Spezies¹⁶) R- bzw. S-bevorzugende Stellen in gleicher Zahl besitzt, die zu einem racemischen Gemisch von kristallinem R- und S-Polymer führen. Diese Selektivität kann prinzipiell im Koordinationsschritt (III) und/oder im Insertionsschritt (IV) erfolgen, doch scheint Reaktion (III) für die Stereokontrolle maßgebend zu sein²⁴.

Bei einem β -Angriff am Propylenoxid bleibt die Konfiguration des Monomeren erhalten. Amorphes Polymer wird an nicht-selektiven Stellen gebildet und besitzt R- und S-Bausteine in derselben Kette. An solchen Stellen kann ein α -Angriff stattfinden, durch den Kopf/Kopf-Strukturen entstehen. Beim α -Angriff kann sowohl Retention als auch Inversion am asymmetrischen C-Atom auftreten. Die gebräuchlichen Insertionskatalysatoren führen bei der Propylenoxidpolymerisation zu etwa 10% Kopf/Kopf- und Schwanz/Schwanz-Strukturen²⁵.

Ist nun der Katalysator selber optisch aktiv, so wird die symmetrische Verteilung der R- und S-Stellen gestört, und es werden beispielsweise RRRR...-Ketten bevorzugt aufgebaut (asymmetrisch-selektive Polymerisation). Daß tatsächlich die Konfiguration des Katalysators und nicht etwa die des letzten Kettengliedes bei der Propylenoxidpolymerisation bestimmend ist, wird durch folgende Befunde gezeigt:

- Das System ZnEt_2 /Oligo-R-propylenoxid polymerisiert bevorzugt S-Propylenoxid ein²⁶. Bei einem endgruppenkontrollierten, stereospezifischen Wachstum müßte jedoch R-Propylenoxid bevorzugt polymerisiert werden.
- Copolymerisation von R- und S-Propylenoxid mit verschiedenen Katalysatorsystemen gibt nicht umgesetztes Monomer mit gleicher optischer Drehung wie die Ausgangsmischung²⁷ [vgl. Gl. (3)].
- Copolymerisation von Äthylenoxid und RS-Propylenoxid mit optisch aktiven Katalysatoren führt zu optisch aktivem nicht umgesetzten Propylenoxid²⁸. Bei dem endgruppenkontrollierten Mechanismus würde durch den Einbau von Äthylenoxideinheiten die Stereoselektivität verloren gehen. Die alternierende Copolymerisation von RS-Propylenoxid mit einem zyklischen Anhydrid führte zu ähnlichen Ergebnissen²⁹.

Daß ferner nicht die Endgruppen für das Auftreten von optischer Aktivität im Polymeren verantwortlich sein können, wird einerseits durch das hohe Molekulargewicht der kristallinen Fraktion bewiesen; andererseits zeigen durch asymmetrisch-selektive Polymerisation hergestellte Polypropylenoxide das typische Verhalten von optisch aktivem Polypropylenoxid, nämlich verschiedene Vorzeichen der optischen Drehung in Benzol und Chloroform (Poly (R-(+)-propylenoxid) ist linksdrehend in Benzol und rechtsdrehend in Chloroform³⁰).

Bei der Betrachtung der Polymerisationskinetik sind demnach folgende Fälle zu unterscheiden:

- Bei einer vollständig stereospezifisch, aber nicht asymmetrisch-selektiv verlaufenden Polymerisation besitzt der (optisch inaktive) Katalysator aktive Stellen K_R und K_S in gleicher Zahl, die jeweils nur R- bzw. S-Monomer einbauen. Es gilt

$$-\frac{d[R]}{dt} = k_R [K_R] [R] \quad (1)$$

und

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_S [K_S] [S] \quad (2)$$

wobei k_R bzw. k_S die Geschwindigkeitskonstanten der Polymerisation von R- bzw. S-Monomer an R- bzw. S-aktiven Stellen bedeuten. Mit $[K_R] = [K_S]$ und $k_R = k_S$ erhält man

$$\frac{d[R]}{d[S]} = \frac{[R]}{[S]}, \quad (3)$$

eine der idealen, azeotropen Copolymerisation entsprechende Gleichung.

- In den meisten Fällen wird nun nicht eine vollständige Stereoselektivität auftreten, so daß auch der Einbau von z. B. R-Monomer an einer S-aktiven Stelle zu berücksichtigen ist. Man erhält so anstelle von Gl. (1) und (2)

$$-\frac{d[R]}{dt} = k_{RR} [K_R] [R] + k_{SR} [K_S] [R] \quad (4)$$

und

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_{SS} [K_S] [S] + k_{RS} [K_R] [S], \quad (5)$$

wobei z. B. k_{SR} die Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation von R-Monomer an einer S-aktiven Stelle bedeutet, usw. Mit $[K_R] = [K_S]$, $k_{RR} = k_{SS}$ und $k_{RS} = k_{SR}$ erhält man wieder Gl. (3).

- Bei Verwendung eines optisch aktiven Katalysators ist $[K_R] \neq [K_S]$, aber $k_{RR} = k_{SS}$ und $k_{RS} = k_{SR}$ und damit

$$\frac{d[R]}{d[S]} = \frac{[R](k_{RR}[K_R] + k_{SR}[K_S])}{[S](k_{SS}[K_S] + k_{RS}[K_R])} \quad (6)$$

¹⁴ P. PINO, *Adv. Polymer Sci.* 4 (1965) 393.

¹⁵ K. MATSUURA, S. INOUE und T. TSURUTA, *Makromol. Chem.* 85 (1965) 284.

¹⁶ T. TSURUTA, S. INOUE, M. ISHIMORI und N. YOSHIDA, *J. Polymer Sci. C*, 4 (1963) 267.

¹⁷ H. L. FRISCH, C. SCHUERCH und M. SZWARC, *J. Polymer Sci.* 11 (1953) 559.

¹⁸ J. FURUKAWA und T. SAEGUSA, Polymerization of Aldehydes and Oxides, *Polymer Reviews* 3, Interscience, 1963.

¹⁹ T. TSURUTA, in *The Stereochemistry of Macromolecules*, Vol. 2, A. D. KETLEY, ed., M. Dekker, New York 1967, S. 177.

²⁰ Y. ISHII und S. SAKAI, in *Ring-Opening Polymerization*, K. C. FRISCH und S. L. REEGER, ed., M. Dekker, New York 1969, S. 13.

²¹ C. C. PRICE und M. OSGAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 4787.

²² T. TSURUTA, S. INOUE und I. TSUKUMA, *Makromol. Chem.* 84 (1965) 298.

²³ J. FURUKAWA, S. AKUTSU und T. SAEGUSA, *Makromol. Chem.* 94 (1966) 68.

²⁴ C. C. PRICE und R. SPECTOR, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 2069.

²⁵ S. INOUE, I. TSUKUMA, M. KAWAGUCHI und T. TSURUTA, *Makromol. Chem.* 103 (1967) 151.

²⁶ S. INOUE, Y. YOKOTA, N. YOSHIDA und T. TSURUTA, *Makromol. Chem.* 90 (1966) 131.

²⁷ T. TSURUTA, S. INOUE, N. YOSHIDA und Y. YOKOTA, *Makromol. Chem.* 81 (1965) 191.

²⁸ Y. KUMATA, J. FURUKAWA und T. SAEGUSA, *Makromol. Chem.* 105 (1967) 138.

²⁹ K. MATSUURA, T. TSURUTA, Y. TERADA und S. INOUE, *Makromol. Chem.* 81 (1965) 258.

³⁰ S. INOUE, T. TSURUTA und J. FURUKAWA, *Makromol. Chem.* 53 (1962) 215.

Tabelle 1. Einige Spezialfälle von Gl. (18)

Modell	$[P_L^*]/[P_D^*]$	k_{LL}/k_{DD}	k_{DL}/k_{LL}	k_{LD}/k_{DD}	R	Bemerkungen
Ia	1	const	0	0	k_{LL}/k_{DD}	vgl. ³²
Ib	const	1	0	0	$[P_L^*]/[P_D^*]$	vgl. ⁴⁰
Ic	const	const	0	0	$(k_{LL}/k_{DD})([P_L^*]/[P_D^*])$	—
II	const	const	const = k_{LD}/k_{DD}	const = k_{DL}/k_{LL}	$\frac{1 + (k_{DD}/k_{LD})([P_L^*]/[P_D^*])}{k_{DD}/k_{LD} + ([P_L^*]/[P_D^*])}$	vgl. ³³

Bei der oben erwähnten Polymerisation ist die optische Aktivität des Polymeren bei nicht vollständigem Umsatz nicht proportional der optischen Drehung des Ausgangsmonomeren³⁵ [vgl. Gl. (3)]. Die grundmolare Drehung des Polymeren geht für diesen Fall durch ein Maximum, d. h. das im Überschuß vorliegende Monomer wird zu Beginn der Polymerisation bevorzugt eingebaut, was für einen endkontrollierten Mechanismus spricht¹⁵.

Die oben erwähnten Untersuchungen wurden für die Copolymerisation von nicht-racemischen NCA-Gemischen durchgeführt, wobei die Initiation mit optisch inaktiven Verbindungen erfolgte. Vereinzelte Arbeiten zeigen jedoch, daß auch aus einem racemischen NCA optisch aktive Polyaminosäuren hergestellt werden können, sofern der Initiator optisch aktiv ist³⁶⁻³⁹. Die optische Aktivität nimmt in diesen Fällen langsamer ab, als einem endkontrollierten Mechanismus mit nicht-stereoselektivem Wachstum (Heteropropagation möglich) entspräche.

Quantitative Untersuchungen am System DL-Leucin-NCA/optisch aktives Amin wurden unlängst von BÜHRER und ELIAS⁴⁰ durchgeführt. Es zeigte sich dabei, daß solche Polymerisationen durch die allgemeine Gleichung

$$d[L]/d[D] = R([L]/[D]) \quad (17)$$

beschrieben werden können. Eine nähere Untersuchung zeigte, daß diese formal mit Gl. (8) identische Gleichung sowohl für katalysator kontrollierte als auch endkontrollierte Mechanismen mit einer Vielzahl von möglichen Modellen erhalten werden kann, sofern dabei bestimmte Voraussetzungen über die Konzentrationen der aktiven Spezies mit L- bzw. D-Konfiguration ($[P_L^*]$ bzw. $[P_D^*]$), über die Art des Wachstums (stereoselektiv oder nicht) sowie über das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Wachstumsreaktion getroffen werden⁴⁰. Die allgemeine Gleichung für den relativen Verbrauch von D- und L-Monomen lautet

$$\begin{aligned} d[L]/d[D] &= (v_{LL} + v_{DL})/(v_{DD} + v_{LD}) \\ &= ([L]/[D]) \left(\frac{k_{LL}[P_L^*] + k_{DL}[P_D^*]}{k_{DD}[P_D^*] + k_{LD}[P_L^*]} \right). \end{aligned} \quad (18)$$

Einige Spezialfälle von Gl. (18), die alle ein zeitunabhängiges R ergeben, sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die experimentell gefundene Zeitunabhängigkeit von R bedingt eine Konstanz der individuellen Konzentrationen der aktiven Spezies P_D^* und P_L^* mit der Zeit. Dies kann jedoch für einen endkontrollierten Mechanismus nur dann der Fall sein, wenn das betreffende System erstens «lebend» ist (keine Abbruchsreaktionen) und zweitens D-Enden (die aktive Spezies ist im Falle der NCA-Polymerisation mit primären Aminen die endständige Amingruppe) nur D-Monomer anlagern (nur Homopropagation). Dasselbe muß natürlich für L-Enden gelten. Der Fall einer vollständigen Heteropropagation wäre zwar physikalisch denkbar, widerspricht jedoch der chemischen Erfahrung⁴¹.

Für die Beschreibung der asymmetrisch-selektiven Polymerisation von racemischen NCA kommen deshalb nur die Modelle Ia, Ib und Ic in Frage. Da höchstwahrscheinlich die Geschwindigkeitskonstanten der Homopropagation gleich sind ($k_{LL} = k_{DD}$), bleibt somit Modell Ib mit $R = [P_L^*]/[P_D^*]$ als wahrscheinlichstes Modell übrig. Die Stereokontrolle einer solchen Polymerisation wird also durch die Konzentration der aktiven D- und L-Spezies bestimmt, im Gegensatz zu Modell Ia, wo das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten maßgebend für den Einbau der Monomerantipoden ist. Die verschiedenen großen Konzentrationen an D- und L-Spezies werden, wie schon früher erwähnt, durch die Reaktion des optisch aktiven Initiators mit den Monomerantipoden erzeugt.

Die geforderte Stereoselektivität einer solchen Reaktion (keine Heteropropagation) kann auf zwei Ursachen

³¹ J. FURUKAWA, S. AKUTSU und T. SAEGUSA, *Makromol. Chem.* 81 (1965) 100.

³² M. SEPULCHRE, N. SPASSKY und P. SIGWALT, *Macromolecules* 5 (1972) 92.

³³ T. MAKINO, S. INOUE und T. TSURUTA, *Makromol. Chem.* 150 (1971) 137.

³⁴ D. G. H. BALLARD und C. H. BAMFORD, *Proc. Roy. Soc. A* 223 (1954) 495.

³⁵ T. TSURUTA, S. INOUE und K. MATSUURA, *Biopolymers* 5 (1967) 313.

³⁶ T. TSURUTA, S. INOUE und K. MATSUURA, *Makromol. Chem.* 63 (1963) 219.

³⁷ K. MATSUURA, S. INOUE und T. TSURUTA, *Makromol. Chem.* 80 (1964) 149.

³⁸ S. MAKISHIMA, H. HIRAI und T. HIRANO, *Inv.*, Jap. Pat. 6882877 (1968).

³⁹ R. WAKASA, S. ISHIDA und J. TAKEDA, *Inv.*, US Pat. 3350365 (1967).

⁴⁰ H. G. BÜHRER und H.-G. ELIAS, *Makromol. Chem.* (im Druck).

⁴¹ M. SZWARC, *Adv. Polymer Sci.* 4 (1965) 1.

zurückgeführt werden. Einerseits können zwischen dem aktiven Kettenende und den Monomerantipoden Adsorptionskomplexe⁴² auftreten, wobei möglicherweise eine Homoadsorption bevorzugt wird (Adsorption eines D-Monomeren an ein D-Ende). Andererseits verläuft die meist heterogene Polymerisation solcher Systeme mit großer Wahrscheinlichkeit in einer Helix, so daß selbst der gelegentliche Einbau eines «falschen» Monomerantipoden die Stereoselektivität nicht wesentlich beeinflussen kann⁴³. Es muß jedoch betont werden, daß sowohl selektive Adsorption als auch helicogenes Wachstum Sekundäreffekte darstellen, die zwar die Polymerisationsgeschwindigkeit ändern können, auf die Größe von R aus Modell Ib jedoch keinen Einfluß haben. Im allgemeinen Fall der Gl. (18) ist das helicale Wachstum bereits in den Geschwindigkeitskonstanten implicit enthalten, die dann natürlich anders sind als beim nicht-helicalen Wachstum. Falls dem Wachstumsschritt eine reversible Adsorption des Monomeren an das aktive Ende vorangeht, können ähnliche Gleichungen wie Gl. (18) geschrieben werden⁴⁰, bei denen dann die Gleichgewichtskonstanten der Adsorption im R enthalten sind.

Monomere und Katalysatoren bei der asymmetrisch-selektiven Polymerisation

Von besonderem Interesse sind hier selbstverständlich die Zusammenhänge zwischen der Struktur von Monomer und Katalysator einerseits und der Stereoselektivität der Polymerisation andererseits. In den folgenden

Abschnitten sollen diese Zusammenhänge nach Monomertypen aufgeschlüsselt behandelt werden.

Propylenoxid

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Propylenoxidpolymerisation mit verschiedenen Katalysatoren wiedergegeben. Mit Abstand am meisten wurden Polymerisationen mit Zinkverbindungen durchgeführt, die im allgemeinen zu einem Gemisch aus amorphem (nicht stereospezifisch gebautem) und kristallinem (stereospezifisch gebautem) Polypropylenoxid führten. Bei Verwendung von ZnEt_2 /optisch aktiver Alkohol-Kombinationen wurden in einigen Fällen optisch aktive Polymere erhalten. Dabei scheint ein starrer Bau des Alkohols (Borneol, Isoborneol, Menthol) Voraussetzung zu sein, zeigen doch azyklische Alkohole (2-Butanol, 3-Oktanol, Amylalkohol, Citronellol) keine asymmetrisch-selektive Wirkung²⁶. Leider sind die untersuchten Alkohole relativ kompliziert gebaute Verbindungen mit mehreren asymmetrischen C-Atomen, die alle die Stereoselektivität beeinflussen können, so daß keine Beziehung zwischen der Konfiguration des Initiators und dem Drehsinn des Polymeren gefunden werden konnte²⁶ (s. Tabelle 3).

Die von FURUKAWA *et al.*⁵⁰ untersuchten Polymerisationen mit ZnEt_2 /L- α -Aminocarbonsäure ergab eindeutige Resultate. In allen Fällen wurde das S-Monomere bevorzugt eingebaut. Weiter konnte gezeigt werden, daß *r* nach Gl. (16) mit zunehmender Größe des Alkylsubstituenten der Aminosäure zunimmt, so daß hier also die

Tabelle 2. Einige Katalysatoren für die Propylenoxid-Polymerisation

Typ	stereospezifisch oder partiell stereospezifisch	asymmetrisch- selektiv	Bemerkung	Ref.
KOH	—	—	—	21
(+)-Na-borneolat	—	+	Nur geringe Elektivität, die mit steigendem MG rasch abnimmt (Endgruppeneffekt?)	26
(+)-Mg-tartrat	+	+	—	44
MgEt_2	+	+ ^a	Das Reaktionsprodukt aus MgEt_2 und Propylenoxid bildet den eigentlichen Katalysator	45
Mg(OR)_2	+	—	—	45
FeCl_3 /RS-Propylenoxid	+	—	—	46, 47
FeCl_3 /RS-PO/Wasser/(+)-Bornyläthyläther	+	—	Das nicht umgesetzte Monomer war optisch aktiv, das Polymer nicht: asymmetrische Adsorption, gefolgt von Racemisierung	31
Al-L-propylenglykolat/ ZnCl_2	+	—	—	47
AlEt_3 /L-Alanin-NCA	+	+	—	48
ZnEt_2 /Wasser oder ZnEt_2 / NH_2Et_2	+	+ ^a	Bei der Polymerisation mit optisch aktivem PO wird ein optisch aktiver Katalysator gebildet	25
ZnEt_2 /Methanol	+	—	—	27
ZnEt_2 /optisch aktiver Alkohol	+	+	Je nach Struktur des Alkohols verschieden große Elektivität	6, 16, 26, 29, 30, 49
ZnEt_2 /L-Aminosäure	+	+	Je nach Aminosäure verschieden große Elektivität	50

^a außer bei der Polymerisation von RS-Propylenoxid.

Tabelle 3. Stereoelektivität bei der Polymerisation von RS-Propylenoxid mit diversen Katalysatoren

Katalysator	<i>r</i> nach Gl.(15) bzw.(16)	Polymer an-gereichert an	Ref.
FeCl ₃ /PO/Wasser/(+)-Bornyläthyläther ^a	1,71	inaktiv	31
AlEt ₃ /L-Alanin-NCA	1,17	S	48
Mg-(+)-tartarat	1,41 ^b	R	44
ZnEt ₂ /(+)-Borneol	1,56	R	16
	1,90	R	6
ZnEt ₂ /(-)-Isoborneol	1,25 ^b	S	26
ZnEt ₂ /(-)-Menthol	1,04 ^b	R	26
ZnEt ₂ /(+)-Neomenthol	~1 ^b	—	26
ZnEt ₂ /R-(PO) _{x=8} -OH	1,01 ^b	S	26
ZnEt ₂ /D-Diäthylglutamat	1,19	S	51
ZnEt ₂ /L-Diäthylglutamat	1,18	R	51
ZnEt ₂ /L-Phenylalanin	1,19	S	50
ZnEt ₂ /L-Leucin	1,16	S	50
ZnEt ₂ /L-Isoleucin	1,13	S	50
ZnEt ₂ /L-Valin	1,03	S	50
ZnEt ₂ /L-Alanin	1,02	S	50
Zn-(+)-(2-methylbutyl) ₂ /Wasser	1,04	S	52

^a Fe/Wasser/(+)-BEE = 1/1,5/0,5.^b Diese Werte wurden aus einer einzigen Messung berechnet.

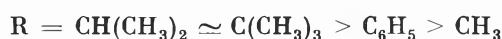
Raumerfüllung des Substituenten am asymmetrischen C-Atom des Katalysators die Stereoelektivität bestimmt.

Propylensulfid

Die mit diesem Monomeren durchgeführten Polymerisationen sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Es fällt auf, daß die erstmals von SIGWALT *et al.*^{32, 56} verwendete Katalysatorkombination ZnEt₂/optisch aktives α-Glykol zu außerordentlich hohen Stereoelektivitäten führt (vgl. Abb. 1). Die absolute Konfiguration des α-Glykols stimmt dabei mit derjenigen des schneller verbrauchten Monomerantipoden überein. Mit dem System ZnEt₂/R-(—)-3,3-Dimethylbutandiol-1,2 wurde bei 70% Umsatz das nicht umgesetzte Monomer in 90prozentiger optischer Reinheit erhalten³². Bei derart hohen *r*-Werten nach Gl. (15) stellt demnach die asymmetrisch-selektive Polymerisation ein außerordentlich wirksames Mittel zur kinetischen Racematspaltung dar. Die optische Ausbeute an Polypropylenoxid als Funktion des Umsatzes ging in diesem Fall durch ein — allerdings sehr wenig ausgeprägtes — Maximum, was von den Autoren³² als Hinweis gedeutet wurde, daß konformative Effekte bei dieser Polymerisation mitspielen.

In der Reihe der α-Glykole *CHOH-CH₂OH als Katalysatoren nimmt *r* folgendermaßen ab:



Die Katalysatorkombination ZnEt₂/(-)-Menthol scheint ebenfalls zu hohen Stereoelektivitäten zu führen, wenn auch hier keine systematischen Untersuchungen vorliegen^{54, 55}. Dagegen war das mit BuLi/(-)-Menthyläthyläther hergestellte Polypropylensulfid optisch inaktiv⁵⁵.

Tabelle 4. Stereoelektivität bei der Polymerisation von RS-Propylensulfid mit diversen Katalysatoren

Katalysator	<i>r</i> nach Gl.(15) bzw.(16)	[α] _D ²⁰ Polymer	Polymer angereichert an	Ref.
ZnEt ₂ /(+)-Borneol	1,16	—	S	53.
ZnEt ₂ /(+)-Borneol	1,33	—	S	54
ZnEt ₂ /(-)-Menthol	4,7 ^a	—	R	54
ZnEt ₂ /(-)-Menthol	—	55,0 ^b	R	55
ZnEt ₂ /(-)-Menthyläthyläther	—	0 ^b	—	55
BuLi/Li-(—)menthylat	—	—63,7 ^b	S	55
ZnEt ₂ /(-)-2-Methylbutan-1-ol	1,20 ^a	—	S	56
ZnEt ₂ /L-Leucin	1,58	—	S	53
ZnEt ₂ /R-(—) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	1,40 ^a	—	R	56
ZnEt ₂ /S-(+) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	1,34 ^a	—	S	56
ZnEt ₂ /R-(—) $\begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	4,0	—	R	56
ZnEt ₂ /R-(—) $\begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{cases} 3,9 \\ 3,5 \end{cases}$	$\begin{cases} - \\ - \end{cases}$	$\begin{cases} \text{R} \\ \text{R} \end{cases}$	$\begin{cases} 56 \\ 32 \end{cases}$
ZnEt ₂ /R-(—) $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	2,2 ^a	—	R	56
ZnEt ₂ /S-(+) $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	2,1 ^a	—	S	56

^a Diese Werte wurden aus einer einzigen Messung berechnet.^b in Benzol.

α-Aminocarbonsäure-NCA

Die Messung der optischen Drehung des nicht umgesetzten Monomeren ist hier wegen der Unstabilität der NCA's schwierig oder unmöglich. Die Bestimmung der optischen Ausbeute muß deshalb über die optische Dre-

⁴² H. WEINGARTEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 352.⁴³ S. INOUE, K. MATSUURA und T. TSURUTA, *J. Polymer Sci. C* 23 (1968) 721.⁴⁴ O. V. KRYLOV und V. S. LIVSHITS, *Tetrahedron Letters* 17 (1965) 1181.⁴⁵ T. TSURUTA, S. INOUE und Y. YOKOTA, *Makromol. Chem.* 103 (1967) 164.⁴⁶ M. E. PRUITT und J. M. BAGGETT, Inv., US Pat. 2706182 (1955).⁴⁷ N. S. CHU und C. C. PRICE, *J. Polymer Sci. A1* (1963) 1105.⁴⁸ K. MATSUURA, S. INOUE und T. TSURUTA, *Makromol. Chem.* 86 (1965) 316.⁴⁹ T. TSURUTA, S. INOUE, N. YOSHIDA und J. FURUKAWA, *Makromol. Chem.* 55 (1962) 230.⁵⁰ J. FURUKAWA, Y. KUMATA, K. YAMADA und T. FUENO, *J. Polymer Sci. C* 23 (1968) 711.⁵¹ J. FURUKAWA, T. SAEGUSA, S. YASUI und S. AKUTSU, *Makromol. Chem.* 94 (1965) 74.⁵² M. NAKANIWA, I. KAMEOKA, K. OZAKI und J. FURUKAWA, *Makromol. Chem.* 138 (1970) 209.⁵³ J. FURUKAWA, N. KAWABATA und A. KATO, *J. Polymer Sci. B* 5 (1967) 1073.⁵⁴ N. SPASSKY und P. SIGWALT, *C. R. Acad. Sc. Paris C* 265 (1967) 624.⁵⁵ A. D. ALIEV, B. A. KRENTSEL, G. M. MAMED'YAROV, I. P. SOLOMATINA und E. P. TYURINA, *Kinet. Mech. Polyreactions*, Int. Symp. Macromol. Chem., Preprint (1969), S. 359.⁵⁶ N. SPASSKY und P. SIGWALT, *European Polymer J.* 7 (1971) 7.

Tabelle 5. Asymmetrisch-selektive Polymerisation von racemischen α -Aminosäure-NCA's

DL-NCA von	Initiator	Lösungsmittel	Temperatur (°C)	Umsatz (%)	$[M]_0^c$	optische Ausbeute p (%)	Ref.
Alanin	(+)-Borneol	THF	30	a 38,4 b 10,6	+ 0,3 ¹⁰⁻¹⁵ (DCA) + 0,9 ¹⁰⁻¹⁵ (DCA)	< 1 < 1	36
„	(-)-Menthol	THF	30	79,4	+ 0,4 ¹⁰⁻¹⁵ (DCA)	< 1	36
„	AlEt ₃ /(+)-Borneol ^c	THF	30	a 10,5 b 29,5	+ 0,9 ^{RT} (DCA) + 1,3 ^{RT} (DCA)	~1 1,5	37
„	AlEt ₃ /(+)-Borneol ^d	THF	30	a 12,8 b 9,9	+ 0,4 ^{RT} (DCA) + 1,4 ^{RT} (DCA)	~1 1,7	37
„	AlEt ₃ /(-)-Menthol	THF	15	28	- 1,6 ²⁵ (DCA)	1,9	39
„	optisch aktives α -Phenyl-äthylamin ^e	THF	25	17-90	f	f	57
Phenylalanin	Brucin · 4 H ₂ O	THF	25	69,4	+ 6,5 ²⁰ (THF)	?	38
„	Brucin · 4 H ₂ O	THF	25	25,0	+ 6,0 ²⁰ (THF)	?	38
„	Nikotin	THF	25	35,6	+ 5,7 ²⁵ (THF)	?	38
„	Cinchonidin	THF	25	30,4	+ 6,0 ²⁵ (THF)	?	38
„	N,N-Dimethyl-L- α -phenyläthylamine	THF	25	41,2	+ 4,5 ²⁵ (THF)	?	38
„	N,N-Dimethyl-L-glutaminsäuredimethylester	THF	25	32,7	+ 4,1 ²⁵ (THF)	?	38
γ -Methylglutamat	Brucin · 4 H ₂ O	CHCl ₃	25	48,7	+ 7,7 ²⁰ (95% CHCl ₃ /5% DCA; v/v)	?	38
„	„	Dioxan	25	43,0	+ 8,0 ²⁰ (80% CHCl ₃ /20% DCA; v/v)	?	38
„	Zn-di-(+)-bornylat	Benzol/Dioxan	35	91	+ 0,3 ²⁵ (DCA)	?	39
β -Methylasparat	AlEt ₃ /(-)-Nikotin	Dioxan/CHCl ₃	50	42	- 14,6 ²⁵ (DCA)	?	39

a wasserlöslicher Teil.

b wasserunlöslicher Teil.

c hergestellt bei Raumtemperatur.

d hergestellt bei 50°C.

e Initiatorkonzentration 1,25 bis 2 Mol %. Bei kleineren Initiatorkonz. nahm die Stereoelektivität rapid ab.

f umsatzabhängig; nach Gl. (17) ergibt sich $R = 1,65 \pm 0,08$.

hung des Polymeren als Funktion des Umsatzes verfolgt werden⁴⁰ (vgl. Tabelle 5).

In denjenigen Fällen, wo die optische Drehung der optisch reinen Polyaminosäure in einem helixsprengenden Lösungsmittel (um konformative Beiträge zur optischen Aktivität zu vermeiden) bekannt war, wurden in Tabelle 5 die Werte für die optische Ausbeute *p* an Polymer mit aufgenommen. Diese sind meist in der Größenordnung von 1%. Bei so geringen optischen Ausbeuten ist es nicht leicht zu entscheiden, ob nicht ein reiner Endgruppeneffekt vorliegt.

Von BÜHRER und ELIAS⁴⁰ liegen systematische Untersuchungen zur asymmetrisch-selektiven Polymerisation von DL-Leucin-NCA vor (siehe Tabelle 6). Als Initiatoren wurden primäre und sekundäre Amine sowie eine Anzahl α -Aminosäureester verwendet. Alkylamine waren nicht stereoelektiv, ebenso nicht das sekundäre Amin N, α -Dimethyl- β -phenyläthylamin. Die R-Werte nach Gl. (17) nehmen für Amine vom Typ CH₃*CH(NH₂)-R' ab in der Reihe

R' = Phenyl > Carboxymethyl > Benzyl > 1-Naphthyl
= Alkyl

Alle L-Aminosäureester als Initiatoren mit Ausnahme von L-Phenylalaninmethylester ergaben an L-Grundbausteinen angereichertes Polyleucin. Die Stereoelektivität nimmt ab in der Reihe

Alanin > Valin > Phenylalanin

= Leucin (-methylester),

d. h. mit zunehmender Größe des α -Substituenten am Initiator.

Tabelle 6. Asymmetrisch-selektive Polymerisation von DL-Leucin-NCA⁴⁰ (2 Mol% Initiator, 25°C, etwa 3prozentige Dioxanlösung)

Initiator	R nach Gl. (17)	Polymer angereichert an
(+)-Butylamin	1	inaktiv
(-)-Oktylamin	1	inaktiv
(+)- α -Phenyläthylamin	1,26 $\pm$ 0,02	D
(+)- α -Naphthyläthylamin	1	inaktiv
(+)- α -Methylphenethylamin	1,04 $\pm$ 0,01	D
L-(+)-Alaninmethylester	1,15 $\pm$ 0,01	D
L-(+)-Valinmethylester	1,09 $\pm$ 0,02	D
L-(+)-Leucinmethylester	1,07 $\pm$ 0,01	D
L-(+)-Leucinäthylester	1,14 $\pm$ 0,01	D
L-(+)-Leucin-n-propylester	1,15 $\pm$ 0,01	D
L-(+)-Leucin-tert.-butylester	1,07 $\pm$ 0,01	D
L-(+)-Phenylalaninmethylester	1,07 $\pm$ 0,03	L
L-(+)-Methioninmethylester	1,09 $\pm$ 0,02	D
L-(+)-Prolinmethylester	1,30 $\pm$ 0,03	D
(+)-N, α -Dimethyl- β -phenyläthylamin	1	inaktiv

Andere Monomere

In Tabelle 7 sind einige weitere nicht-olefinische Monomere aufgeführt, bei denen eine asymmetrisch-selektive

Tabelle 7 Asymmetrisch-selektive Polymerisation von racemischen Monomeren, die nicht in Tab. 3-6 aufgeführt sind

Monomer	Initiator	Lösungsmittel	Temp. (°C)	Umsatz (%)	$[\alpha]_D$ Polymer	p Polymer	$[\alpha]_D$ Monomer n. umges.	p Monomer n. umges.	Ref.
	Brucin	Benzol	30	44	-2,5 ^a	-	-	-	58, 59
	(+)-N,α-Dimethyl-β-phenyläthylamin	Dioxan	25	0,1	-548 ^a	0,68	-	-	60
"	(+)-α-Phenyläthylamin	Dioxan	25	< 1	-314 ^a	0,41	-	-	60
	ZnEt ₂ /(-)-Menthol	Benzol	80	45	+2,3 ^a	-	-	-	61
"	AlCl ₃ /L-β-Phenylalanin	Toluol	-78	7	0 ^c	-	-	-	61
"	AlEt ₂ Cl/(-)-Menthyl-äthyläther	Toluol	-78	51	-0,41 ^c	-	-	-	61
	AlEt ₃ /H ₂ O/(-)-Menthyl-äthyläther	Benzol	30	78	0	-	-	-	61
"	AlEt ₃ /Poly[(-)-Menthylglycidyläther]	"	30	29	-0,18 ^d	-	+0,02 ⁱ	-	61
"	ZnEt ₂ /Poly[(S-Isobutyl-äthylenimin)]	"	80	?	-	-	+0,015 ⁱ	0,002 ^f	61
"	ZnEt ₂ /(+)-Borneol	"	80	7	+0,17 ^d	-	-0,028 ⁱ	0,002 ^f	61
"	ZnEt ₂ /(-)-Menthol	"	80	34	+0,26 ^e	-	-0,018 ⁱ	0,002 ^f	61
	ZnEt ₂ /(-)-Menthol	Toluol	70	13,2	-4,0 ^e	-	0	0	63
"	"	"	70	17,7	-2,9 ^e	-	-0,48 ⁱ	0,014	63
"	"	"	70	25,7	-2,8 ^e	-	-1,2 ⁱ	0,035	63
"	"	"	70	37,9	-3,7 ^e	-	-5,0 ⁱ	0,144	63
"	ZnEt ₂ /(+)-Borneol	"	80	12 ^g	-7,0 ^e	-	-	-	62
"	"	THF	80	8 ^g	-5,3 ^h	-	-	-	62
	"	Toluol	30	11,8	-	-	-0,7 ⁱ	-	62
"	"	Cyclohexan	80	17,1	-	-	-0,03 ⁱ	-	62
"	ZnEt ₂ /(-)-Menthol	"	30	5,2	-	-	+0,22 ⁱ	-	62
"	"	"	80	9,1	-	-	+0,07 ⁱ	-	62
"	"	THF	30	36,1	-	-	+0,1 ⁱ	-	62
"	AlEt ₃ /(+)-Borneol	Cyclohexan	30	47,0	-	-	-0,05 ⁱ	-	62
"	AlEt ₃ /(-)-Menthol	Cyclohexan	30	10,4	-	-	+0,2 ⁱ	-	62
"	AlEt ₃ /(-)-Menthol	THF	30	6,4	-	-	0 ⁱ	-	62
"	Al(i-bu) ₃ /(-)-Menthol	Cyclohexan	30	23,4	-	-	+0,17 ⁱ	-	62
"	ZnEt ₂ /(+)-Borneol	Toluol	20-40	75,0	+7,0 ^a	-	-	-	64
	BF ₃ /(-)-Menthol	-	-80	23,3	-2,8 ^c	-	-	-	55
	BF ₃ /2 · (-)-Menthol	-	-80	20	-3,2 ^c	-	-	-	55
"	(+)-Weinsäure	-	80	24	-4,5 ^c	-	-	-	55

^a in CHCl₃.^b aus 29% D- und 71% L-Monomer bestehend, optische Reinheit des Ausgangsmonomeren 42%.^c in Benzol.^d in Methanol.^e in Ameisensäure.^f Schätzung über Messung der optischen Reinheit der Abbauprodukte.^g ätherunlösliche Fraktion.^h in THF.ⁱ in Substanz.⁵⁷ J. J. FALCETTA, Dissertation, Polytechnic Inst., Brooklyn 1969.⁵⁸ S. INOUE, K. TSUBAKI und T. TSURUTA, *J. Polymer Sci. B* 6 (1968) 733.⁵⁹ S. INOUE, K. TSUBAKI und T. TSURUTA, *Makromol. Chem.* 125 (1969) 170.⁶⁰ H. G. BÜHRER und H.-G. ELIAS, *Makromol. Chem.* 140 (1970) 41.⁶¹ P. H. KHANH, H. KOINUMA, S. INOUE und T. TSURUTA, *Makromol. Chem.* 134 (1970) 253.⁶² M. ISHIMORI und T. TSURUTA, *Kogyo Kagaku Zasshi* 69 (1966) 2310.⁶³ Y. KUMATA, N. ASADA, G. M. PARKER und J. FURUKAWA, *Makromol. Chem.* 136 (1970) 291.⁶⁴ T. TSURUTA und M. ISHIMORI, Inv., Jap. Pat. 18343 (1967).

Tabelle 8. Lösungsmiteleinflüsse auf die Stereoelektivität bei der Polymerisation von nicht-olefinischen Verbindungen

Monomer	Initiator	Lösungsmittel	Dielektrizitätskonstante	r nach Gl. (8)	R nach Gl. (17)	Polymer angereichert an	Ref.
RS-Propylensulfid	$\text{ZnEt}_2/(-)$ $\begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	Toluol	2,4 ²⁵	3,4	—	R	56
"	"	n-Heptan	4,3	2,4	—	R	56
"	"	THF	7,6 ²⁰	1,1	—	R	56
DL-Leucin-NCA	(+)- α -Phenyläthylamin	Dioxan ^a	2,2 ²⁵	—	1,26 $\pm$ 0,02	D	40
"	"	Benzol	2,3 ²⁵	—	1,14 $\pm$ 0	D	40
"	"	THF ^a	7,6 ²⁰	—	1,07 $\pm$ 0,01	D	40
"	"	Butanon ^a	18,9 ²⁰	—	1,07 $\pm$ 0,01	D	40
"	"	DMF ^a	37,6 ²⁰	—	1,08 $\pm$ 0,02	D	40

^a Fällungspolymerisation; THF = Tetrahydrofuran; DMF = Dimethylformamid.

Polymerisation versucht wurde, so ein α -Hydroxycarbonsäure-O-anhydrosulfit^{58,59} und das D₂₉L₇₁- α -Merkaptopropionsäure-S-carboxyanhydrid⁶⁰. Bei letzterem wurde gefunden, daß bei der Polymerisation mit (+)- α -Phenyläthylamin als Initiator das Polymer die gleiche optische Zusammensetzung hatte wie die Ausgangsmonomermischung, während bei Verwendung von (+)-N, α -Dimethyl- β -phenyläthylamin ein an L-Bausteinen angereichertes Polymer erhalten wurde.

RS-N-Butylpropylenimin wurde mit dem kationisch wirksamen Katalysatorsystem BF₃/(-)-Menthol polymerisiert⁵⁵. Das Polymer zeigte eine beträchtliche optische Aktivität, die bei Verwendung von (+)-Weinsäure als Initiator noch erhöht wurde.

Die Polymerisation von racemischen Epoxisilanen⁶¹ mit diversen optisch aktiven Katalysatoren ergab nur geringe optische Ausbeuten, wie aus der optischen Aktivität der Abbauprodukte der Polymeren geschlossen wurde; ebenso die asymmetrisch-selektive Polymerisation von RS-Epichlorhydrin⁶². Dagegen wurde bei der Polymerisation von Styroloxid mit ZnEt₂/(-)-Menthol ein r-Wert von 1,7 [nach Gl. (16)] berechnet⁶³. Erstaunlicherweise geht bei diesem System die spezifische Drehung des Polystyrols als Funktion des Umsatzes durch ein Minimum.

Physikalisch-chemische Einflüsse bei der asymmetrisch-selektiven Polymerisation

Zum Einfluß des Lösungsmittels auf die Stereoelektivität liegen nur wenige Untersuchungen vor (Tabelle 8). So fanden SPASSKY und SIGWALT⁵⁶, daß bei der Propylensulfidpolymerisation die Stereoelektivität mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels abnimmt. Zum gleichen Ergebnis kamen auch BÜHRER und ELIAS⁴⁰ bei der Untersuchung der Lösungsmittelabhängigkeit der DL-Leucin-NCA-Polymerisation. Eine Erklärung dafür

ist, daß im Übergangszustand polare Strukturen vorliegen, die in apolaren Lösungsmitteln bevorzugt in die sterisch reinen Produkte übergehen können (vgl. hierzu⁶⁵). Bei etwa gleicher Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels führte zudem die heterogen verlaufende Polymerisation von DL-Leucin-NCA in Dioxan zu optisch reineren Produkten als die homogene Polymerisation in Benzol⁴⁰.

Über die Temperaturabhängigkeit von asymmetrisch-selektiven Polymerisationen ist noch weniger bekannt, doch fanden BÜHRER und ELIAS⁴⁰, daß bei der Polymerisation von DL-Leucin-NCA mit α -Phenyläthylamin als Initiator R nach Gl. (17) mit steigender Temperatur abnimmt (Tabelle 9). Bei der Polymerisation von DL-Alanin-NCA mit α -Phenyläthylamin war R dagegen im Temperaturbereich 0 bis 25°C konstant⁵⁷.

Tabelle 9. Temperatureinfluß auf die Stereoelektivität bei der Polymerisation von racemischen α -Aminocarbonsäure-NCA mit α -Phenyläthylamin als Initiator

Monomer	Temperatur (°C)	R nach Gl. (17)	Ref.
DL-Leucin-NCA	10	1,30 $\pm$ 0,04	40
"	25	1,26 $\pm$ 0,02	40
"	40	1,20 $\pm$ 0,01	40
"	55	1,12 $\pm$ 0,01	40
DL-Alanin-NCA	0	1,71	57
"	25	1,71	57

Es ist mir ein Vergnügen, Herrn Dr. H.-G. ELIAS, Direktor des Midland Macromolecular Institute, für die Unterstützung dieser Arbeit und viele wertvolle Diskussionen an dieser Stelle herzlich zu danken.

⁶⁵ K. HARADA und K. MATSUMOTO, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 4467.

Das Arenologieprinzip und erste präparative Anwendungen*¹

Von THOMAS KAUFFMANN

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster, D-44 Münster, Orléans-Ring 23 (BRD)

Summary

According to the principle of arenology, functional groups of organic chemistry such as $-O-H$, $-S-H$, $-CO-X$, $-CS-X$, etc. are end links of homologous series whose higher links ("6 π -, 10 π -electron stage", etc.) are being formed by "arenofunctional groups" (nucleo- and electrophilic hetaryl residues with suitable substituents). Since the higher links resemble the end links in essential conditions, it is reasonable to "transpose" organic compounds with functional groups into higher π -electron stages. – The classic functional groups can sometimes be found directly linked in organic compounds without residues sticking to them (p. e. $H_2N-CO-NH_2$, $H_2N-CO-CO-NH_2$); most times, however, they are found as appendix to chains of carbon atoms (open or cyclic) or as binding links between such chains. Transposing into the 6 π - or 10 π -electron stage leads to combinations of nucleo- and electrophilic heterocyclic arenes (= polyarenes) in the first case, whereas in the second case transposing leads to hetaryl alkanes, protophanes and phanes. Syntheses of such compounds and their conditions, induced by the principle of arenology, are being described.

Gruppen mit $-M$ - und $-I$ -Effekt ($>C=O$, $>C=N-$, $-C\equiv N$ usw.) die π -Elektronenmangel-Arene (Pyridin, Pyrimidin, s-Triazin usw.).»

1.2 Begründung

Diese Aussage stützt sich auf folgendes:

a) Die wichtigsten funktionellen Gruppen sind die *Endglieder homologer Reihen*, deren Glieder sich jeweils um 4 C-Atome und 4 π -Elektronen unterscheiden. Beispiele solcher Reihen sind in den Tabellen 1 und 2 angegeben. Da die höheren Glieder («6 π -, 10 π -, 14 π -funktionelle Gruppen»; «arenofunktionelle Gruppen»³) in ihren Grundeigenschaften (vgl. c und d) den Endgliedern gleichen, sollten auch sie als funktionelle Gruppen dienen können.

I Das Arenologieprinzip

1.1 Erste Formulierung

Dieses Prinzip wurde 1971 so formuliert³: «Neben den klassischen funktionellen Gruppen verfügt die organische Chemie in den heterozyklischen Arenkernen über einen zweiten Satz funktioneller Gruppen. Diese sind den klassischen funktionellen Gruppen aren-analog («arenolog»), da sie analoge Funktionen erfüllen können: Sie gehen – zum Teil erst nach Aktivierung durch starke Basen – analoge Reaktionen ein und ermöglichen analoge Reaktionen an anhaftenden Gruppen. – Den funktionellen Gruppen mit $+M$ - und $-I$ -Effekt sowie beweglichem Wasserstoff ($-OH$, $-SH$, $-NH_2$ usw.) sind vergleichbar die π -Elektronenüberschuß-Arene (Furan, Thiophen, N-Methylpyrrol usw.), den funktionellen

* Eingegangen am 10. Juli 1972.

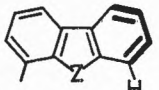
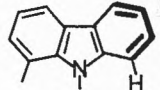
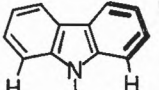
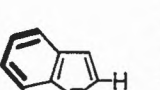
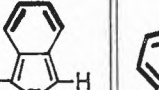
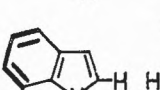
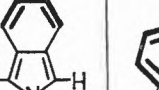
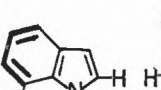
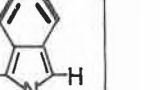
¹ Protophane und Polyarene, 12. Mitteilung; 11. Mitteilung: l.c. 2.

² TH. KAUFFMANN, P. BANDI, W. BRINKWERTH und B. GREVING, *Angew. Chem.* 84 (1972) 830; *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* 11 (1972) Heft 9.

³ TH. KAUFFMANN, *Angew. Chem.* 83 (1971) 798; *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* 11 (1971) 743.

⁴ Die nukleo- und elektrophilen Gruppen sind in Tabelle 1 und 2 jeweils mit einem Substituenten ($-H$ bzw. $-X$) (bezüglich $-X$ vgl. Anmerkung 8) angegeben. Für die elektrophilen Gruppen $>C=O$ oder $>C=N-$ mag dies ungewohnt erscheinen, dürfte aber konsequenter sein als die übliche Formulierung. – Die Ausdrücke «nukleo-» und «elektrophil» gelten natürlich nicht absolut, sondern wie die Ausdrücke « π -Elektronenüberschuß» und « π -Elektronenmangel» bei Hetarenen oder «nukleophil» bei der Carbonylgruppe jeweils den vorherrschenden Charakter an. – Zur Betonung des Gruppencharakters ist bei den Beispielen der Tabelle 1 und 2 jeweils eine freie Valenz angegeben. Eine solche ist bei arenofunktionellen Gruppen, soweit sie nicht der β -Reihe (siehe Tabelle 1) der Azole angehören, an mehreren C-Atomen möglich. Sie ist willkürlich dort gezeichnet, wo ein Alkylrest besonders leicht anbringbar erscheint.

Tabelle 1. Nukleophile funktionelle und arenofunktionelle Gruppen ($= -Nu-H$)⁴

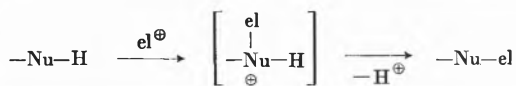
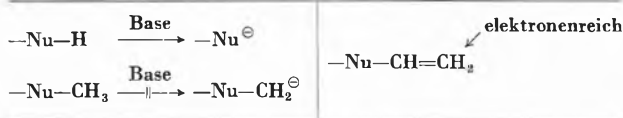
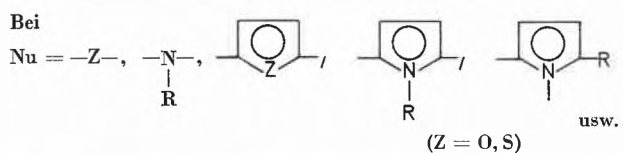
		α -Reihe	β -Reihe
14 π	 usw.	 usw.	 usw.
10 π	 	 	 
6 π			
2 ρ	$-Z-H$ ($Z=O, S$)	$H-N-H$	

14 π		
10 π		
6 π		
2 π	$X >= Z \quad (Z = O, S)$	$X >= N -$

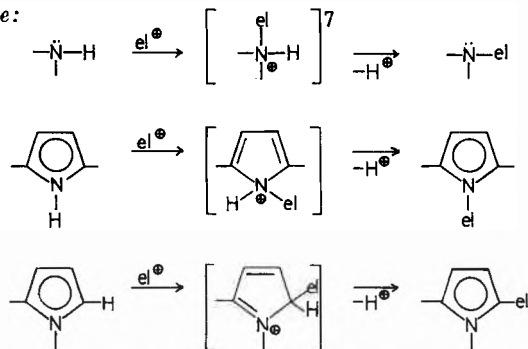
Tabelle 2. Elektrophile funktionelle und arenofunktionelle Gruppen ($= -El-X$)⁴

b) Diese homologen Reihen enthalten entweder *Nukleophile* (ungerade Atomzahlen 1, 5, 9 ...⁵) oder *Elektrophile* (gerade Atomzahlen 2, 6, 10 ...⁵). Die beiden von den klassischen funktionellen Gruppen her geläufigen Kategorien finden sich also auch bei den Hetarenen (nukleophil = « π -Elektronenüberschuß-», elektrophil = « π -Elektronenmangel-Hetarene»⁶).

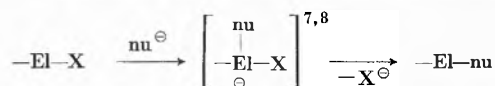
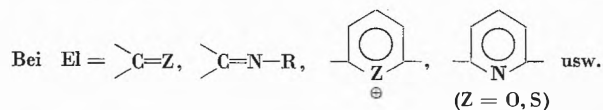
c) Die höheren Glieder der *Nukleophil-Reihen* haben analogen Einfluß auf anhaftende Reste wie die Endglieder und gehen analoge Substitutionsreaktionen mit Additions-Eliminierungs-Mechanismus ein. Die Verhältnisse können wie folgt zusammengefaßt werden:



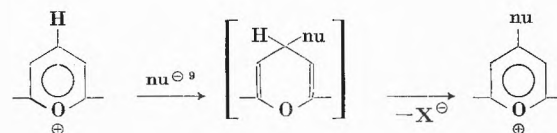
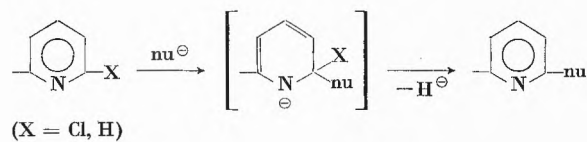
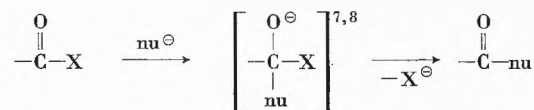
Beispiele:



d) Entsprechend haben die höheren Glieder der *Elektrophil-Reihen* analogen Einfluß auf anhaftende Reste wie die Endglieder. Wie letztere addieren sie Nukleophile und gehen – sofern sie geeignete Abgangsgruppen tragen – analoge Substitutionsreaktionen mit Additions-Eliminierungs-Mechanismus ein:



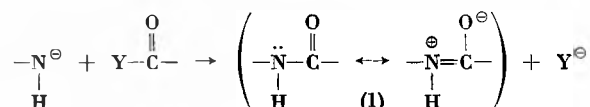
Beispiele:



e) Wie die Endglieder der Nukleophil- und Elektrophil-Reihen besonders geneigt sind, untereinander Systeme $-\text{NuEl}-$ zu bilden (und die Endglieder mit höheren Gliedern der jeweils anderen Reihe relativ leicht zu «semiarenologen»³ $-\text{NuEl}-$ Systeme reagieren), zeigen auch die höheren Glieder ausgeprägte Neigung, untereinander zu Systemen $-\text{NuEl}-$ (arenolog³) zusammenzutreten. Dies wurde erst kürzlich hinreichend deutlich^{3, 10, 11, 12}. Die Bildung der Systeme $-\text{NuEl}-$, an denen arenofunktionelle Gruppen beteiligt sind, erfordert allerdings meist die Aktivierung einer der beiden Komponenten durch eine starke Base oder Lewis-Säure.

Beispiele:

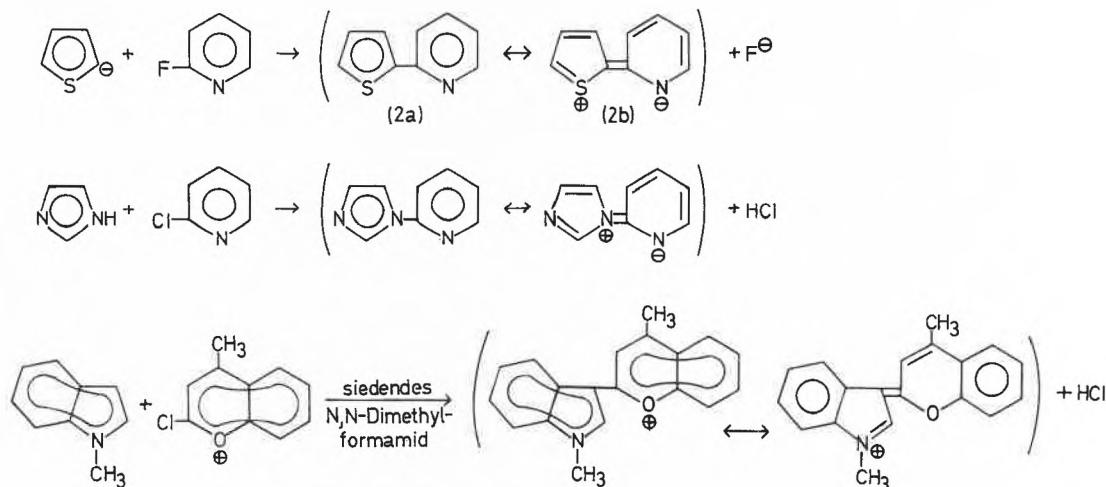
a) normal



β) semiarenolog

Tschitschibabin-Reaktion oder Acylierung von Thiophen

γ) arenolog^{10, 12, 13}



f) In den ungeladenen arenologen Systemen $-\text{NuEl}-$ ist eine analoge Mesomerie wirksam wie in den normalen und semiarenologen. Nach unseren Untersuchungen, die besonders an der Verbindung (2) vorgenommen wurden¹⁴, führt dies zu analoger Modifizierung der Eigenschaften der miteinander verknüpften funktionellen Gruppen Nu und El wie bei den normalen Systemen $-\text{NuEl}-$.

So ist, verglichen mit der normalen Amino- bzw. Carbonylgruppe, in der Säureamid-Gruppierung (1) die Acidität der NH-Gruppe erhöht, während die nukleophile Aktivität des N-Atoms und die elektrophile Aktivität der Carbonylgruppe erniedrigt sind. Ganz entsprechend ist, verglichen mit Thiophen bzw. Pyridin, in dem Bisaryl (2) die Acidität der Thienylgruppe erhöht, während die nukleophile Aktivität dieser Gruppe und die elektrophile Aktivität der Pyridylgruppe erniedrigt sind.

⁵[Von Substituenten abgesehen.

1.3 Arenofunktionelle Gruppen mit zusätzlichen Heteroatomen

Hetarene entstehen aus klassischen funktionellen Gruppen formal auch durch «Aufpropfen» von 4π -Einheiten, die, wie nachstehende, Heteroatome enthalten.

Solche Hetarene bereichern die Palette der arenofunktionellen Gruppen in willkommener Weise, da sie den Eigenschaften (stabil, aber funktionsbereit, ungeladen) der bewährten klassischen funktionellen Gruppen ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CO}-\text{X}$ usw.) oft besser entsprechen als Arene mit einem Heteroatom.

⁶ A. ALBERT, *Heterocyclic Chemistry*, University of London, The Athlone Press, 1959; Second Edition 1968; Verlag Chemie, Weinheim 1962.

⁷ Analog zu den Addukten der Hetarene tritt auch hier eine Rückstellkraft auf, die das ursprüngliche $2p$ - bzw. 2π -Elektronensystem wiederherstellt, d.h. auch hier liegen – um einen guten neuen Ausdruck (D. LLOYD und D. R. MARSHALL, *Angew. Chem.* 84 [1972] 450; *Angew. Chem.* [Internat. Ed.] 11 [1972]) zu verwenden – «regenerative» Systeme vor. Befindet sich am N-Atom kein H-Atom oder eine andere gute positive Abgangsgruppe, tritt nur Addition ein.

⁸ Falls $-\text{X}$ keine geeignete negative Abgangsgruppe ist ($-\text{H}$ nicht geeignet an Carbonylgruppen, dagegen geeignet in α -Stellung des Pyridins), bleibt die Reaktion auf der Stufe dieses Addukts stehen.

⁹ K. DIMROTH und K. H. WOLF, *Angew. Chem.* 72 (1960) 777.

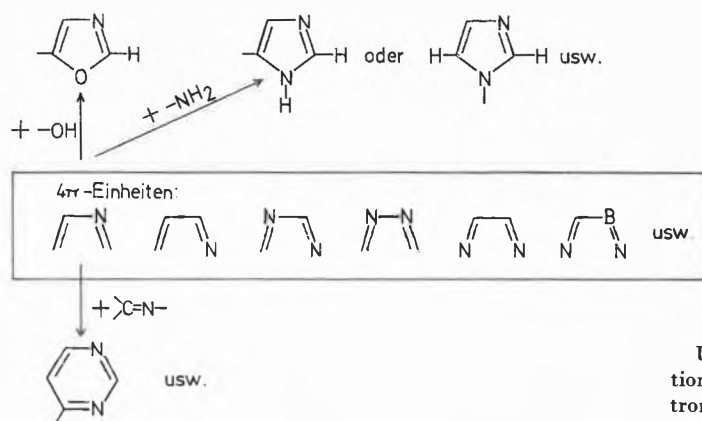
¹⁰ TH. KAUFFMANN, E. WIENHÖFER und A. WOLTERMANN, *Angew. Chem.* 83 (1971) 796; *Angew. Chem.* (Internat. Ed.) 10 (1971) 741.

¹¹ TH. KAUFFMANN, J. JACKISCH, H.-J. STREITBERGER und E. WIENHÖFER, *Angew. Chem.* 83 (1971) 799; *Angew. Chem.* (Internat. Ed.) 10 (1971) 744.

¹² TH. KAUFFMANN und J. LEGLER, unveröffentlichte Versuche 1972.

¹³ S. V. KRIVUN, S. N. BARANOV und A. I. BURYAK, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* 10 (1971) 1320.

¹⁴ A. MITSCHKE, Diplomarbeit, Universität Münster, 1972; Dissertation, Universität Münster, voraussichtlich 1973.



Z.B. sind Pyrrol, N-Methylpyrrol und Furan wegen ihrer Instabilität (Polymerisation oder Ringsprengung im sauren Gebiet) relativ ungünstige nukleophile arenofunktionelle Gruppen; brauchbarer sind Imidazol und N-Methylimidazol. Bei den elektrophilen arenofunktionellen Gruppen dürfte das Pyrylium-Ion wegen seiner Ladung und leichten Ringaufspaltung häufig unvorteilhaft sein, obgleich seine hohe Elektrophilie manchmal attraktiv sein könnte. Ein Hetaren mit ähnlich hoher Elektrophilie, aber insgesamt günstigeren Eigenschaften ist das *s*-Triazin.

Die als zusätzliche Heteroatome in erster Linie in Frage kommenden N-Atome (sp^2) verstärken bekanntlich die Elektrophilie der elektrophilen Hetarene. Da sie umgekehrt die Nukleophilie der nukleophilen Hetarene herabsetzen, sind Thia-, Oxa- oder Imidazol Bastarde, die in ihren Eigenschaften zwischen den typischen elektro- und nukleophilen Hetarenen stehen, obgleich der nukleophile Charakter schwach überwiegt¹⁵. Diese «mixophilen», leicht umpolbaren Hetarene sind wegen ihrer ungewöhnlichen Eigenschaften als arenofunktionelle Gruppen besonders vielversprechend.

Wie Eigenschaften arenofunktioneller Gruppen durch zusätzliche N-Atome systematisch verändert werden können, geht aus Untersuchungen über Azolide (vgl. 2.213) hervor. Die «Säurehalogenid-Aktivität» dieser Verbindungen steigt mit zunehmender Elektrophilie der Azolreste.

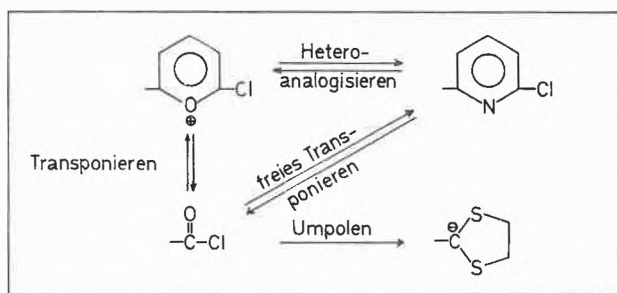
2 Präparative Anwendungen

2.1 Transponieren funktioneller Gruppen

Nach dem Arenologieprinzip können funktionelle Gruppen wie $-OH$, $-NH_2$, $-CO-X$, $-CS-X$ usw. als Endglieder homologer Reihen aufgefaßt werden, deren höhere Glieder durch nukleo- und elektrophile Hetarylreste gebildet werden. Da die höheren Glieder in wesentlichen Eigenschaften den Endgliedern gleichen, ist es sinnvoll, klassische funktionelle Gruppen, wo immer sie in Erscheinung treten – als stoffliche Bestandteile von Verbindungen, als Aktionszentren bei Reaktionen, als Nachbargruppen bei Nachbargruppeneffekten, als Koordinationszentren von Komplexen – in die 6π -, 10π - oder 14π -Elektronenstufe zu «transponieren». Wegen der

überragenden Bedeutung der funktionellen Gruppen in der organischen Chemie – bei der Mehrzahl der organischen Reaktionen bleibt bekanntlich das Molekülgerüst der Reaktanden unverändert – ist die Möglichkeit der «Umpolung» solcher Gruppen wertvoll^{16, 17}. Die durch das Arenologieprinzip aufgezeigte, viel breiter angelegte Möglichkeit zur Modifizierung funktioneller Gruppen unter Erhalt des nukleo- und elektrophilen Grundcharakters erscheint nicht minder wichtig.

Unter «Transponieren»¹⁸ sei die Übertragung einer funktionellen oder arenofunktionellen Gruppe von einer π -Elektronenstufe ($2 [p/\pi]$, 6π , 10π usw.) in eine andere verstanden¹⁹. – Werden gleichzeitig Heteroatome ausgetauscht oder neu eingeführt, kann von «freiem Transponieren» gesprochen werden, sofern der nukleo- oder elektrophile Grundcharakter erhalten bleibt.



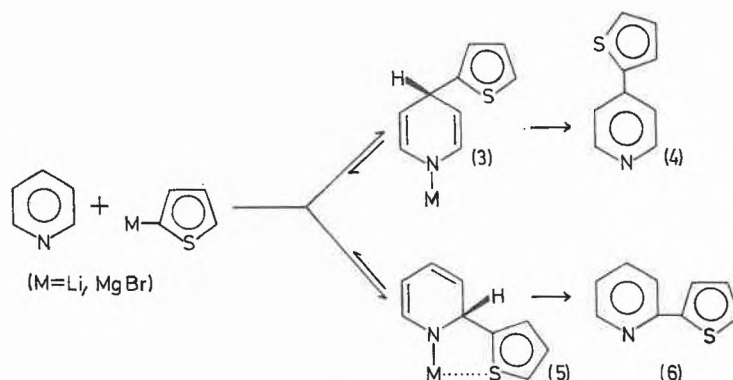
Die klassischen funktionellen Gruppen liegen in organischen Verbindungen manchmal ohne anhaftende Alkylreste direkt verknüpft vor (Tabelle 3, α), meist jedoch als Anhängsel von Kohlenstoffketten (offen oder zyklisch) oder als Bindeglieder zwischen solchen Ketten (Tabelle 3, β und γ). Transponieren in die 6π - oder 10π -Elektronenstufe führt im ersten Fall zu Polyarenen, im zweiten dagegen zu Hetarylalkanen, Protophanen (auch hochmolekular) und Phanen.

Tabelle 3. Funktionelle Gruppen in organischen Verbindungen (— = Kohlenstoffkette)

α) direkt verbunden	β) an oder zwischen C-Ketten	γ) an oder in makromolekularen Ketten
z. B. HNuElNuH (Harnstoff, Thioharnstoff)	z. B. HNu—NuH (Dirole, Diamine)	z. B. El —[C—C] _n — (Acrylnitril)
HNuElElNuH (Oxalsäure, Oxalsäurediamid)	—ElNuH (Carbonsäuren)	
HNuElNuElNuH (Biuret)	—ElNu— (Carbonsäureester)	—[NuElNu'—Nu'ElNu—] _n — (Polyurethan)

2.2 Polyarene

Heteroatome enthaltende Polyarene¹⁰ können als direkt verbundene arenofunktionelle Gruppen aufgefaßt werden. Über solche Verbindungen, die Molekülen wie



$\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ oder $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{CO}-\text{NH}_2$ (Aggregate aus normalen funktionellen Gruppen) vergleichbar sind, ist noch erstaunlich wenig bekannt. Das Arenologieprinzip und die daraus gewonnene Erkenntnis, daß es besonders einfach und interessant (vgl. 1.2, e) ist, nukleo- mit elektrophilen Hetarenen zu verbinden, könnte der Polyaren-Chemie neue Impulse verleihen.

2.21 Mit internuklearen CC-Bindungen

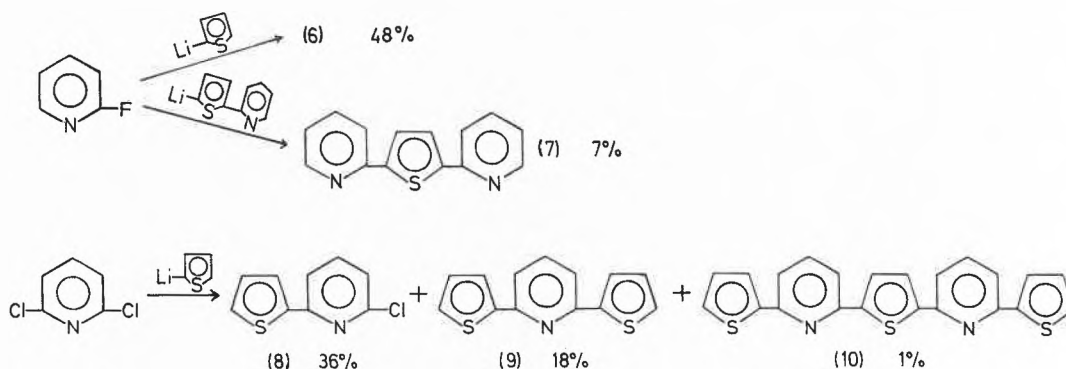
2.211 Thiophen-Pyridin- und Thiophen-Chinolin-Kombinationen

a) Synthese durch nukleophile aromatische Substitution

Die wichtigsten Vertreter der nukleo- bzw. elektrophilen Hetarene sind Thiophen und Pyridin. Da Thiophen bequem in der α -Stellung lithierbar und Pyridin in der α -Stellung nukleophilen Substitutionsreaktionen zugänglich ist, sollten diese Kerne leicht zu 2-(2'-Thienyl)pyridin (6) kombiniert werden können. – (6) war zwar bekannt, aber bisher nur schlecht zugänglich: Es entsteht bei der Umsetzung von 2-Thienylmagnesiumbromid mit Pyridin in Xylol bei 130°C zusammen mit dem 4-(2'-Thienyl)pyridin (4) in weniger als 4prozentiger Ausbeute²⁰. Unter milderen Bedingungen – analoge Reaktion in Äther bei 35°C²¹ oder mit 2-Lithiothiophen in THF bei 60°C²² – bildet sich nur das 4-Isomer (4) (10 bzw. 5%); wir führen dies darauf zurück, daß unter diesen Bedingungen nur das 4-Addukt (3) Metallhydrid abzuspalten vermag, nicht aber das vermutlich chelatstabilisierte 2-Addukt (5).

(6) fiel jedoch in rund 50prozentiger Ausbeute an, als 2-Lithiothiophen in Äther bei 35°C mit 2-Fluorpyridin umgesetzt wurde¹⁰. Entsprechend reagierten 2-Fluorpyridin mit der Lithiumverbindung von (6) zum Triaren (7) und 2,6-Dichlorpyridin mit 2-Lithiothiophen zu (8), (9) und (10)^{10,23}; das blaßgelbe Pentaaren (10) dürfte sich dabei durch Reaktion von (8) mit der Lithiumverbindung von (9) bilden.

Im Gegensatz zur oben erwähnten Umsetzung von 2-Lithiothiophen mit Pyridin führt die entsprechende Umsetzung mit Chinolin nur zum Bisaryl (11)²⁴ und nicht zum entsprechenden 4-Isomer, was sterische Hinderung der 4-Addition durch das zur 4-Position periständige H-Atom des Chinolins nahelegt.



¹⁵ A. ALBERT⁶ rechnet sie daher zu den π -Elektronenüberschuß-Hetarenen.

¹⁶ E. J. COREY, *Pure Appl. Chem.* 14 (1967) 19.

¹⁷ D. SEEBACH, *Angew. Chem.* 81 (1969) 690; *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* 8 (1969) 639.

¹⁸ In der Musik: Übertragung von einer Tonart in die andere.

¹⁹ Stufenwechsel innerhalb von Reihen, wie sie in Tabelle 1 und 2 dargestellt sind.

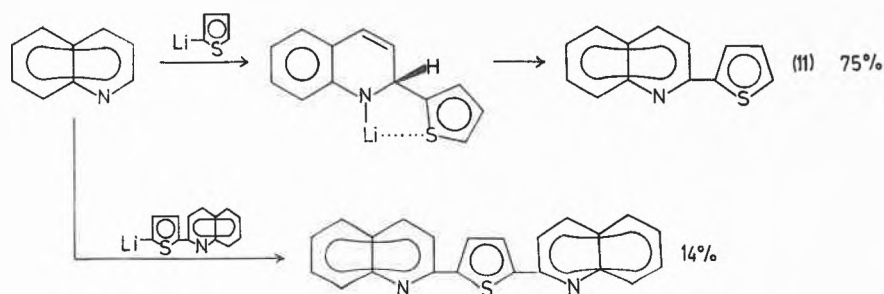
²⁰ H. WYNBERG, T. J. VAN BERGEN und R. M. KELLOGG, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 3175.

²¹ K. KAHMANN, H. SIGEL und H. ERLNMEYER, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 1754.

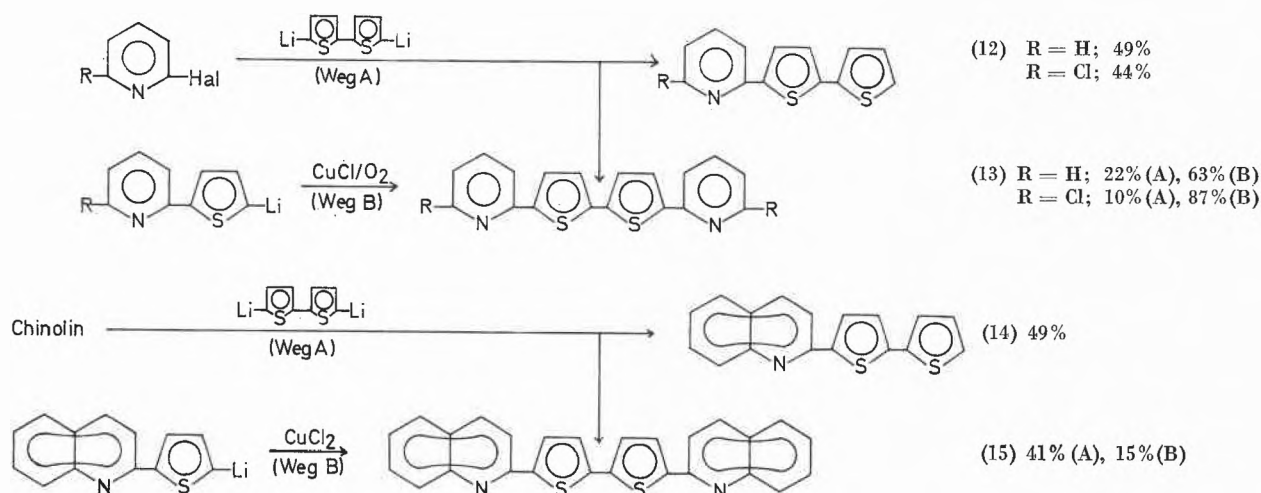
²² TH. KAUFFMANN und A. WOLTERMANN, unveröffentlichte Versuche 1971/72.

²³ E. WIENHÖFER, Diplomarbeit, Universität Münster, 1971.

²⁴ Die Reaktion zu (11) führte erstmals H. GILMAN und D. A. SHIRLEY, *J. Amer. Chem. Soc.* 71 (1949) 1870, durch (Äther, 20°C; 38% Ausbeute), wobei zur Rearomatisierung des Addukts mit Nitrobenzol oxidiert wurde. Die Oxidation ist nicht erforderlich, wenn bei der Umsetzung in Äther/*n*-Hexan (2:1) 2 Stunden auf 45°C erwärmt wird²³.



Analoge Synthesen mit 5,5'-Dilithio-2,2'-dithienyl führten zu den Tetraarenen (13) und (15); daneben fielen die Triarene (12) und (14) an^{11, 25}.



b) Lithiierung und oxidative Kupplung via Kupferorganyle

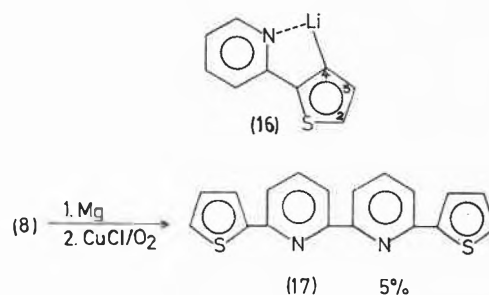
Die Bisaryle (6), (8) und (11) können mit *n*-Butyllithium in Äther oder THF glatt in der 2-Stellung des Thiophenkernes lithiiert werden, ohne daß das Pyridin- bzw. Chinolin-System angegriffen wird^{10, 11}. Dies ist verständlich, da die Acidität des Thiophens erhöht und die Elektrophilie des Pyridins bzw. Chinolins herabgesetzt wird.

Die Acidifizierung des Thiophens durch einen anhaftenden Pyridinkern ist bescheiden: Nach der Umsetzung von 1 mol *n*-Butyllithium in Äther (1 Stunde) bei etwa 10°C gleichzeitig mit je 1 mol (6) und Thiophen war (6) zu 70% und Thiophen zu 30% metalliert²⁶.

Die glatte Lithiierung der Bisaryle ermöglichte es, die Tetraarene (13) und (15) wie vorstehend formuliert (Weg B) auch durch oxidative Kupplung via Kupferorganyle darzustellen. Die Doppelsynthesen beweisen, daß die Bisaryle (6), (8) und (11) in der 2-Stellung des Thiophens und nicht etwa in der 4-Stellung lithiiert wurden. Die 4-Lithiierung mußte wegen der dabei möglichen Chelatstabilisierung gemäß (16) (« γ -Effekt»²⁷) in Betracht gezogen werden.

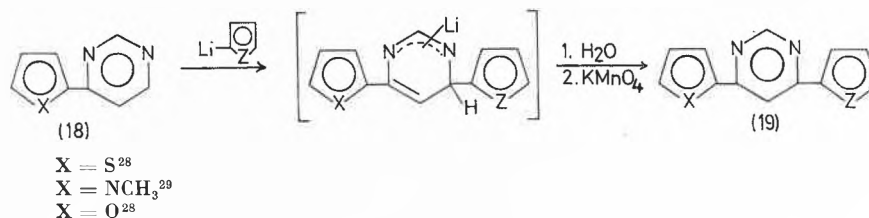
Ein Stellungsisomeres zu (13), R = H, das Tetraaren (17), wurde aus dem Bisaryl (8) durch aufeinanderfol-

gende Einwirkung von Magnesium, CuCl und Sauerstoff in geringer Ausbeute erhalten¹⁰.



2.212 Arenkombinationen mit Pyrimidin- und s-Triazin-Kernen

Systeme NuElNu aus nukleo- und elektrophilen Gruppen der 2[p/π]-Elektronenstufe haben in der organischen Chemie Bedeutung als Bausteine für Synthesen (HO-CO-OH, H₂N-CO-NH₂, H₂N-CS-NH₂, H₂N-C(NH)-NH₂) sowie als Bindeglieder zwischen Kohlenstoffketten (nieder- und hochmolekulare Urethane und Kohlensäureester). Aufgrund des Arenologieprinzips interessieren uns daher Systeme NuElNu der 6 π -Elektronenstufe.



Mit 2,6-Di(2'-thienyl)-pyridin konnte ein erster Vertreter dargestellt werden, aber trotz systematischer Versuche nur in geringer Ausbeute (vgl. 2.211a). Die elektrophile Aktivität des Pyridinkerns von 2-Chlor-6-(2'-thienyl)-pyridin – geschwächt durch internuklearen Elektronenausgleich – reicht offenbar für eine glatte Reaktion mit 2-Lithiothiophen nicht aus. Als Zentralkerne schienen daher stärker elektrophile Kerne geeigneter. Dies hat sich bestätigt.

Ausgehend von den Bisarylen (18), die aus *Pyrimidin* und 2-Lithiothiophen, -N-methylpyrrol und -furan in 46-, 35- bzw. 53prozentiger Ausbeute zugänglich sind^{28, 29}, konnte durch Einwirkung der nämlichen Lithiumverbindungen (in Äther bei -30°C) die blaßgelben Triarene (19) (siehe Tabelle 4) in zum Teil befriedigender Ausbeute gewonnen werden^{29, 30}.

Tabelle 4. Ausbeute an Triarenen (19)

X	Z	Ausbeute (%)	X	Z	Ausbeute (%)
S	S	35	NCH ₃	S	48
NCH ₃	NCH ₃	25	O	S	20
O	O	15	O	NCH ₃	12

Die Synthese der asymmetrischen Triarene führte zu den angegebenen Ausbeuten, wenn zuerst N-Methyl-

pyrrol [bei (19), X = NCH₃, Z = S] oder Furan [bei (19), X = O, Z = S sowie (19), X = O, Z = NCH₃] mit Pyrimidin zur Vorstufe (18) verbunden wurde. Bei umgekehrter Syntheseführung kam es jeweils zur vermehrten Bildung von Nebenprodukten, von denen die gelben Pentaarene (21) und (22) rein isoliert werden konnten. Die Struktur bedarf noch der Bestätigung durch eine unabhängige Synthese. Bei der Bildung der Pentaarene ist eine Zwischenstufe des Typs (20) (oder Dihydroderivat) anzunehmen.

Auch vom *s-Triazin*³¹ war die Kombination mit 2-Thiophenkernen weit besser zugänglich als die mit 2-Furankernen: Aus Cyanurchlorid wurde mit 2-Thienylmagnesiumbromid in hoher Ausbeute das früher auf ganz anderem Weg dargestellte³² Bisaryl (23) gewonnen und mit 2-Lithiothiophen bzw. -furan zu (24) und (25) um-

²⁵ H.-J. STREITBERGER, Diplomarbeit, Universität Münster, 1971.

²⁸ A. MITSCHKE, Dissertation, Universität Münster, voraussichtlich 1973.

²⁷ γ -Effekt: Vgl. z.B. R.L. VAULX, W.H. PUTERBAUGH und C.R. HAUSER, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 3514.

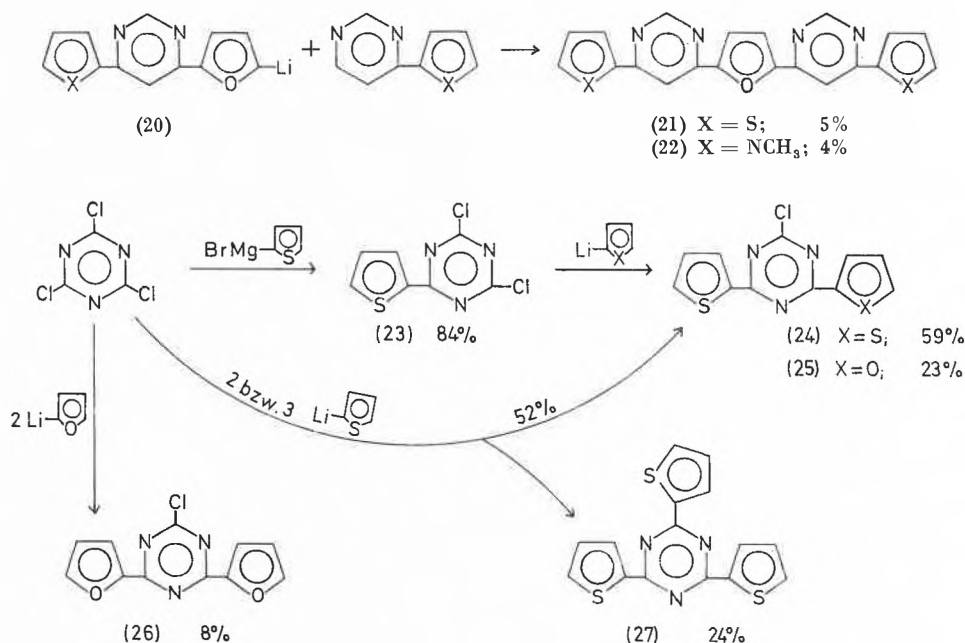
²⁸ H. BREDECK, R. GOMPPER und H. HERLINGER, *Chem. Ber.* 91 (1958) 2832.

²⁹ B. GREVING, Diplomarbeit, Universität Münster, voraussichtlich 1972.

³⁰ TH. KAUFFMANN und P. BANDI, unveröffentlichte Versuche 1971/72.

³¹ W. BRINKWERTH, Diplomarbeit, Universität Münster, 1972; Dissertation, Universität Münster, voraussichtlich 1974.

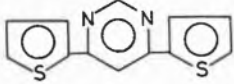
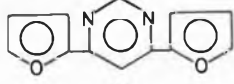
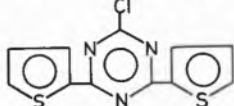
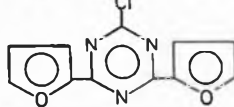
³² Durch Zyclisierung der Seitenketten eines Thiophen-Derivats: CIBA Ltd., Franz. Patent 1 387 435; *Chem. Abstr.* 62 (1965) 16 276 d.



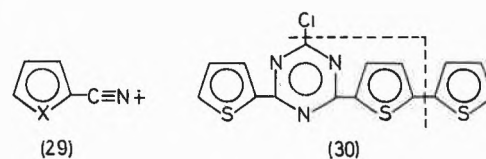
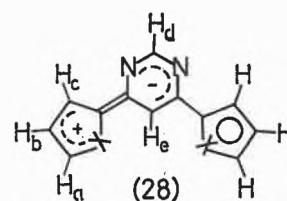
gesetzt. (24) war auch direkt aus Cyanurchlorid mit 2 mol 2-Lithiothiophen zugänglich; analog entstanden mit 2 mol 2-Lithiofuran (26) und mit 3 mol 2-Lithiothiophen das gelbe Tetraaren (27). – Jedes nukleophile Hetaren, das mit dem *s*-Triazin verbunden wird, vermindert die Elektrophilie des *s*-Triazins, so daß die Bedingungen für die weitere Substitution verschärft werden müssen³³.

Die ¹H-NMR-Spektren (Tabelle 5) der erhaltenen Triarene beweisen die zu erwartende Elektronenverarmung in den peripheren Kernen; in der elektronenanziehenden Wirkung entsprechen der Pyrimidin- und *s*-Triazin-Kern etwa einer Nitrogruppe am Thiophen und Furan³⁴. Die im Pyrimidin-Kern erwartete Elektronenanreicherung gemäß (28) äußert sich überraschenderweise nur in der zu höherem Feld verschobenen Resonanz von H_d. Die in umgekehrter Richtung verschobene Resonanz von H_e kann mit Van-der-Waals-Abstoßung oder einem von den peripheren Kernen ausgehenden Anisotropie-Effekt erklärt werden.

Tabelle 5. Auf die Stammkerne Thiophen, Furan, Pyrimidin bezogene chemische Verschiebung (ppm, CDCl₃, ~100 mg/ml, 20 °C; Protonen-Indizierung nach (28); positiver Wert = Verschiebung zu höherem Feld)

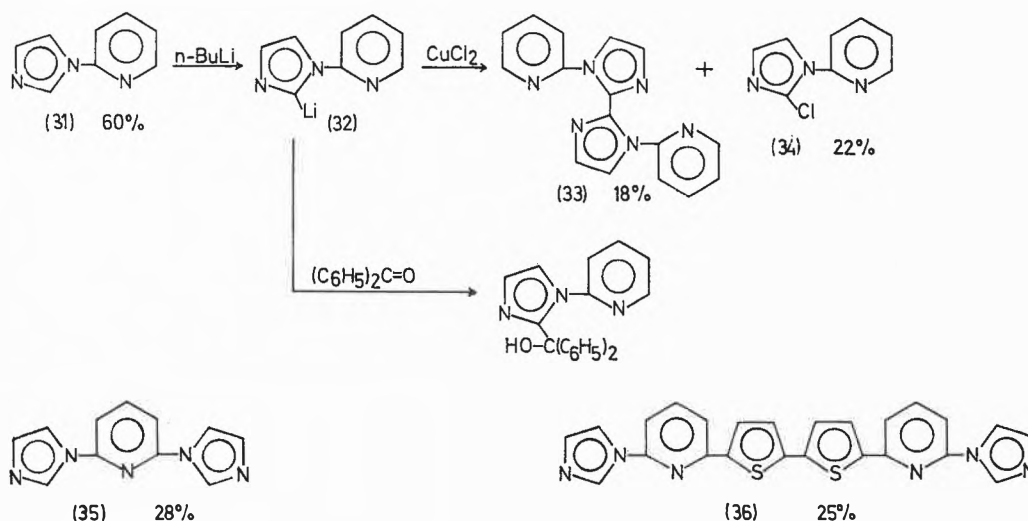
Triaren	Protonen a	b	c	d	e
	-0,53	-0,10	-0,43	+0,21	-0,44
	-0,36	-0,38	-1,09	+0,20	-0,55
	-0,59	-0,12	-1,17	-	-
	-0,25	-0,27	-1,30	-	-

In den Massenspektren (70 eV, 300 mA, Quelle 200 °C) der hier behandelten Oligoarene ist der M-1-Peak (sofern N-Methylpyrrol enthalten) oder Molekülpeak der Basispeak. Bei der Fragmentierung werden bevorzugt intranukleare Bindungen gespalten; Peaks, die auf den Bruch internuklearer Bindungen hindeuten, sind nur schwach oder fehlen ganz. Am häufigsten ist jeweils ein Fragment des Typs (29) (68–72% relativer Intensität bei den Triarenen mit *s*-Triazin als Zentralkern, 10–15% bei den Triarenen mit Pyrimidin als Zentralkern, 8 bis 10% bei den Pentaarenen). Interessanterweise wird bei (30), das aus (23) mit 5-Lithio-2,2'-dithienyl dargestellt wurde (22%)³¹, die Bindung zwischen den beiden nukleophilen Kernen offenbar wesentlich leichter gespalten als die beiden anderen internuklearen Bindungen, denn mit 65prozentiger relativer Intensität tritt ein Peak *m/e* = 297 auf, der auf die angegebene Fragmentierung (mit Protoneneinfang) hindeutet.



2.213 Arenkombinationen mit internuklearen CN-Bindungen

Von der Aminogruppe leiten sich zwei Reihen arenofunktioneller Gruppen ab (Tabelle 1). N-Methylpyrrol gehört zur β -Reihe (2 acide CH); Arenkombinationen mit dieser Gruppe wurden bereits erwähnt. Nichtsubstituiertes Imidazol ist dagegen wegen seiner NH-Gruppe der α -Reihe zuzurechnen. Mit 2-Chlor-, 2,6-Dichlorpyridin und (13), R = Cl reagierte es im Autoklaven bei 190 °C zu den Arenkombinationen (31), (35) und (36)³⁵.



Während (35) wegen seiner Schwerlöslichkeit noch nicht in befriedigendem Maße metalliert werden konnte, wurde (31) mit $n\text{-BuLi}$ in THF praktisch quantitativ zu (32) lithiiert. Die anschließende Umsetzung mit CuCl_2 führte zu dem farblosen Tetraaren (33) sowie zu (34). – Die Darstellung von Oligoarenen mit mehr als 4 Hetaren-Kernen über Li- und Cu-organische Verbindungen bereitet allgemein Schwierigkeiten. Es ist daher wertvoll, daß die Autoklaven-Reaktion mit Imidazol, wie die Darstellung von (36) aus (13), $\text{R} = \text{Cl}$, zeigt, auch zur Kettenverlängerung von Tetraarenen verwendet werden kann. – Umsetzungen, wie sie hier mit Imidazol beschrieben sind, gelangen zum Teil auch mit Pyrazol und 1,2,4-Triazol³⁵.

Unter den Systemen —ElNuH der $2[p/\pi]$ -Elektronenstufe [z. B. —CO—OH , —CO—NH_2 , —C(NH)—NH_2] zeichnet sich die Carboxylgruppe durch relativ hohe Acidität aus. Daß es bei analogen Systemen der 6π -Elektronenstufe ebenfalls deutliche Aciditätsunterschiede gibt, zeigt die bei 20°C in Äther nach wenigen Minuten praktisch quantitative Ummetallierung (16) $\rightarrow$ (32)³⁵.

Obgleich zu den hydrolyseempfindlichen Azoliden (37) und (38)³⁶ arenolog, sind die Arenkombinationen (31) und (35) gegen $2n\text{ NaOH}$ oder $2n\text{ HCl}$ bei 100°C praktisch stabil. Dies dürfte darauf zurückgehen, daß der Pyridinkern gegen nukleophile Angriffe weit resistenter ist als die Carbonylgruppe, denn die analoge Arenkombination (39) mit dem nukleophil leicht angreifbaren s -Triazinkern wird wie ein Azolid bereits bei etwa 0°C durch verdünnte NaOH oder bei 80°C durch Anilin an der internuklearen Bindung gespalten³⁷:

³³ Dies gilt auch für die Substitution mit Phenyllithium: vgl. A. H. COOK und D. G. JONES, *J. Chem. Soc. (London)* 1941, 278.

³⁴ Vgl. H. SUHR, *Anwendung der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie*, Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1965, S. 215, 218.

³⁵ TH. KAUFFMANN, J. LEGLER, H. FISCHER und E. LUDORFF, unveröffentlichte Versuche 1971/72.

³⁶ H. A. STAAB, *Angew. Chem.* 74 (1962) 407; *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* 1 (1962) 351.

³⁷ H. BREDERECK, F. EFFENBERGER und M. HAJEK, *Chem. Ber.* 98 (1965) 3178.

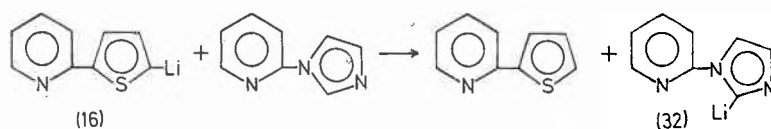
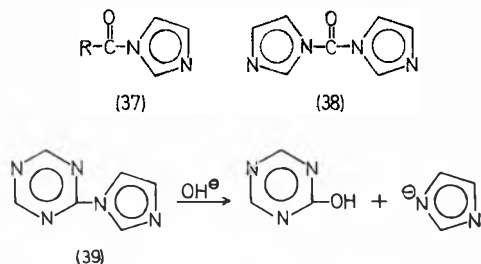


Tabelle 6. Verknüpfung von Alkylresten über arenofunktionelle Gruppen

Typ	(— = Alkyl)	über klassische funktionelle Gruppen	über arenofunktionelle Gruppen
I	—NuEl—	z. B. Ester 	z. B.
II	—ElNuEl—	Säureanhydrid 	
III	—ElNuNuEl—	Diacylperoxid 	
IV	—NuElNu—	Kohlensäureester/Urethan (X = O, NH)	 (X = S, O)
V	—NuNu—	Disulfid 	



Über das *s*-Triazin-Derivat (39) konnten Monosubstitutionsprodukte des *s*-Triazins dargestellt werden³⁷, die vorher nicht erhältlich waren. Hier und bei den Azoliden³⁶ zeigen sich Vorteile, die arenofunktionelle Gruppen gegenüber normalen funktionellen Gruppen bieten können.

2.3 Hetarylalkane und Protophane

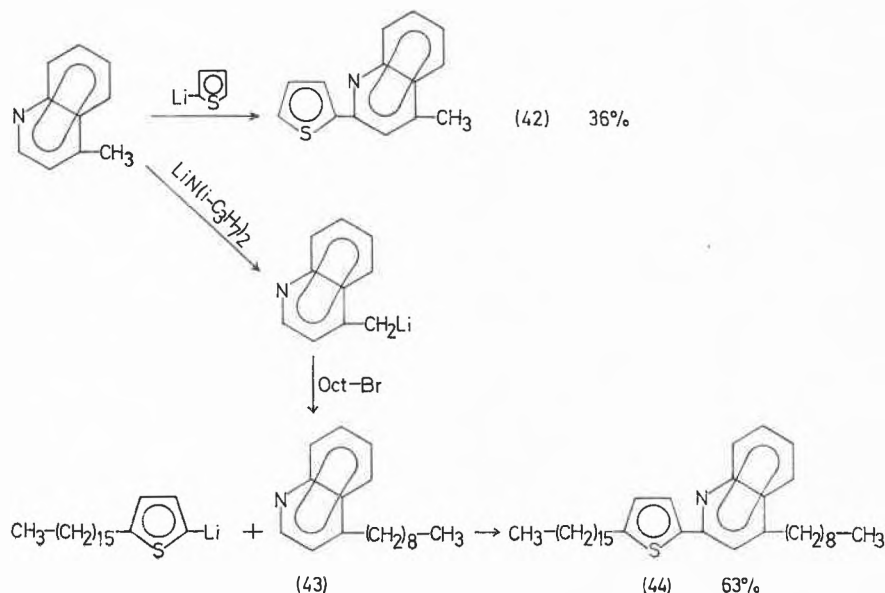
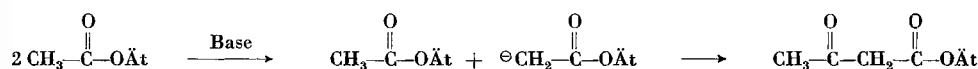
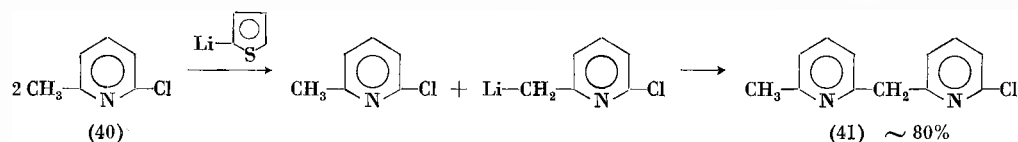
2.3.1 Reaktionen mit monoarenofunktionellen Verbindungen

Alkylreste werden häufig über funktionelle Gruppen verknüpft; wichtige Verknüpfungstypen zeigt die Tabelle 6. Aufgrund des Arenologieprinzips stellt sich die Frage, ob entsprechende Verknüpfungen auch über geeignete Hetarene (arenofunktionelle Gruppen) möglich sind.

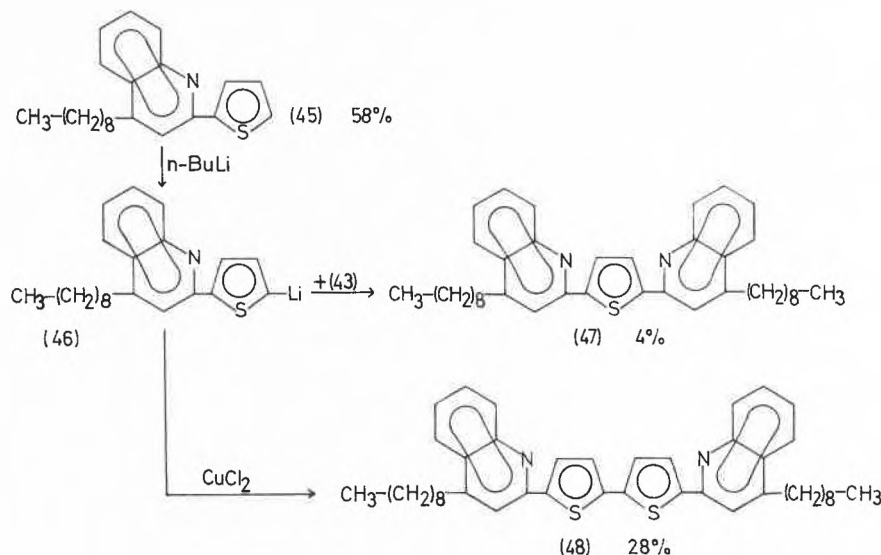
Typ -NuEl-: Die Verknüpfung von Alkylresten über klassische funktionelle Gruppen nach diesem Typ ge-

lingt besonders leicht. Bei arenofunktionellen Gruppen tritt dagegen eine Schwierigkeit auf: Die geringe Reaktivität der nukleophilen Hetarene gegenüber elektrophilen Hetarenen zwingt zur Aktivierung der ersteren durch Lithiierung und oft – zusätzlich – der letzteren durch Halogenierung. Da aber gerade bei den synthetisch gut zugänglichen elektrophilen Alkyl-hetarenen die Alkylreste in α -Stellung relativ acide sind, kommt es leicht zur Ummetallierung mit anschließender aromatischer Substitution, also zu einer «arenologen Claisenreaktion»,^{22,38} wie die Gegenüberstellung der Reaktion (40) $\rightarrow$ (41) mit der Acetessigester-Synthese unschwer erkennen läßt.

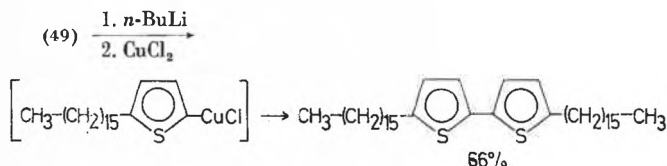
Geeignet für derartige Verknüpfungen erwies sich das bityclische 10π -Elektronensystem des Chinolins^{22,40} (relativ hoher Doppelbindungscharakter der CN-Bindung), das hinsichtlich der elektrophilen Aktivität einem 2π -Elektronensystem wie $>C=N-$ oder $>C=O$ ähnlicher ist als das 6π -Elektronensystem des Pyridins: Anders als (40) oder 2-Methylpyridin³⁹ reagiert 4-Methylchinolin mit 2-Lithiothiophen verhältnismäßig glatt zu (42) (in Ather/Hexan [4 : 1] bei 5°C). Es läßt sich außerdem (in THF bei -60°C) mit Li-diisopropylamid nahezu quantitativ an der Methylgruppe lithiieren und anschließend mit Alkylhalogeniden zu 4-Alkylchinolinen alkylieren. Diese konnten, wie das Beispiel (43) $\rightarrow$ (44) zeigt, mit lithiierten 2-Alkylthiophenen verknüpft werden²².



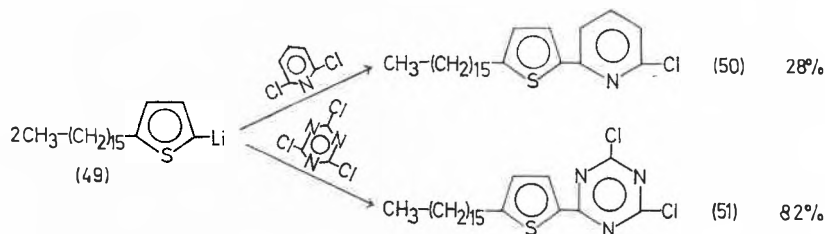
Typen $-ElNuEl-$ und $-ElNuNuEl-$: 4-Nonylchinolin (43) reagierte mit 2-Lithiothiophen zu (45), das zu (46) lithiiert werden konnte (nachgewiesen durch Addition an Benzophenon). Durch Umsetzung von (43) mit diesem Reagenz konnte in geringer Ausbeute die Verbindung (47) erhalten werden. Außerdem gelang die Kupplung von (46) mit $CuCl_2$ zu (48). Beide Verbindungen sind gelb²².



Typ $-NuElNu-$: Da an nukleophilen Hetarenen haftende Alkylreste in der α -Stellung nicht acide sind, brauchen die eingangs erwähnten Schwierigkeiten (Ummetallierung und Sekundärreaktion) hier nicht befürchtet zu werden. Eine solche Verknüpfung wurde durch Umsetzen von 2 mol des 5-Lithio-2-alkylthiophens (49) mit 2,6-Dichlorpyridin oder 2,4,6-Trichlor-s-triazin versucht. Anders als bei analogen Umsetzungen mit 2-Lithiothiophen (siehe 2.211 und 2.212), kam die Reaktion jeweils auf der Bisarylstufe (50) bzw. (51) zum Stillstand^{22, 31}. Die Weiterreaktion mit (49), die auch durch verschärfte Bedingungen noch nicht erzwungen werden konnte, ist offenbar durch die langen Alkylreste sterisch gehindert.



Die in diesem Abschnitt beschriebenen Verbindungen schmelzen durchweg scharf und meist in einem günstigen Bereich, sie sind in organischen Lösungsmitteln gut löslich und kristallisieren gut. Das Arbeiten mit solchen arenofunktionellen Verbindungen unterscheidet sich im Schwierigkeitsgrad nur wenig (Chromatographie statt Destillation) vom Arbeiten mit normalen funktionellen Verbindungen.



Typ $-NuNu-$: Von den Thiolen abgesehen spielen bei Verbindungen Alk-NuH (Nu = O, NH, S) oxidative Kupplungen wegen störender Neben- und Folgereaktionen eine geringe Rolle. Bei entsprechenden arenofunktionellen Verbindungen könnten solche Kupplungen wichtiger werden, da nukleophile Hetarene der oxi-

²² Erstmals beobachtet mit Lithiumdiisopropylamid als Base von H. FISCHER, Dissertation, Universität Münster, voraussichtlich 1972.

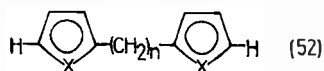
³¹ Wird durch 2-Lithiothiophen in Benzol/THF bei 20°C an der Methylgruppe metalliert: C. G. SCRETTAS, J. F. ESTHAM und C. W. KAMIENSKI, *Chimia* 24 (1970) 109.

⁴⁰ J. JACKISCH, Dissertation, Universität Münster, voraussichtlich 1972.

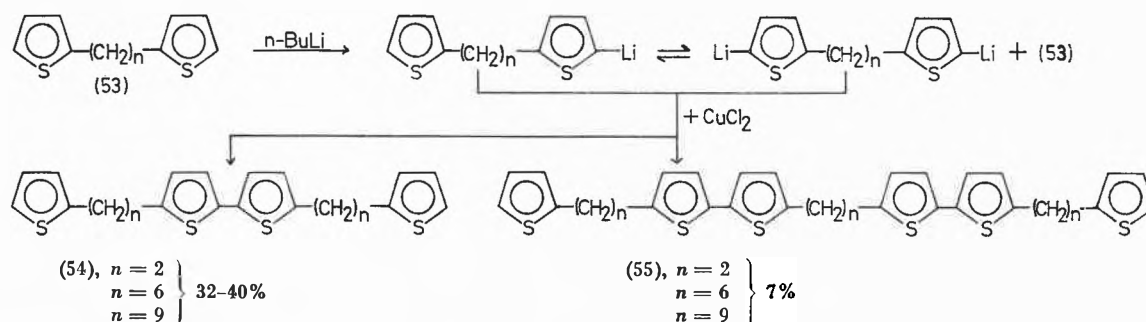
2.32 Reaktionen mit bisarenofunktionellen Verbindungen

a) Symmetrische

Verbindungen des Typs (52) verdienen Interesse, da sie zu so wichtigen Verbindungen wie Diolen, Dithiolen und Diaminen arenolog sind.



Wir haben uns zunächst mit den *Dithienylalkanen* (53) befaßt, von denen einige bereits beschrieben sind. Die oxidative Kupplung dieser Verbindungen *via* Kupferorganyle führte zu den tetra- und hexanuklearen Thio-phenoprotophanen (54) und (55)^{22,40}, da sich bei der Lithiierung jeweils nebeneinander die Mono- und Dilithiumverbindung bilden. Die Verhältnisse liegen also analog wie bei der unten beschriebenen Synthese von Pyridino-protophanen.

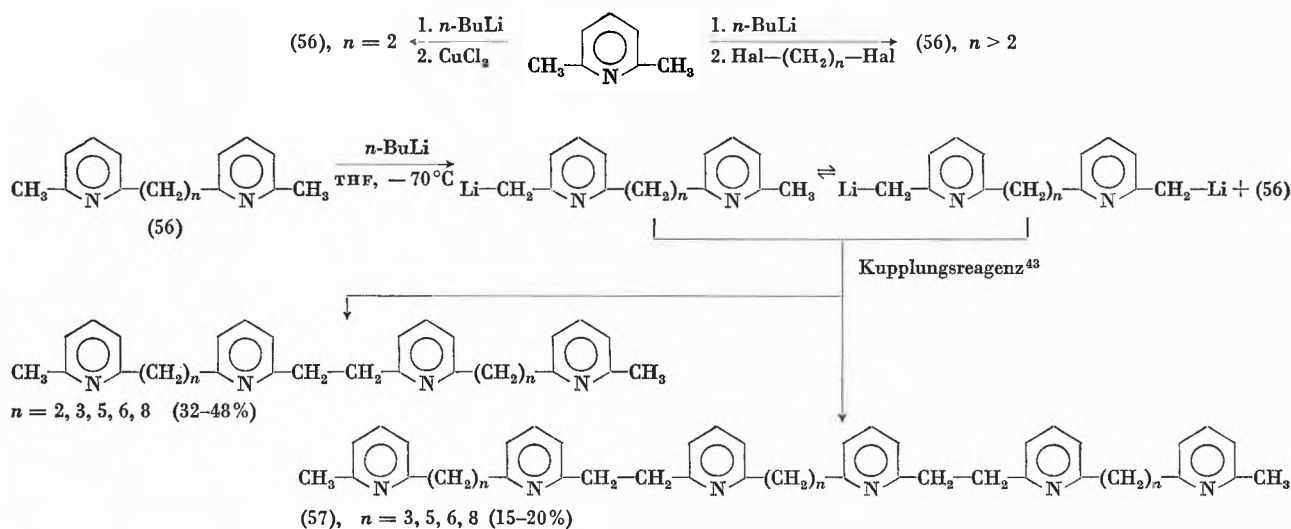


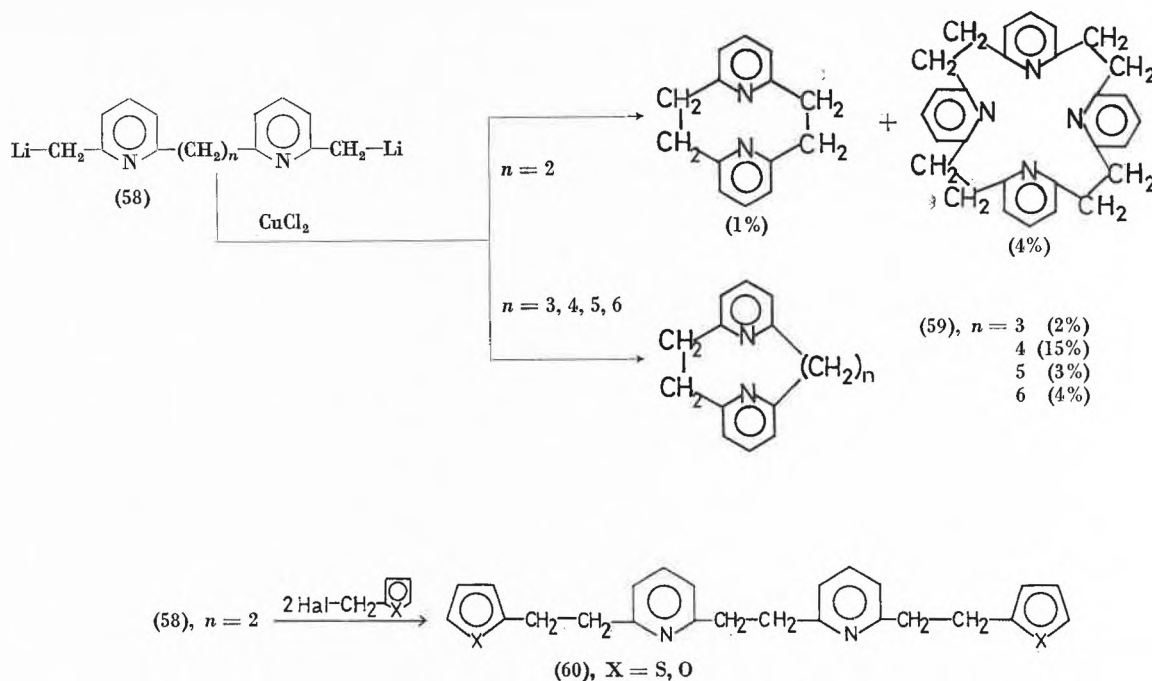
Entsprechend konnten auch *Dipyridylalkane* des Typs (56) oxidativ verknüpft werden. Diese Verbindungen sind auf nachstehenden Wegen aus 2,6-Dimethylpyridin zugänglich^{41,42}.

Die Kupplung zu linearen Protophanen war möglich, als festgestellt wurde, daß *n*-BuLi in THF bei -70°C diese Verbindungen, die Diketonen vergleichbar sind, selektiv an den Methylgruppen lithiiert^{41,42}. Die Selektivität ist am geringsten bei $n = 2$ (CH_3/CH_2 -Metallierung = 87/13) und erreicht bei $n = 6$ den Idealwert 100%. Vermutlich ist die Metallierung bei einem längeren Alkylsegment zwischen den Pyridinkernen stärker sterisch gehindert. Selbst die hexanuklearen Protophane (57) mit $n = 5, 6, 8$ (Fp. 110–111, 113 bzw. 129°C) schmelzen scharf und lassen sich leicht umkristallisieren. Dies zeigt, daß das relativ hohe Molekulargewicht der Heterarene nicht davon abhalten sollte, sie als funktionelle Gruppen zu verwenden. Durch Variation der Länge der Alkyl- und Alkylketten hat man es in der Hand, die Löslichkeit und die Schmelzpunkte der Protophane jeweils günstig zu gestalten.

Die Tieftemperatur-Lithiierung mit 2 mol *n*-BuLi von (56), $n = 2$, führte überwiegend zu (58), $n = 2$. Durch Umsetzung mit CuCl_2 – 1,2-Dibromäthan ist hier als

Reagenz weniger geeignet – konnten daraus auch bei Anwendung des Verdünnungsprinzips nur in ganz geringer Menge Phane erhalten werden. Deutlich besser zugänglich war das Phan (59), $n = 4$ ⁴⁴.

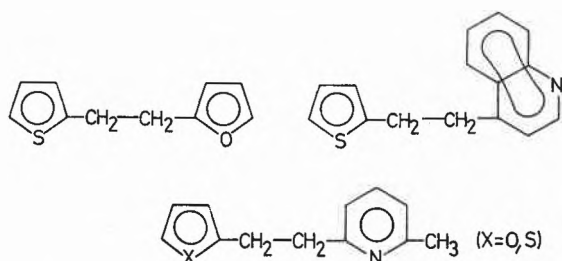




Die Dilithiumverbindung (58), $n = 2$, konnte auch zur Synthese tetranuklearer Protophane (60) ausgenutzt werden, die nebeneinander nukleo- und elektrophile Hetarene enthalten^{45, 46}.

b) Asymmetrische

Weniger als symmetrische bisarenofunktionelle Verbindungen sind asymmetrische bearbeitet. Erste Untersuchungen mit den nachstehenden Verbindungen^{40, 45, 46, 47} zeigten bereits einen interessanten Nachbargruppen-effekt⁴⁶ und daß es sinnvoll und nötig ist, für Synthesen mit solchen Bauelementen Schutzgruppen zu entwickeln,



mit denen arenofunktionelle Gruppen analog den klassischen funktionellen Gruppen reversibel blockiert werden können.

Die diesem Aufsatz zugrunde liegende Arbeit wurde unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie vom Fonds der Chemischen Industrie. Für diese wertvolle Hilfe dankt der Autor herzlich.

⁴¹ TH. KAUFFMANN, G. BEISSNER, W. SAHM und A. WOLTERMANN, *Angew. Chem.* 82 (1970) 815; *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* 9 (1970) 808.

⁴² TH. KAUFFMANN, G. BEISSNER und R. MAIBAUM, *Angew. Chem.* 83 (1971) 795; *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* 10 (1971) 740.

⁴³ Anders als bei der Kupplung von (53) ist in diesen Fällen statt CuCl_2 oder CuCl/O_2 auch 1,2-Dibromäthan als Kupplungsreagenz anwendbar. Die angegebenen Ausbeuten wurden mit diesem Reagenz erzielt.

⁴⁴ G. BEISSNER, Dissertation, Universität Münster, 1971, sowie Versuche 1972.

⁴⁵ H. MERTEN, Diplomarbeit, Universität Münster, 1971.

⁴⁶ U. PRAGER, Diplomarbeit, Universität Münster, 1972.

⁴⁷ H.-G. LEONHARDT, Dissertation, Universität Münster, voraussichtlich 1973.

Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen. Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen)

Die Stereochemie von Acethydraziden*

Summary

Using the dipole moments of the acethydrazides I, II and III the stereochemistry at the C-N-bond has been determined. The results in benzene solution are conclusive for the anti-periplanar conformation A.

In einer früheren Arbeit¹ wurden die NMR-Spektren der Acethydrazide I, II und III diskutiert. Auf Grund der Aufspaltung der N-H- und CH₃-Signale liegen I, II und III in einem Gleichgewicht von zwei Konformeren A und B vor; die Lage des Gleichgewichtes ist vom Lösungsmittel abhängig, und aus der Änderung der Populationen mit der Temperatur ließ sich die freie Aktivierungsenthalpie zu etwa 18 kcal/Mol abschätzen. Die NMR-Spektren erlaubten keine Zuordnung zu einer der Strukturformeln A oder B². Zur Lösung dieser Aufgabe, die von Interesse im Zusammenhang mit der Konformation der N-Alkyl-amide (C und D)^{3,4} ist, wurden die Dipolmomente der Hydrazide gemessen. Die in benzolischer Lösung gefundenen Werte sowie die berechneten Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

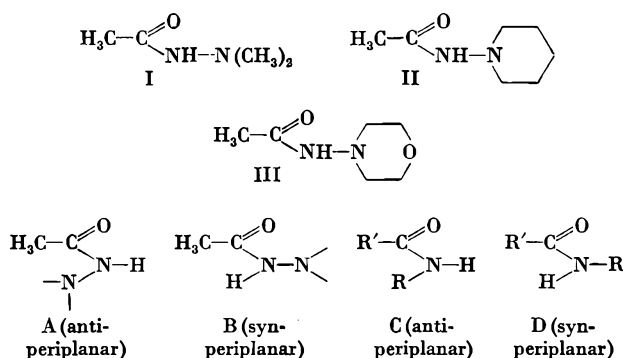


Tabelle 1. Polarisationen (∞P_2), Molekularrefractionen (R_D) und Dipolmomente (μ) (in benzolischer Lösung) von I, II und III

Tem- pe- ratur	R_D^{20} cm ³	∞P_2 cm ³	$\mu(5\%)$ D	$\mu(15\%)$ D	μ berechnet in D	μ berechnet in D	μ berechnet in D	μ berechnet in D
					ap(A)	sp(B)	93% ap	93% sp
I	27,92 ^b	212,1	2,98	2,96				
	27,92	226,4	3,10	3,08	3,12	4,23	3,21	4,16
	27,92	251,5	3,30	3,28				
II	39,7 ^c	290,0	3,48	3,45	3,20	4,21	3,28	4,15
III	36,8 ^c	187,7	2,70	2,67	2,43	4,50	2,63	4,39

a) Berechnet mit der Korrektur von 5% bzw. 15% des R_D -Wertes für die Atompolarisation.

b) Experimentell gefunden: $n_D^{20} = 1,4499$; $d_4^{20} = 0,9830$.

c) Berechnet aus dem Wert für I und den von VOGEL⁵ angegebenen Inkrementen.

Die Dipolmomente wurden durch graphische Vektoraddition mit folgenden Inkrementen berechnet: H-C 0,3 D; C-O 0,74 D; C=O 2,5 D; C-N 0,45 D; N-H 1,31 D. Als Valenzwinkel am Carbonyl-C-Atom und am Amid-N-Atom wurde 120° eingesetzt. Für das zweite N-Atom wurde pyramidale Konfiguration mit 109° als Valenzwinkel und freier Drehbarkeit um die N-N-Bindung angenommen. Für den Piperidin- und Morpholin-Ring wurde die Sesselkonformation mit einem 1:1-Gemisch der äquatorialen und axialen Substitution am Ring-N-Atom⁶ berücksichtigt. Diese konformative Lage des Substituenten beeinflusst das resultierende Dipolmoment unwesentlich. Von größerer Bedeutung ist das mesomere Moment, welches der polaren Grenzform der Hydrazide mit C=N-Bindung gerecht werden soll. Dieses mesomere Moment wurde aus zwei Komponenten zu je 0,45 D ausgedrückt, wobei der eine Teil dem Moment der C=O-Gruppe zugezählt wurde; der zweite Teil kompensiert das Moment der C-N-Bindung. Das Resultat entspricht einem von N zu O gerichteten Moment von 0,8 D. Basierend auf etwas verschiedenen Bindungsmomenten, berechneten LUMBROSO und Mitarbeiter⁷ für die analoge Größe 0,73 D. Die Einsetzung dieser Korrektur ist notwendig, da ohne diese die berechneten Werte mit den experimentell gefundenen Momenten einfacher Modellverbindungen, wie Acetamid und Dimethylacetamid⁸, nicht in Einklang stehen würden.

Die Dipolmomentmessungen wurden in benzolischer Lösung ausgeführt. Aus den NMR-Spektren war bekannt **, daß in diesem Lösungsmittel die beiden Konfor-

* Eingegangen am 29. August 1972.

** Das Verhältnis der Konformeren A und B in benzolischer Lösung war in der ersten Mitteilung¹ nicht angeführt. Es wurde in der Zwischenzeit bestimmt; dabei wurden bei 36° die folgenden Verhältniszahlen gefunden:

Hexadeuterobenzol: A : B = 93 : 7

Octadeuterodioxan: A : B = 77 : 23

¹ H.P. HÄRTER, M. NEUENSCHWANDER und O. SCHINDLER, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 649.

² Zur Nomenklatur anti-periplanar und syn-periplanar vgl. W. KLYNE und V. PRELOC, *Experientia* 16 (1960) 521.

³ W. W. BATES und M. E. HOBBS, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 2151; R. B. COREY und L. PAULING, *Proc. Royal Soc. London B* 141 (1953) 10; A. KOTERA, S. SHIBATA und K. SONE, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 6183; Y. KOYAMA, T. SHIMANOUCHI und Y. IITAKA, *Acta Crystallogr.* 27 B (1971) 940.

⁴ C. N. R. RAO, K. G. RAO, A. GOEL und D. BALASUBRAMANIAN, *J. Chem. Soc. A* 1971, 3077.

⁵ A. I. VOGEL, *J. Chem. Soc.* 1948, 1833.

⁶ M. ARONEY und R. J. W. LE FÈVRE, *J. Chem. Soc.* 1960, 2161.

⁷ H. LUMBROSO, C. PIGENET und P. REYNAUD, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* 264 C (1967) 732.

⁸ A. L. MCCLELLAN, *Tables of Experimental Dipole Moments*, Freeman, San Francisco/London 1963.

meren im Verhältnis 93 : 7 vorliegen. In Tabelle 1 sind die berechneten Werte der Dipolmomente für die beiden Gemische angegeben. Aus dem Vergleich der Zahlenwerte läßt sich ersehen, daß in diesem Lösungsmittel die *anti-periplanare Konformation A* überwiegend ist. Neben der Übereinstimmung der erwähnten Zahlenwerte in Tabelle 1 spricht die analoge Reihenfolge $II > I > III$, sowohl in den berechneten wie in den gefundenen Werten, für die Richtigkeit der zur Berechnung eingesetzten Parameter*.

Diese Ableitung der Stereochemie wird durch zwei weitere unabhängige Beobachtungen gestützt. Die erste betrifft die Temperaturabhängigkeit des Dipolmomentes, welche an I untersucht wurde. Mit steigender Temperatur nimmt das Moment zu (vgl. Tabelle 1) entsprechend einer Vergrößerung des Anteiles der syn-periplanaren Konformation mit größerer Polarität. Dies spricht dafür, daß bei 20° die Form A überwiegend ist. Die zweite Beobachtung bezieht sich auf die im NMR-Spektrum festgestellte Verschiebung des Gleichgewichtes der beiden Formen mit Änderung des Lösungsmittels. Der Anteil des Konformeren mit größerer Polarität (B) wird dabei in Lösungsmitteln höherer Polarität zu-

* Die Sicherheit in der Aussage hängt von der Differenz der berechneten Größen (μ_A und μ_B), von der Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen Wert (μ_{exp}) und dem Standardfehler (σ) der Berechnung ab. Die Wahrscheinlichkeit (P), daß I, II und III tatsächlich die zugeordneten Strukturen besitzen, läßt sich nach⁹ ausdrücken durch:

$$P = \{1 + \exp[(\mu_A + \mu_B - 2\mu_{exp})(\mu_A - \mu_B) / 2\sigma^2]\}^{-1}$$

Mit der Schätzung $\sigma = 0,40$ resultieren für die anti-periplanare Konformation von I, II und III die Wahrscheinlichkeiten P 0,973, 0,81 und 0,9999. Wenn man annimmt, daß die drei Derivate dieselbe Konformation haben müssen, so steigt die Wahrscheinlichkeit nach Gleichung (41)⁹ auf den erstaunlichen Wert von 0,9999991.

nehmen. In unpolaren Lösungsmitteln überwiegt somit die weniger polare Form A.

Wenn die Ableitung der Konformation A in benzolischer Lösung richtig ist, so steht dies im Gegensatz zur Stereochemie der sekundären Amide, die überwiegend in der syn-periplanaren Konformation D vorliegen^{3,4}. Die Ursachen der Präferenz der Form D über die anti-periplanare Konformation C sind noch wenig geklärt. Sterische Effekte können das Gleichgewicht zugunsten von C verschieben⁴, z. B. in den Formamiden, in welchen sich offenbar die kleinere sterische Wechselwirkung mit dem Formyl-Wasserstoff-Atom gegenüber dem Sauerstoffatom geltend macht. Auch Phenylacetamide nehmen regelwidrig die anti-periplanare Konformation ein, wobei eine Deutung bisher nicht möglich war. In Analogie zu den hier untersuchten Hydraziden nimmt bei den erwähnten Amiden die syn-periplanare Konformation in Lösungsmitteln größerer Polarität zu⁴.

Die Dipolmomentmessungen wurden nach früher beschriebener Methode¹⁰ durchgeführt.

Wir danken Herrn I. CIBULKA und Frau M. KUTHANOVÁ für die Messungen der Dielektrizitätskonstanten und Dichten, die unter der Leitung von Herrn Dr. V. JEHLÍČKA am Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie, Prag, ausgeführt wurden.

O. EXNER, H. P. HÄRTER, U. STAUSS und O. SCHINDLER

J. Heyrovský-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag, und Forschungsinstitut Wander AG, Bern

⁹ O. EXNER, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 35 (1970) 187, und zwar Gleichung 39.

¹⁰ O. EXNER und V. JEHLÍČKA, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 30 (1965) 639; O. EXNER, *ibid.* 30 (1965) 652.

Vortragsreferate

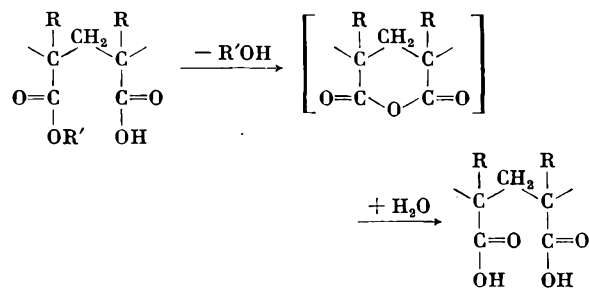
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Antrittsvorlesung vom 28. Juni 1972

PD Dr. GIAN PAOLO LORENZI (Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH Zürich), *Beziehungen zwischen Taktizität und chemischen Eigenschaften in Vinyl- und Vinylidenpolymeren*

Die Taktizität, d. h. die stereochemische Struktur der Hauptkette, kann die Reaktivität von Vinyl- und Vinylidenpolymeren mit funktionellen Gruppen in den Seitenketten stark beeinflussen. Dieser Einfluß wurde bei zahlreichen sogenannten interfunktionellen Reaktionen festgestellt, welche durch eine intramolekulare Wechselwirkung zwischen benachbarten Gruppen zustande kommen. Reaktionen dieser Art findet man z. B.:

- a) Bei der Hydrolyse von Polyacryl- und Polymethacrylestern, wenn die Reaktion durch eine Wechselwirkung zwischen Estergruppen und Nachbargruppen unter Bildung eines intermediären zyklischen Anhydrids vor sich geht;

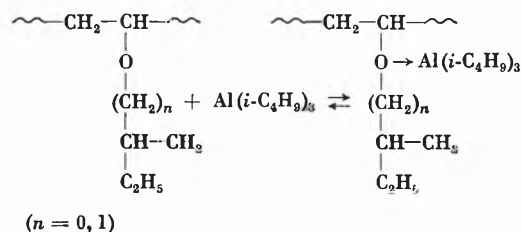


- b) bei der Zyklisierung von Polyacrylsäure zu Polyacrylsäureanhydrid;
c) bei der Acetalysierung von Polyvinylalkohol.

In allen drei Fällen reagieren die isotaktischen Polymeren am schnellsten, und die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt bei Zu-

nahme des syndiotaktischen Gehaltes ab. Die beobachtete Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Taktizität ist auf die unterschiedliche Stabilität der verschiedenen als Intermediäre (Fall a) oder als Endprodukte (Fall b und c) entstehenden hexaatomaren zyklischen Strukturen zurückgeführt worden. Es wurde zwar angenommen, daß die betreffenden *cis*- (isotaktischen) sechsgliedrigen Ringe, verglichen mit den *trans*- (syndiotaktischen) Ringen, thermodynamisch stabiler sind und deshalb leichter gebildet werden.

Nicht-interfunktionelle Reaktionen, deren Verlauf von der Taktizität beeinflusst wird, sind weniger bekannt. Ein Beispiel dafür ist in der Reaktion zwischen Poly-1-methylpropyl-vinyläther ($n = 0$) oder Poly-2-methylbutyl-vinyläther ($n = 1$) und $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ zu finden.



Infolge der zahlreichen Sauerstoffatome in den Seitenketten wirken diese Polyvinyläther als mehrwertige Elektronen-Donatoren, indem sie Donator-Akzeptor-Komplexe mit Triisobutylaluminium bilden. Diese zwei Polymeren reagieren eher unvollständig mit Triisobutylaluminium; tatsächlich sind in *p*-Xylol-Lösung bei 14°C weniger als 40% der Monomereinheiten komplexiert, wenn Monomereinheiten und Moleküle von Triisobutylaluminium in gleicher Zahl vorliegen. Die Lage des Gleichgewichtes hängt von der stereochemischen Struktur der Hauptkette ab und tendiert bei zunehmendem isotaktischem Gehalt zu höheren Komplexbildungsgraden. Das bedeutet, daß die zu isotaktischen Sequenzen gehörenden Sauerstoffatome eine höhere Koordinationsfähigkeit besitzen. Es ist wahrscheinlich, daß konformelle, von der stereochemischen Struktur der Hauptkette abhängige Faktoren den Zugang der Sauerstoffatome zum Triisobutylaluminium kontrollieren und die beobachtete unterschiedliche Stärke der Koordinationsbindungen bestimmen.

Die vorhandenen Beispiele beweisen, daß die Taktizität einen grundlegenden Faktor für die chemischen Eigenschaften von polymeren Vinyl- und Vinylidenderivaten darstellt. Ein weiteres Studium der Beziehungen zwischen Taktizität und Reaktivität von Vinyl- und Vinylidenpolymeren könnte den Weg zu neuen Möglichkeiten für die Anwendungsgebiete synthetischer Hochpolymeren weisen.

Autoreferat

Laborgeräte aus PTFE «GAFLON»

dem modernen, hochresistenten Werkstoff

Becher
Tiegel
Magnetrührstäbchen

Flaschen
Schalen

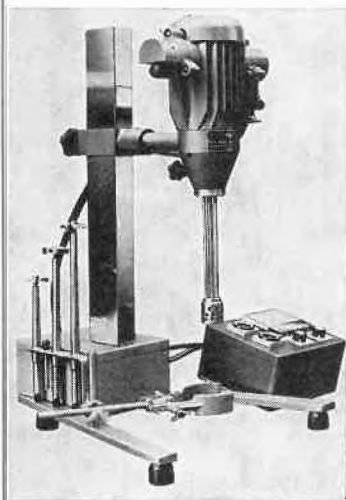
prompt ab Lager Zürich



DR. BENDER & DR. HOBEIN AG
8042 Zürich, Tel. 01 26 17 77



ROTH Labor-Schnellmischer



Der ROTH Labor-Schnellmischer Modell LM-07/EEX ist ein sehr robust gebautes Mehrzweckgerät zum Rühren, Mischen, fein Zerkleinern, Dispergieren und Emulgieren. Sein Einsatzbereich reicht von 0,3 bis ca. 25 Liter.

Der elektronisch stufenlos regelbare Drehzahlbereich von 100 bis ca. 10 000 UpM – bei konstantem Drehmoment – garantiert eine intensive und schnelle Durchmischung auch hochviskoser Medien. Auf Wunsch mit exakter Drehzahl-Anzeige! Auf Vollskala.

Der in Kompaktbauweise gefertigte Universalmotor für 220 Volt Wechselstrom-

spannung ist mit EIN/AUS- und Thermoschutzschalter ausgerüstet. Der Motor – Leistung 400 oder 640 Watt – und der elektronische Regler sind voll EX-geschützt.

Als Zusatzgerät – zum Homogenisieren sowie für Schlag-, Scher- und Pralleffekte bis in den kolloidalen Bereich – kann der LM-07/EEX auch mit der hochwirksamen RASANT-Turbine (Stator/Rotor) kombiniert werden. Der Umbau dauert nur Sekunden! Die Turbine hat keine Lager oder Dichtungen im tauchenden Teil. Das Bausystem ist vollständig offen, deshalb gibt es keine Reinigungs- oder Sterilisierungsschwierigkeiten.

ROTH P. F. Roth + Co. 8051 Zürich

Ingenieurbüro für Verfahrenstechnik

Winterthurerstraße 457

Telefon 01 40 01 01

Praxis Technik Industrie

Die NUCLEX 1966, erstmals als Messe für das Gebiet der friedlichen Nutzung der Kernenergie durchgeführt, erfuhr 1969 eine bedeutende Erweiterung und wird dieses Jahr in ihrer dritten Wiederholung weit über die Grenzen unseres Landes größte Beachtung finden. Vornehmlich die technologischen Fortschritte im Einsatz des

provozierten Kernzerfalls

zur Gewinnung technisch verwendbarer Energieformen seit der letzten NUCLEX sind nicht leicht übersehbar. Im Vordergrund der Fachmesse wie der Fachtagungen steht denn auch die Veranschaulichung dieser Probleme, die wie beispielsweise bei der Brennstoffbeschaffung, auch der Chemie große Aufgaben stellen. Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß auch die zweite bedeutende Sparte des Gebietes, die Gewinnung künstlicher Isotopen und namentlich die Auswertung ihrer Strahlungen, ein bedeutendes Forschungsgebiet mit technisch und praktisch auswertbaren Resultaten darstellt. Entsprechend der Zielsetzung einer chemischen Fachpublikation sind wir unseren Autoren dankbar, daß wir neben Energie- und Brennstofffragen auch aus dem Gebiet der Strahlungen berichten können.

Die Novemberausgabe der *Chimia* wird im Rahmen der *Petrochemie* auch über Fragen der Proteingewinnung orientieren.



16. bis 21. Oktober 1972
in den Hallen der
Schweizer Mustermesse
Basel



Dr. Hermann Hauswirth

Internationale Fachmesse und Fachtagungen für die kerntechnische Industrie

Foire Internationale et Journées d'Information des Industries Nucléaires

International Nuclear Industries Fair and Technical Meetings

Energieversorgung ohne Alternative

Die dritte internationale Fachmesse für die kerntechnische Industrie, wie ihre beiden Vorgängerinnen der Jahre 1966 und 1969 mit Fachtagungen verbunden – über die im nächsten Abschnitt berichtet wird –, weist eine Beteiligung von 322 Ausstellern aus 21 Ländern und eine Standfläche von 11 520 m² auf. Ausstellerzahl und Standfläche haben sich gegenüber 1969 noch erhöht. Die NUCLEX 72 wird zum drittenmal ihrem Ruf als bedeutendste Weltmesse auf dem Gebiet der industriellen Nukleartechnik gerecht werden. Die Fachmesse vereinigt in dieser Vollständigkeit noch nie an einem Ort zur gleichen Zeit dargebotenes Angebot dieses an Bedeutung ständig wachsenden Fachgebietes.

Beide, Fachmesse und Fachtagungen, stehen, wie in der Einladung festgestellt, unter dem Motto:

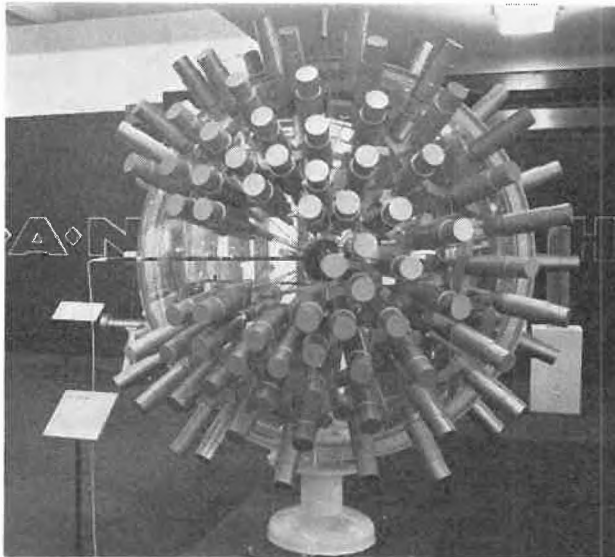
«Betriebserfahrungen und Produktverbesserung».

In einem Zeitpunkt, der in eindrucklicher Weise das Auseinanderklaffen von Energieerzeugung und Energieverbrauch auf der ganzen Welt als Gewißheit erkennen läßt, kommt der NUCLEX 72 besondere Aktualität zu. Die besten Kenner der Materie – ich verweise nur auf Prof. Dr. Glenn T. Seaborg, Nobelpreisträger und ehemaligen Präsidenten

der US-Atomenergiekommission – kommen denn auch zum Schluß, daß in den nächsten Jahrzehnten der wachsende Energiebedarf zu einem wesentlichen Teil nur mit in Kernspaltreaktoren erzeugter Energie gedeckt werden kann. Bis zum Jahre 2000 rechnet Seaborg damit, daß die Kernenergie die Hälfte des Energiebedarfs der USA wird decken müssen*.

Es ist deshalb eine einzigartige Gelegenheit, daß an der NUCLEX 72 Tausenden von Fachleuten der kerntechnischen Produktionsindustrien, der Planungs- und Generalunternehmungen, der Nuklearforschung sowie der Elektrizitätswirtschaft und der Nuklearanlagen einsetzenden Industriezweige der heutigen Stand, die seit 1969 erzielten Verbesserungen und die erreichten Neuerungen in der Produktion in umfassender Weise gezeigt werden können. Dabei ergibt sich überdies die Möglichkeit zu intensivem Erfahrungsaustausch.

* Vgl. die Ausführungen von Prof. Dr. W. Winkler an der Generalversammlung der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie vom 22. August 1972 in Bern und Artikel Dr. A. Meichle, Kernkraftwerke, die Lösung unserer Energieprobleme, Seite 529 dieses Heftes.



Igel-Spektrometer mit 100 Detektoren zur Simultanmessung von Neutronen-Einkristall-Interferenzen
(Foto Dierks, Basel)

Daß dem Problem der Sicherheit der Anlagen durch stets neue technische Errungenschaften ganz besondere Aufmerksamkeit geschenkt wird, wird der Besuch der NUCLEX 72 jedem Fachmann konkret vor Augen führen, und zwar nicht nur in einzelnen Erzeugnissen, sondern ganz allgemein. Dieser Trend der Produktverbesserung, d. h. ihrer Vervollkommnung mit dem Schwerpunkt erhöhter

Sicherheit, geht bis zu den einzelnen Bestandteilen, da auch hier die alte Wahrheit sich bestätigt, daß eine Kette nur so stark ist wie ihr schwächstes Glied.

Dasselbe gilt für die vielgestaltigen Umweltprobleme. Es besteht heute wohl kein Zweifel mehr, daß die Kernenergie die sauberste Energieform ist. Deshalb ist die Nuklearenergie mit stets weiter getriebener Vervollkommnung ihrer Technik dazu berufen, ihren Beitrag zur Lösung wichtiger Umweltprobleme zu leisten. Sie ist auch gewillt und in der Lage, dies zu tun. Nur die Technik selbst, die in der Vergangenheit auf vielen Gebieten leider das Ihre zur Umweltverschmutzung beigetragen hat, kann diese Verschmutzung wieder beseitigen. In diesem Sinne kann nur die Nukleartechnik auf ihrem Sektor Beeinträchtigungen der Umwelt verhüten.

Für die Nuklearindustrie ist dies ein unabdingbares Erfordernis, weil es – wenn wir vor den Tatsachen den Kopf nicht in den Sand stecken – zur Deckung des ständig steigenden Energiebedarfes neben der Nuklearenergie in Zukunft keine Alternativlösung gibt.

Das umfassende Angebot der NUCLEX 72 als einer streng industriell-technischen Manifestation wird noch mehr als das Angebot ihrer Vorgängerinnen einen wesentlichen Beitrag zur Lösung des Energieproblems auf längere Sicht unter Gewährleistung von Sicherheit und maximaler Schonung der Umwelt leisten.

Gerne möchte ich deshalb der Hoffnung Ausdruck geben, daß auch aus Kreisen der chemischen Industrie Fachleute in großer Zahl die NUCLEX 72 – Fachmesse und Fachtagungen – mit Gewinn besuchen werden.

Dr. Hermann Hauswirth
Präsident des Organisationskomitees der NUCLEX 72



Dr. P. Graf

Fachtagungen NUCLEX 1972

Die Fachtagungen der NUCLEX 72 stehen ganz im Zeichen der in den vergangenen drei Jahren im Bau und Betrieb kommerzieller Kernkraftwerke gemachten Erfahrungen, der aus der Weiterentwicklung der Systeme, Komponenten und Kernbrennstoffelemente der erprobten Reaktortypen gewonnenen Ergebnisse und der im Rahmen der Forschungs- und Entwicklungsarbeiten mit fortschrittlichen Reaktorkonzepten gewonnenen Erkenntnisse sowie der daraus für die nächste Zukunft auf dem Gebiet der Kernenergie resultierenden Folgerungen und absehbaren Lösungen.

Der Bau und Betrieb von Kernkraftwerken hat mit stetig zunehmenden Leistungseinheiten in den letzten Jahren in weiten Gebieten der Welt die Wirtschaftlichkeit der Kernenergie zur Elektrizitätserzeugung im Vergleich mit den konventionellen Energieträgern Wasserkraft und fossile Brennstoffe bewiesen. Aber nicht nur in den hochindustrialisierten Ländern, sondern auch in Entwicklungsländern hat die Kernenergie Eingang gefunden. Diese rasch weiter zu-

nehmende Entwicklung des Kernkraftwerkbaues beruht auf der günstigen Wirtschaftlichkeit und den im großen und ganzen guten Betriebserfahrungen mit den ersten kommerziellen Kernkraftwerken sowie auf der erwiesenen hohen Betriebssicherheit dieser Anlagen. Einen weiteren positiven Faktor bilden die günstigen Umweltschutzeigenschaften der Kernenergieindustrie. Die Kerntechnik hat erreicht, daß die Kernenergie zweifelsohne die sauberste und sicherste Energieform darstellt, die zum rechten Zeitpunkt zum Einsatz gelangen konnte, um unsere Umwelt vor zunehmender Verschmutzung und Beeinträchtigung durch Verbrennungsprozesse zu bewahren und die Vorkommen fossiler Energieträger zu schonen.

Diese günstige Entwicklung der Kernenergie in den letzten Jahren, die sich an der großen Zahl im Bau stehender Kernkraftwerke ermessen läßt, war nicht verschont von Rückschlägen, die zu vermehrten Anstrengungen zur Verbesserung der Reaktortechnologie riefen. Der Betrieb der ersten kommerziellen Kernkraftanlagen großer Leistung hat trotz allgemein hoher Verfügbarkeit und Betriebssicherheit verschiedentlich Mängel aufgedeckt, die Verbesserungen in den Systemen, Komponenten und Materialien erforderlich machten. Gerade derartige, indessen in jeder Technik auftretende Maschinenschäden werden in ungebührender Weise der Reaktortechnologie als Ungenügen angekreidet. Immer noch stehen Bevölkerungsgruppen dem Bau von Kernkraftwerken abweisend oder zumindest skeptisch gegenüber. Die Befürchtungen hinsichtlich der gefährlichen Auswirkungen radioaktiver Strahlung und die Angst, daß der Betrieb von Kernkraftwerken oder Reaktorunfälle radioaktive Verseuchung bewirken könnten, bilden weiterhin eine wesentliche Motivierung von Oppositionsstimmen

gegen die Kernenergie, die es durch weitere Verbesserung des erreichten hohen technischen Standes der Reaktortechnologie von der weitgesteckten Vollkommenheit der Betriebssicherheit der Kernkraftwerke zu überzeugen gilt.

Die Verbesserung der Sicherheitssysteme und der Anlagen zur Aufbereitung der radioaktiven Abfallstoffe ermöglichen es, daß sich die Kernkraftwerkstandorte immer näher an die Elektrizitätsverbraucherzentren heranrücken lassen, womit die Energieverluste und Umweltbeeinträchtigung durch die Kraftübertragung zwischen Erzeugungs- und Verbraucheranlagen vermindert werden. Weitere Fortschritte in der Planung und im Bau von Kernkraftwerken sind indessen notwendig, mit dem Ziel, den erreichten hohen Stand der Betriebssicherheit der Kernindustrie weiter zu entwickeln, damit die verbleibende Zurückhaltung gegenüber dem Bau von Kernenergieanlagen in eigentlichen Bevölkerungszentren überwunden werden kann.

Die nichtnuklearen Umweltbeeinträchtigungen durch Kernkraftwerke, insbesondere die thermische Belastung der Oberflächengewässer sowie die Auswirkungen auf Atmosphäre und Landschaftsbild durch Kühlturmanlagen zur Abfuhr der im Kondensator entstehenden Abwärme, haben in vermehrtem Maße Schwierigkeiten in der Standortwahl und in der Realisierung von Kernkraftwerken ergeben. Diese verstärkte Umweltbesorgnis seitens der Behörden und der Bevölkerung verlangen nach Verbesserungen und Weiterentwicklungen der an sich konventionellen Kühlsysteme des Kernkraftwerksbaus.

Die weltweite Teuerung hat auch die Wirtschaftlichkeit der Kernenergie in den vergangenen Jahren durch Steigerung der Anlagekosten beeinträchtigt. Diese müssen durch Verbesserungen und Weiterentwicklung der bewährten Reaktorsysteme und Komponenten zwecks Erreichung höherer Leistungsdichten und größerer Leistungseinheiten sowie durch günstigere Brennstoff- und tiefere Betriebskosten aufgefangen werden. Nur auf diese Weise wird die Marktlage des Kernkraftwerksbaus gegenüber konventionellen Elektrizitätserzeugungsanlagen weiterhin günstig bleiben.

Die zunehmende Nutzung der Uranvorkommen durch den Einsatz der bewährten Reaktorsysteme mit angereichertem Uran führt weitvorausschauend zur Entwicklung neuer Reaktorsysteme, die das Energiepotential des Kernbrennstoffs besser ausnützen und neben Uran auch den in den Kernreaktoren erzeugten Spaltstoff Plutonium für die Elektri-

tätserzeugung nutzbar machen. Die Weiterentwicklung des gasgekühlten Reaktorkonzepts zum heliumgekühlten Hochtemperaturreaktor hat weitere Fortschritte erzielt. Die Entwicklung der Brutreaktoren wird weltweit in großer Breite und mit erheblichen Mitteln vorangetrieben. Bereits sind Prototypenkraftanlagen mit Brutreaktoren im Bau, und Projekte für erste Großanlagen für kommerzielle Elektrizitätserzeugung werden geplant. Der erreichte Leistungsstand und die Aussichten fortschrittlicher Reaktorsysteme bilden bedeutende Beiträge zur Ausweitung der kerntechnischen Nutzenanwendungen.

All diese mit der kommerziellen Kerntechnik zusammenhängenden Aspekte der Produktverbesserung im weitesten Sinn finden an der NUCLEX 72 in zehn Fachtagungen durch Referate und Diskussionsbeiträge im Sinn eines wirtschaftlichen und technischen Meinungsaustausches zwischen Betreiber, Planer, Erbauer, Hersteller sowie Bewilligungsinstanzen ihre allseitig nutzbringende Behandlung. Je eine Fachtagung ist den verschiedenen Reaktorkonzepten gewidmet, an denen der Druckwasserreaktor, der Siedewasserreaktor, die gasgekühlten Reaktortypen, die mit schwerem Wasser moderierten Reaktortypen und die schnellen Brutreaktoren zur Sprache kommen. Eine besondere Vortragstagung behandelt Fragen der Kernbrennstoffe. In ausgedehntem Maße kommen die bedeutungsvollen Aspekte der nuklearen Sicherheit, des Strahlenschutzes, des Betriebsverhaltens von kerntechnischen Anlagen, die Behandlungsmethoden radioaktiver Rückstände und die mit den Kühlsystemen von Kernkraftwerken insbesondere den verschiedenen Kühlturmtypen zusammenhängenden Umweltprobleme zur Sprache. Wenn auch das Hauptgewicht der NUCLEX-Fachtagungen auf der Reaktortechnologie liegt, bietet eine Vortragsfolge Gelegenheit, sich mit dem Entwicklungsstand von Dampfturbinen großer Leistung und Gasturbinen und ihrer Anwendung für Kernkraftwerke zu befassen, und eine Fachtagung ist der Regeltechnik und der Instrumentierung sowie der Anwendung von Rechenanlagen im Betrieb von Kernkraftwerken gewidmet. In der Fachtagung über die Anwendung von Radioisotopen und Strahlenquellen in der Verfahrenstechnik und Fabrikationstechnik kommt schließlich auch die Chemie im Rahmen der vorwiegend kerntechnischen und energiewirtschaftlichen NUCLEX-Veranstaltungen zum Zuge.

Dr. P. Graf, Motor-Columbus Ingenieurunternehmung AG, CH-5401 Baden
Präsident der Fachtagungen NUCLEX 72



Kernkraftwerke, die Lösung unseres Energieproblems

Von A. Meichle *

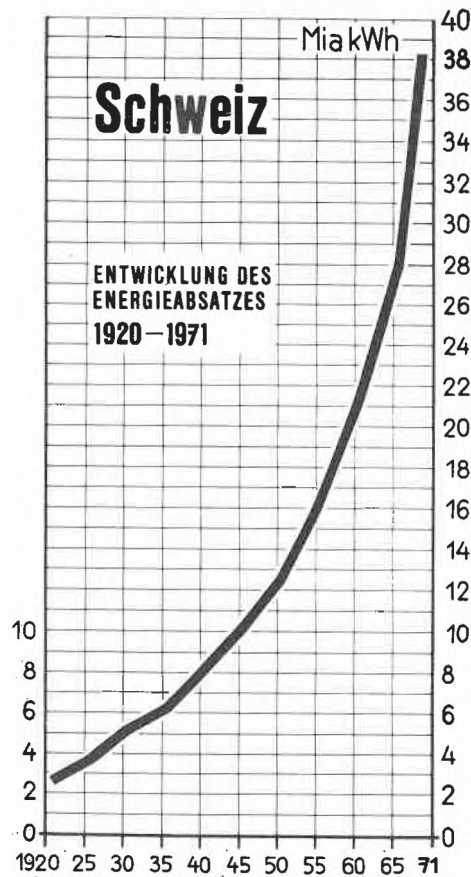
Das technische Zeitalter, in welchem wir leben, ist durch einen ununterbrochen steigenden Bedarf an Energie gekennzeichnet. Der Ersatz der menschlichen Arbeitskraft durch die Maschine mit Hilfe der Errungenschaften der Forschung und Technik schreitet fort. Diese Entwicklung bedeutet wirtschaftliches Wachstum, und dazu braucht es Energie. Energie ist die Grundlage unserer Zivilisation, der menschlichen Existenz. Die Elektrizität ist die edelste Energieform, weil sie sich unmittelbar, mit hohem Wirkungsgrad und ohne schädliche Nebenprodukte zu erzeugen, in jede gewünschte Nutzenergie wie Licht, Kraft und Wärme umwandeln läßt.

Elektrizitätswirtschaft der Schweiz

Der schweizerische Elektrizitätsverbrauch hat im vergangenen hydrologischen Jahr um 1,6 Milliarden Kilowattstunden (kWh) oder 4,4 % zugenommen und betrug 30,01 Milliar-

den kWh. Seit Kriegsende hat sich damit der Verbrauch an elektrischer Energie mehr als verdreifacht. Trotzdem beträgt der Anteil der Elektrizität in der Gesamtenergiebilanz nur etwas mehr als 15 %. Den Löwenanteil steuert nach wie vor – und dies dürfte auch geraume Zeit noch so bleiben – der flüssige Brennstoff mit einer gegenwärtigen Quote von beinahe 80 % des Gesamtverbrauches bei.

* Dr. A. Meichle, Vizedirektor der Bernischen Kraftwerke AG (BKW), 3000 Bern



Die stärkste Zuwachsrate unter den einzelnen Gruppen der Elektrizitätsverbraucher verzeichnet jene der Haushalte, Gewerbe und Landwirtschaft, die letztes Jahr überdurchschnittlich mit 5,4% gewachsen ist. Diese Gruppe beansprucht bereits mehr als die Hälfte der gesamten Elektrizitätsproduktion unseres Landes, nämlich 51,6%. Dagegen steht die Industrie mit einem Anteil von gut 40% zu Buche, während der Rest von den Eisenbahnen benötigt wird. Die Haushaltungen werden in den kommenden Jahren ein weiterhin großes Wachstum ihres Bedarfs an elektrischer Energie aufweisen, getragen vor allem durch die zunehmende Elektrowärmeanwendung. Der Landesverbrauch pro Kopf der Bevölkerung betrug im vergangenen Jahr 4540 Kilowattstunden und ist damit der höchste in Europa, abgesehen vom Sonderfall der skandinavischen Länder.

Wie einem Bericht des Eidgenössischen Amtes für Energiewirtschaft über den erwarteten Energiebedarf der Schweiz bis ins Jahr 2000 entnommen werden konnte, wird der Stromverbrauch auf rund 80 bis 100 Milliarden Kilowattstunden ansteigen. Diese Bedarfsentwicklung hat zur Folge, daß bis zu diesem Zeitpunkt 40 bis 60 Milliarden Kilowattstunden durch neue Anlagen erzeugt werden müssen, was den Bau von 10 Kernkraftwerken mit einer Leistung von je 800 bis 1000 Megawatt erforderlich macht.

Einsatz der Kernenergie

Die an der Energieversorgung interessierten Kreise und Behörden waren sich schon vor Jahren einig, daß in ferner Zukunft der fortschreitende Ausbau der landeseigenen Wasserkräfte nicht mehr in der Lage sein wird, den Bedarf an elektrischer Energie zu decken. Der steigende Bedarf veranlaßte die Elektrizitätswerke, die Möglichkeit

der Erstellung von thermischen Kraftwerken zu prüfen. Der kommerzielle Durchbruch der Kernenergie kam gerade zum richtigen Zeitpunkt.

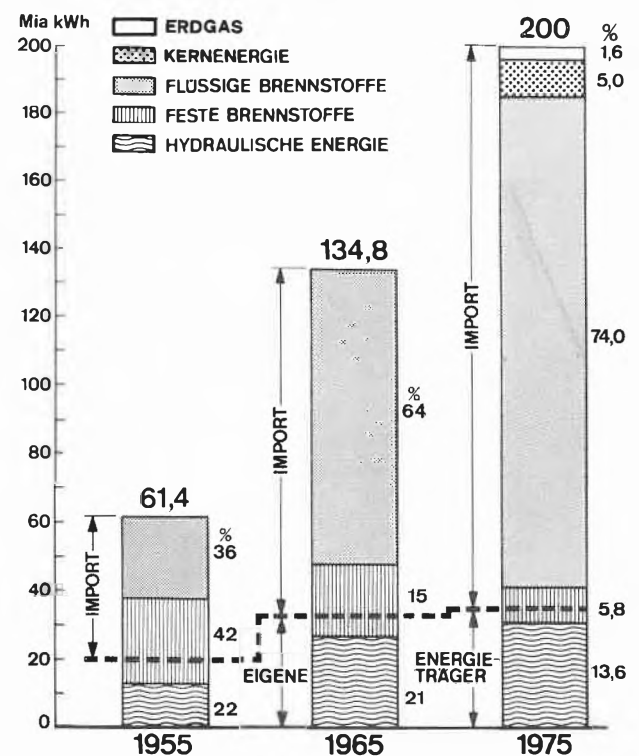
In unserem Land sind vor allem die Leistungs-Atomkraftwerke von großer Bedeutung. Seit September 1969 steht das Kernkraftwerk Beznau I der Nordostschweizerischen Kraftwerke (NOK) mit einem Druckwasserreaktor und einer Leistung von 350 000 Kilowatt im Betrieb. Eine zweite Zentrale, Beznau II, mit derselben Leistung, wurde am gleichen Standort gebaut und im Herbst 1971 in Betrieb genommen. Ein weiteres Leistungs-Kernkraftwerk wurde durch die Bernischen Kraftwerke AG (BKW) bei Mühleberg an der Aare errichtet. Die definitive Betriebsaufnahme dieser Anlage (Siedewasserreaktor, 306 000 Kilowatt Leistung) erfolgt im Herbst 1972. Mit dem Bau dieser drei Kernkraftwerke haben die NOK und BKW einen bedeutsamen Schritt für die Sicherstellung der zukünftigen Elektrizitätsversorgung unternommen.

Im weitem sei noch erwähnt, daß heute in der Schweiz bereits eine Reihe von Projekten für weitere Kernkraftwerke besteht, so z. B. in Kaiseraugst, Leibstadt, Gösgen (Solothurn), Graben (Bern), Rüthi (St. Gallen) und Verbois (Genf).

Kernkraftwerke als umweltfreundlichste Lösung

Während die meisten andern Länder von Anfang an einen großen Teil ihrer Elektrizitätserzeugung mit konventionellen thermischen Kraftwerken auf der Basis von Kohle, Öl und Gas befriedigen mußten, war die Schweiz bis vor kurzem in der glücklichen Lage, fast ihren ganzen Strombedarf aus eigenen Wasserkraften decken zu können. Genau im richtigen Augenblick boten sich die Kernkraftwerke als ideale Ergänzung der hydraulischen Energie an; ideal deshalb, weil der kompakte Kernbrennstoff keine Transport-

DECKUNG DES ROHENERGIEBEDARFES DER SCHWEIZ





Kernkraftwerk Mühleberg. Die Flugaufnahme zeigt das in die Aarelandschaft eingebettete Werk. Es läßt die einzelnen Anlagen, wie auf dem Umschlagsbild, erkennen. Aufnahme: August 1972

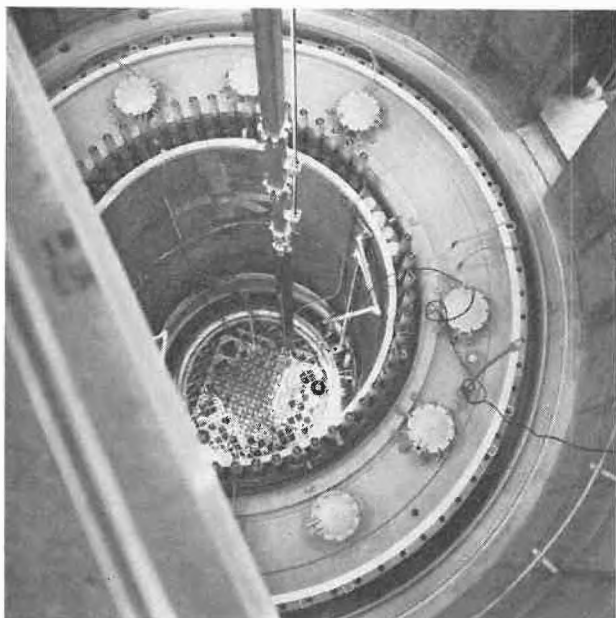
und Lagerprobleme verursacht und damit die Landesversorgung mit Elektrizität auch in Krisenzeiten weitgehend gesichert werden kann. Es gibt keine Alternative zum Kernkraftwerk.

Ein Kernreaktor steht im Gegensatz zu den fossilen Energiequellen mit der Atmosphäre nicht in Kontakt. Er verbraucht keinen Sauerstoff und stößt keine Kohlen- und Schwefeloxyside aus. Er bewirkt demnach keine Veränderung der Zusammensetzung der Erdatmosphäre, was vom Standpunkt des globalen Umweltschutzes von Vorteil ist. Allerdings haben die Kernkraftwerke mit den fossil befeuerten Kraftwerken ein Problem gemeinsam: die Abwärme. Alle heutigen thermischen Kraftwerkstypen wandeln nur etwa 30 bis 40 % der verfügbaren Wärme in Elektrizität um. Der Rest fällt als Abwärme an. Bei den Atomkraftwerken beträgt der Wirkungsgrad etwas über 30 %. Dieser relativ geringe Wirkungsgrad ist jedoch die Folge eines fundamentalen Naturgesetzes, das mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik umschrieben wird. So haben also auch die Kernkraftwerke die bedauerliche Eigenschaft, daß sich in ihnen nur etwa $\frac{1}{3}$ der produzierten Wärme in elektrische Energie umwandeln lassen, während die restlichen $\frac{2}{3}$ in irgendeiner Weise an die Umgebung abgeführt werden müssen. Leider läßt sich die Verwendung der Abwärme direkt zu Heiz- oder andern Zwecken aus verschiedenen

Gründen vorläufig nicht realisieren. Immerhin zeichnen sich heute konkrete Möglichkeiten ab, die Abwärme künftig in Fernheiznetzen der großen Bevölkerungszentren wirtschaftlich zu nutzen.

Der einfachste und wirtschaftlichste Weg zur *Kühlung der Kernkraftwerke* ist die Abführung der erwähnten Restwärme an das Wasser eines Flusses. Nach dem Entscheid des Bundesrates, an bestimmten Flüssen keine weiteren thermischen Belastungen mehr zuzulassen, drängte sich für die geplanten Kernkraftwerke in unserem Land (Kaiseraugst, Leibstadt, Gösgen und Graben, wie bereits ausgeführt) ein anderes Kühlsystem auf. Als Lösung kommt die Verwendung von Kühltürmen zur Abgabe nicht verwertbarer Wärme an die Umgebungsluft in Frage, wie sie im Ausland sehr verbreitet sind. Man unterscheidet heute bei den sogenannten nassen Kühltürmen, in denen das erwärmte Kühlwasser herunterrieselt und dabei zum Teil verdampft, zwischen den selbstventilierenden Kühltürmen (Naturzug) und den zwangsbelüfteten Kühltürmen mit Ventilator.

Es ist nicht verwunderlich, daß bei neuartigen Anlagen, wie sie die Kernreaktoren darstellen, die *Frage nach der Sicherheit* so heftig gestellt wird, denn der Mensch steht Vorgängen gegenüber, die ihm ungewohnt sind und daher unnatürlich erscheinen. Die Eigenschaften der Atomenergie sind der Öffentlichkeit nur recht dürftig bekannt;



Kernkraftwerk Mühleberg. Blick in das offene Druckgefäß. Einsetzen eines Brennelementbündels in den Reaktor mit Hilfe eines Spezialgreifers. In der Mitte sind die 118 geladenen Brennelementbündel erkennbar.

man fühlt sich von verschiedenen Gefahren allgemein bedroht. Die Kernenergie und die Radioaktivität sieht man nicht. Eine ähnliche Haltung haben frühere Generationen gegenüber der Elektrizität, die ja auch unsichtbar ist, eingenommen. Unglücklicherweise trat die Kernenergie zuerst als zerstörende Gewalt in der Form von Atombomben auf. Die Öffentlichkeit hat lange unterbewußt die zivile und militärische Gefährdung nicht auseinandergehalten und nicht realisiert, daß Atombomben und Reaktoren zwei ganz verschiedene Dinge sind. Kernkraftwerke werden nach ganz anderen Gesichtspunkten gebaut. In ihnen sind nukleare Explosionen aus physikalischen Gründen gar nicht möglich.

Alle mit der friedlichen Entwicklung der Kernenergie beschäftigten Wissenschaftler, Ingenieure und Techniker ließen sich von Anfang an von einem extremen Sicherheitsdenken leiten. Dies gilt auch für die gesetzgeberische Ebene, wurden doch die entsprechenden Vorschriften lange vor der industriellen Realisierung geschaffen. Das Resultat ist eine ausgezeichnete Sicherheitsbilanz der Kernkraftwerke. Kein einziges nukleares Ereignis hat bis heute die Gesundheit oder Sicherheit der Bevölkerung außerhalb von Atomanlagen beeinträchtigt.

Kürzlich haben verschiedene wissenschaftliche Gremien (z. B. die Eidgenössische Kommission zur Überwachung der Radioaktivität und die Eidgenössische Kommission für Strahlenschutz), denen der Gesundheitsschutz des Menschen obliegt, in abgegebenen Erklärungen bestätigt, daß für die Bevölkerung durch den Bau von Kernkraftwerken keine Gefährdung entsteht und daß nach dem Ausbau der Wasserkraft die Kernkraftwerke die umweltfreundlichste Lösung zur Deckung des weiterhin steigenden Bedarfs an elektrischer Energie bilden.

Umweltschutz und Energieverbrauch

In unserem letzten Kapitel wollen wir uns noch kurz dem Thema «Umweltschutz und Energieverbrauch» zuwenden. Anfangs der sechziger Jahre gehörte es zum guten Ton, gegen den weitem Bau von Wasserkraftwerken zu pro-

testieren. Als sich die Werke anschickten, als Übergangslösung auf ölbefeuerte thermische Kraftwerke überzugehen, wie sie im Ausland seit Jahren im Betrieb sind, erhob sich eine starke Opposition, so daß, von der Öffentlichkeit und den Behörden ermuntert, direkt zum Bau von Kernkraftwerken geschritten wurde. Die Atomkraftwerke Beznau und Mühleberg konnten ohne nennenswerte Einwendungen erstellt werden. Dann tauchte die Opposition wegen der Gewässererwärmung durch das Kühlwasser auf. Nach dem Entscheid des Bundesrates, wonach keine weiteren Kernkraftwerke mit Frischwasserkühlung gebaut werden dürfen, werden nun in der Öffentlichkeit – z. B. im Fall Kaiser-augst – auch gewichtige Vorbehalte gegen den Bau von Kühltürmen gemacht. Das Bild, das sich bei der Verwirklichung neuer Produktionsanlagen bietet, steht heute im krassen Gegensatz zur steigenden Nachfrage nach der sauberen elektrischen Energie. Die Elektrizität erfreut sich im Publikum wohl größter Wertschätzung, das gleiche Publikum ist aber offenbar nicht geneigt, neue Produktionsanlagen zu ermöglichen. Diese Einstellung gibt zu denken.

Gewisse Umweltschutzzkreise wenden sich nicht nur gegen weitere Kraftwerkbauten und Übertragungsleitungen, sondern auch gegen die Zuwachsraten im Energiekonsum. Ökologen fordern eine Einschränkung des Energieverbrauchs, um so das wirtschaftliche Wachstum zu bremsen. Nirgends manifestiert sich die Schizophrenie und gleichzeitig die unerhörte Kompliziertheit unserer Zeit deutlicher und faßbarer als in der Frage unserer Energieversorgung. Auf der einen Seite stehen jene Faktoren, die eine weitere, rasche *Steigerung der Energieproduktion* verlangen. Die meisten Menschen rufen nach einer weiteren Verbesserung ihres materiellen Lebensstandards. Das bedingt ein weiteres wirtschaftliches Wachstum, es bleibt nur der Weg über eine erhöhte Produktivität, die einen vermehrten Energieverbrauch zur Folge hat. Auf der andern Seite steht die doppelte Sorge über den Materialismus der Zeit und die *Belastung der Umwelt*. Man beginnt einzusehen, daß persönliche Lebenserfüllung nicht allein vom ständig steigenden Lebensstandard abhängt.

Eine Steuerung der Wirtschaft durch eine Rationierung der Energie wäre indessen, zumindest bei der Elektrizität, schon deshalb eine Utopie, weil praktisch alle Lebensbereiche von der Versorgung mit elektrischer Energie abhängig sind und sowohl die Güterproduktion als auch die Bedarfszunahme zu einem guten Teil vom Bevölkerungszuwachs verursacht wird.

Der Bundesrat hat wiederholt der Auffassung Ausdruck gegeben, daß wir gar keine Wahl haben, ob wir Kernkraftwerke bauen wollen oder nicht, und daß die Entwicklung des Strombedarfes die rasche Inangriffnahme des Baues mindestens eines der projektierten Werke erfordere. Selbstverständlich anerkennen auch die Elektrizitätswerke die große Bedeutung des Umweltschutzes. Nicht umsonst ist die elektrische Energie als umweltfreundlichste Energieform dazu berufen, beim weiteren Ausbau der Energieversorgung unseres Landes eine wichtige Rolle zu spielen. Die für die Elektrizitätsbereitstellung verantwortlichen Werke bemühen sich seit Jahren, die drohende Divergenz zwischen Verbrauch und Produktion zu vermeiden.

Es steht heute ohne Zweifel fest, daß ohne Erschließung zusätzlicher Energiequellen ein Engpaß in der Elektrizitätsversorgung in den Jahren 1976 bis 1978 eintreten wird. Wir müssen uns deshalb bewußt werden, daß Stromversorgung aktiver Umweltschutz bedeutet und daß nur Kernkraft verhindern kann, daß uns die Umweltprobleme über den Kopf wachsen. Wir sind am Wendepunkt angelangt, wo die Menschen unserer Zeit, die Wohlstandsgesellschaft, zur geistigen Auseinandersetzung und zum Nachdenken über Ursachen und Wirkung herausgefordert werden.

Kernbrennstoffe

Von J. Peter und H. Schumacher *

Die Autoren befassen sich seit 1962 am Eidgenössischen Institut für Reaktorforschung (EIR) in Würenlingen mit Kernreaktor-Brennstoffen. H. Schumacher leitet zur Zeit das Brennstoffprogramm, dessen Zielsetzung die Entwicklung eines leistungsfähigen U-Pu-Carbidbrennstoffes ist. J. Peter betreut die Nachstrahlungsuntersuchungen an abgebrannten Versuchselementen.



Dr. Schumacher

Dr. Peter

1. Einleitung

Chemie, Metallurgie und Technologie der Kernbrennstoffe sind so alt wie die Kernreaktoren selber, nämlich bald 30 Jahre. Mit unvergleichlich hohem Aufwand und Tempo wurde an der Entwicklung gearbeitet, daß man die Frage stellen kann: Ist auf diesem Gebiet vom Chemiker und Metallurgen noch etwas Interessantes zu leisten, oder ist das Ganze nur noch ein Problem der Massenproduktion zur Deckung des Bedarfs der in steigender Zahl in Betrieb kommenden Kernkraftwerke und für die Nachladung der bereits in Betrieb stehenden nuklearen Energieerzeugungsanlagen?

Diese Frage sei von allem Anfang an bejahend beantwortet mit der Behauptung, daß auf dem Gebiet der Kernbrennstoffe heute und in naher Zukunft für die Materialwissenschaften noch ein großes, herausforderndes Betätigungsfeld vorliegt. Dies ist nicht nur so, weil die Kernbrennstoffe Uran und Plutonium, zwei äußerst komplexe und anspruchsvolle chemische Elemente, enthalten, sondern weil auch immer höhere Anforderungen an diese Kernbrennstoffe gestellt werden. Darum ist es auch gerechtfertigt, in dieser Zeitschrift wieder einmal einen Artikel über Kernbrennstoffe zu veröffentlichen. Diese Abhandlung kann im gegebenen Rahmen kein umfassendes und lückenloses Bild über die heutigen und zukünftigen Kernbrennstoffe geben. Was dargestellt werden soll, sind einmal die Anforderungen an die Kernbrennstoffe, woraus sich die Bedingungen für deren Eignung ableiten lassen, dann die Herstellungsmöglichkeiten und besonders auch die Beanspruchung, denen diese Kernbrennstoffe während ihres Einsatzes ausgesetzt sind, und die Veränderungen, welche sie dabei zu überstehen haben. Kernbrennstoffe, also Materialien, die spaltbare Atome in irgendeiner chemischen Form enthalten, sind meist in eine metallische Hülle eingeschlossen, mit der sie kompatibel sein müssen. Auch auf diese Problematik wird im Kapitel über das Bestrahlungsverhalten kurz eingegangen. Dagegen sollen alle Probleme des Brennelementes ausgeklammert werden. Ebenso wird das für den Chemiker besonders interessante Gebiet der Wiederaufbereitung der Kernbrennstoffe mit Spaltprodukteabtrennung und Rückgewinnung von Uran und Plutonium weggelassen.

2. Anforderungen an einen Kernbrennstoff

Die Bedingungen, die an einen Kernbrennstoff gestellt werden, kommen aus handfesten ökonomischen Überlegungen. Sie sind:

- hohe Dichte; um den Reaktor-Core kleinzuhalten
- hohe Wärmeleitfähigkeit; um mit den Zentrumstemperaturen in einem Stab unter dem Schmelzpunkt zu bleiben
- kleiner Metalloidanteil; um wenig Neutronen absorbierende oder bei Brüttern wenig moderierende Fremdatome zu haben
- gute Beständigkeit bei hohem Abbrand; um die Verweilzeit im Reaktor möglichst lange zu halten (= weniger Fabrikations- und Wiederaufbereitungskosten)

Der letzte Punkt ist von der Materialseite her besonders interessant, mutet man doch dem Brennstoff zu, daß er noch formbeständig ist, wenn 10 % und mehr der ursprünglich vorhandenen Schwermetallatome durch ein Fremdatompaar aus einem weiten Bereich des Periodischen Systems ersetzt sind.

In Tabelle 1 sind die diesbezüglichen wichtigsten physikalischen Eigenschaften möglicher Brennstoffmaterialien zusammengestellt.

Tabelle 1: Physikalische Eigenschaften von Kernbrennstoffen

	U	Pu	UO ₂	PuO ₂	UC	PuC	UN	PuN
Schmelzpunkt (°C)	1132	640	2730	2300	2560	1654	2080	2450
Theoretische Dichte (g/cm ³)	19,05	19,86	10,96	11,46	13,63	13,62	14,32	14,22
Schwermetallichte (g/cm ³)	19,05	19,86	9,66	10,11	12,97	12,96	13,51	13,46
Metallloidanteil (Gew.-%)	0		11,8		4,8		5,6	
Wärmeleitfähigkeit bei etwa 1000 °C (W/cm °C)	0,29		0,03		0,16		0,14	
			(400 °C)					

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß Metalle in vielen Beziehungen ideale Brennstoffe sind – sie haben die höchste Dichte, keine nichtmetallischen Atome, höchste Wärmeleitfähigkeit –, wären nicht andere negative Eigenschaften, die diese Vorteile weitgehend aufwiegen. Sowohl Uran wie Plutonium sind sehr reaktive Metalle, die besonders bei erhöhter Temperatur, wie sie ja in einem Reaktor herrschen, sehr energisch mit Wasser, einem möglichen Kühlmittel, aber auch mit Sauerstoff, Stickstoff und Kohlendioxid reagieren. Zudem sind diese Metalle unangenehm zu bearbeiten; sie haben bei Raumtemperatur schlechte Duktilität

* Dr. J. Peter, Dr. H. Schumacher, EIR, CH-5303 Würenlingen

und eine komplexe Kristallstruktur. Uran und Plutonium erleben Phasenumwandlungen bei erhöhten Temperaturen mit verschiedenen gerichteten Dimensionsänderungen, Dichteänderungen und Änderung anderer physikalischer Eigenschaften. Das Bestrahlungsverhalten der Metalle ist nicht zuletzt aus diesen Gründen äußerst schlecht, auch wenn durch Zulegieren von Molybdän und anderen Elementen gewisse Verbesserungen erreicht werden können.

Diese ausgesprochenen Nachteile führen dazu, daß heute fast ausschließlich keramische Materialien – nämlich Oxide – trotz der sich aus den verschiedenen physikalischen Eigenschaften ergebenden Nachteile angewendet werden. Zu den Nachteilen, wie geringere Wärmeleitfähigkeit und geringere Dichte, kommt noch die ausgesprochene Sprödigkeit.

Aus den steigenden Anforderungen, die an die Kernbrennstoffe gestellt werden (Tabelle 2), läßt sich leicht ableiten, daß nicht alle keramischen Materialien die gleich guten Voraussetzungen haben.

Tabelle 2: Brennstoffspezifikationen für verschiedene Reaktortypen

	AGR	LWR	Brutreaktor Oxide	Carbide
Lineare Leistung (W/cm)		160	600	1500
Spezifische Leistung (W/g)	14	30	200	400
Kühlmitteltemperatur (°C)	460	320	600	700
Abbrand (At. %)	2	3	8	10

AGR = Fortgeschrittener gasgekühlter Reaktor
LWR = Leichtwasserreaktor

Der Nachteil der geringeren Wärmeleitfähigkeit der keramischen Materialien ist nicht allzu gravierend, da die Rate, mit der die Wärme abgeleitet werden kann, abhängig ist vom Produkt der Wärmeleitfähigkeit mal dem Temperaturgradienten, d. h. daß die erlaubte maximale Temperatur ebenso wichtig ist.

Wie aus der Tabelle 2 hervorgeht, ist die spezifische Leistung (W/g) und die lineare Leistung (W/cm) von Wichtigkeit. Trotz der geringen Wärmeleitfähigkeit z. B. von Oxiden ist das thermische Verhalten dennoch recht gut, da dieses Material bis zu Zentrumstemperaturen von 2700 °C, also nahe bei der Schmelztemperatur, betrieben werden kann.

Ein weiterer Nachteil der keramischen Brennstoffe liegt in der – vergleichsweise zu den Metallen – geringen Spaltstoffdichte und der Anwesenheit von Metalloidalatomen. Diese Nachteile werden aber durch die Bestrahlungsstabilität wieder aufgehoben, und die Bestrahlungseigenschaften sind denn auch ausschlaggebend für die Verwendbarkeit eines keramischen Materials. Die Oxide haben diese Verwendbarkeit längst bewiesen, sind sie doch ein gut strahlenbeständiges Material, das zudem chemisch recht inert ist, sowohl gegenüber Hüllrohrmetallen wie auch gegenüber dem Kühlmittel Wasser.

Die Carbide, deren physikalische Eigenschaften sie als Kernbrennstoff für schnelle Brutreaktoren prädestinieren, haben noch nicht in demselben Maße Bestrahlungsbeständigkeit bewiesen. Der Nachteil der Unbeständigkeit gegenüber Wasser spielt bei natriumgeköhlten oder gasgeköhlten Brütern, wo sie als Hochleistungsbrennstoff gesehen werden müssen, keine Rolle. Dafür sind aber das Verträglichkeitsverhalten gegenüber Hüllmetallen und das Verhalten der Spaltprodukte noch zu wenig bekannt. Auf diese Frage wird in einem späteren Kapitel näher eingegangen.

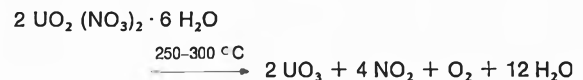
3. Herstellung keramischer Kernbrennstoffe

3.1. Oxide

Wenn von Oxiden als Kernbrennstoffe die Rede ist, sind damit die Dioxide gemeint. Je nachdem, ob das Uran aus der Uranraffinierung, der Wiederaufbereitung (aus bereits teilweise abgebranntem Brennstoff), oder aus der Anreicherungsanlage kommt, liegen die Ausgangsprodukte in verschiedener chemischer Zusammensetzung vor. Dementsprechend sind viele Herstellungsverfahren möglich.

- Am häufigsten angewendet wird wohl die Ammoniak- oder Harnstoff-Fällung aus Uranylinitratlösung, wobei das Ammoniumdiuranat ADU entsteht $[(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7]$, welches bei Temperaturen von etwa 800 °C zu U_3O_8 verwandelt und mit Wasserstoff oder gespaltenem Ammoniak zu UO_2 reduziert wird.

- Ein einfaches Verfahren besteht in der thermischen Zersetzung von Uranylinitrat zu UO_3 nach der Gleichung



das wieder bei 700 bis 800 °C in Wasserstoff oder gespaltenem Ammoniak reduziert wird. Das auf diese Weise hergestellte Uranoxidpulver ist nicht so gut geeignet für die Weiterbearbeitung zu dichten Pellets.

- Da in thermischen Reaktoren angereichertes Uran verwendet werden muß, und da diese Anreicherung am Isotop U-235 durch Gasdiffusion erfolgt, muß auch das dabei anfallende UF_6 zu UO_2 umgewandelt werden. Der erste Schritt dieser Umwandlung besteht in der Hydrolyse



mit nachfolgender Weiterbehandlung des Uranylfluorides nach dem ADU-Verfahren.

Die reduzierten und calcinierten Pulver werden mit einem organischen Bindemittel vermischt, zu Pillen gepreßt und in reduzierender Atmosphäre bei etwa 1600 °C zu dichten Pellets gesintert. Die Sinterfähigkeit der Pulver hängt sehr stark ab von der Teilchengröße, der spezifischen Oberfläche, der Dichte und der Stöchiometrie.

Dank der chemischen Verwandtschaft zwischen Uran und Plutonium lassen sich sehr innige Oxidmischungen herstellen, die sich bezüglich chemischer, thermischer und mechanischer Eigenschaften kaum vom Uranoxid unter-

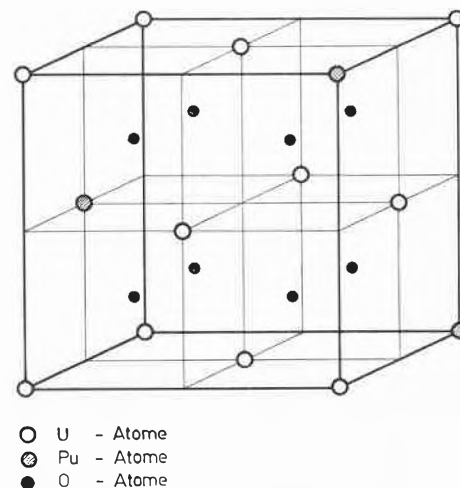


Abb. 1. Kristallstruktur von Urandioxid. Einzelne Uranatome sind durch Plutonium ersetzt

scheiden, solange die Plutoniumkonzentration relativ tief ist, d. h. bei den in Reaktorbrennstoffen in Frage kommenden Konzentrationen. Im flächenzentriert-kubischen Uranoxidkristall (Fluoridtyp) können Plutoniumatome an die Gitterplätze von Uranatomen treten, ohne daß dies die Struktur ändert (Abb. 1).

Ausgehend von einem Gemisch von Uranylнитrat und Plutoniumnitrat-Lösung kann durch Mitfällen und anschließendes Calcinieren und Reduzieren ein homogenes Material hergestellt werden, bei dem die einzelnen Kriställchen bereits eine «feste Lösung» darstellen. Heute wird vielfach die intensive mechanische Mischung von trockenem Uranoxid und Plutoniumoxid vorgezogen, weil bei der Abwesenheit von Flüssigkeit die Kritikalitätsgefahr geringer ist und dabei keine flüssigen Abfälle entstehen. Das mechanische Oxidgemisch wird dann beim späteren Sintern oder Schmelzen ebenfalls zu einem homogenen Mischoxid.

An Stelle von Pellets werden auch Oxide in Partikelform, hergestellt durch Brechen von gesintertem oder geschmolzenem Material, verwendet und beim Einfüllen in die Hüllrohre durch Vibration verdichtet. Eine spezielle Form der Oxidbrennstoffe erhält man durch das sogenannte Sol-Gel-Verfahren, wo kolloide Oxidlösungen in einem flüssigen Medium vertropft und dann geliert werden zu sphärischen Partikeln. Die Vorteile der Oxide kolloiden Ursprungs liegen in deren enorm großen inneren Oberfläche, die bewirkt, daß derartige Partikel schon bei 1200 °C zu nahezu theoretischer Dichte sintern. Zur Erreichung einer möglichst hohen Packungsdichte werden zwei oder drei Größenklassen solcher Mikrokugeln verwendet und ebenfalls in metallische Hüllrohre eingefüllt.

3.2. Carbide

Die Carbide sind, wie die Oxide, halbmimetallische, nicht-stöchiometrische Verbindungen mit sehr komplizierten Phasenbeziehungen (Abb. 2). Von den Kohlenstoffverbindungen Dicarbid, Sesquicarbide und Monocarbide ist die letztere die für Kernbrennstoffe am besten geeignete.

Monocarbide kann auf verschiedene Weise hergestellt werden, über das Metall (oder Hydrid, z. B. UH_3) durch Reaktion mit Kohlenstoff oder einem Kohlenwasserstoff

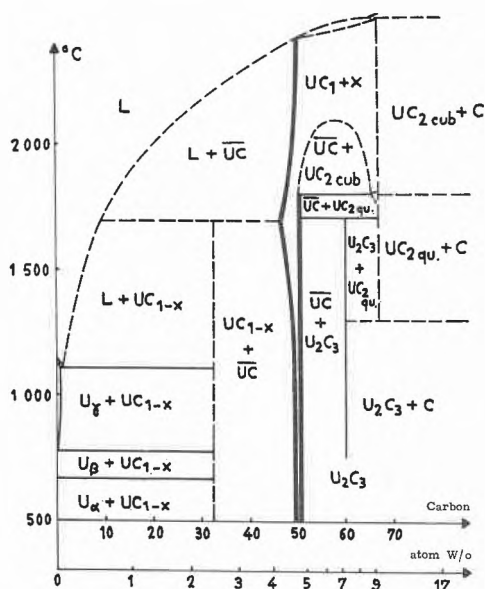
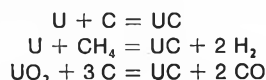


Abb. 2. Uran-Kohlenstoff-Diagramm

wie Methan oder Propan, oder durch Reduktion von UO_2 mit Kohlenstoff nach den vereinfachten Gleichungen:



Herstellungsverfahren, die von Metallen oder Hydriden ausgehen, sucht man in technischen Prozessen zu vermeiden, sind doch solche Metallpulver wie auch die Hydride sehr pyrophor und reaktionsfähig. Zudem passen diese Herstellungsrouten nicht in den Brennstoffzyklus; das Ausgangsprodukt muß in einem separaten Reaktionsschritt durch Reduktion von Oxid hergestellt werden.

Die carbothermische Reduktion von Uranoxidpulver, das mit der nötigen Menge Graphitstaub intensiv durchmischt und verpreßt ist, erfolgt bei 1700 bis 1900 °C. Der Prozeß kann in inerter Atmosphäre oder im Vakuum durchgeführt werden. Es ist auf diese Weise nicht leicht, sehr reines UC zu erhalten, muß doch die Kohlenstoffzugabe sehr genau der Stöchiometrie des Oxids angepaßt werden. Abb. 3 zeigt einen typischen Reaktionsverlauf der Carbo-reduktion eines Uranoxids mit Kohlenstoff. Sehr reines UC mit geringem Sauerstoff- und Stickstoffgehalt kann durch Lichtbogen-schmelzen des Reaktionsproduktes erhalten werden.

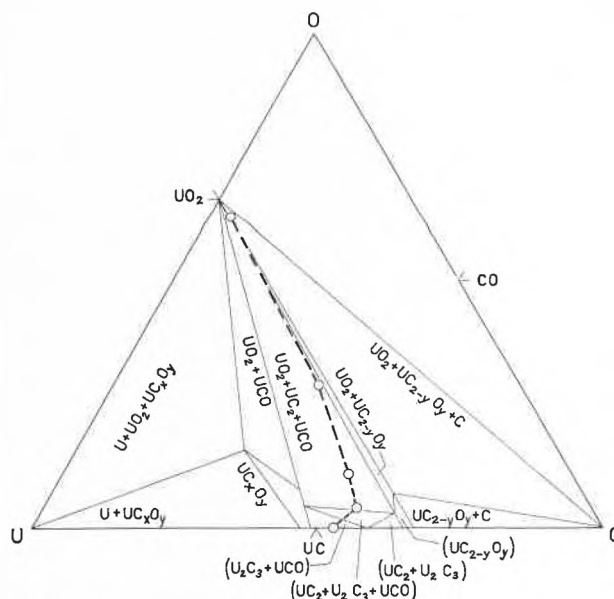


Abb. 3. Die Reaktion $\text{UO}_2 + 3 \text{C} \rightleftharpoons \text{UC} + 2 \text{CO}$ im Phasendiagramm

Auch bei den Carbiden sind Mischverbindungen zwischen Uran und Plutonium möglich. Alle die genannten Herstellungsverfahren können auch auf plutoniumhaltiges Material angewendet werden. Da aber besonders in diesem Falle wegen der Radiotoxizität des Plutoniums die unangenehmen Prozeßschritte wie Brechen und Mahlen der vorge-sinterten oder geschmolzenen Carbide vermieden werden sollten, sucht man nach einfacheren technischen Herstellungsmethoden, die zu brauchbaren Carbidbrennstoffen führen. Auf diesem Gebiet ist die Entwicklung bei weitem noch nicht abgeschlossen.

3.3. Beschichtete Teilchen

Aus den vielen weiteren Möglichkeiten keramischer Kernbrennstoffe seien nur noch die beschichteten Teilchen (coated particles) herausgegriffen, die in den gasgekühlten Hochtemperaturreaktoren Verwendung finden.

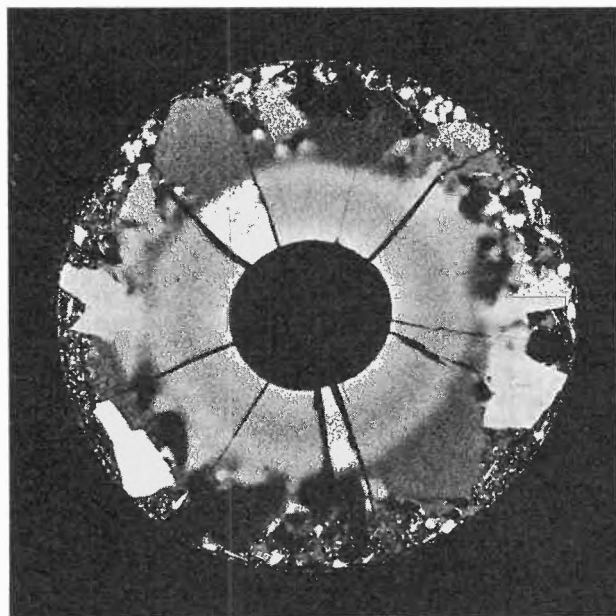
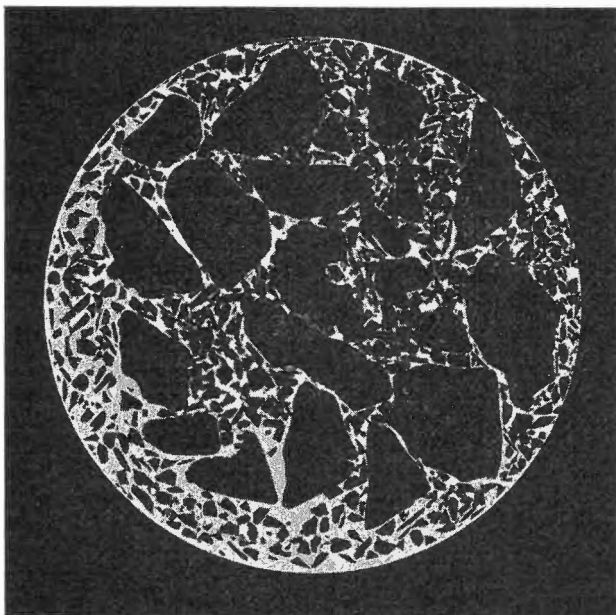


Abb. 4. α -Autoradiographien von heterogenen U-Pu-Oxid-Brennstoffen Links unbestrahlt, rechts bestrahlt. Das weiße Muster zeigt die Plutoniumverteilung

Der Kern dieser Partikel enthält das spaltbare Material in Form von Dicarbid oder heute vor allem in Form von Dioxid. Die Kugelform des Kernes wird erreicht durch die sogenannte Pulveragglomeration, indem mit einem Bindemittel versehene Oxidpulver durch ein Sieb gedrückt und durch Rollen zu möglichst kugelförmigen Partikeln geformt werden, die zur gewünschten Dichte gesintert werden können. Sehr schön kugelförmige Teilchen erhält man nach dem bereits oben erwähnten Sol-Gel-Verfahren.

Da diese Brennstoffpartikel bei hohen Betriebstemperaturen ($\leq 1600^\circ\text{C}$) und bis zu sehr hohem Abbrand betrieben werden, müssen die Spaltprodukte eingeschlossen bleiben. Dies geschieht durch Umgeben der Partikelkerne mit einer dichten Hülle aus pyrolytischem Kohlenstoff und Siliciumcarbid im Wirbelbett durch Zersetzung eines Kohlenwasserstoffes oder Silanes bei 1500 bis 1600 $^\circ\text{C}$. Die Festigkeit und Durchlässigkeit dieser Schichten ist sehr stark abhängig von der Mikrostruktur, die ihrerseits von den Abscheidungsbedingungen abhängt (z. B. gibt es laminare und kolumnare Kohlenstoffabscheidungen) und von den Schichtdicken.

Diese Partikel werden dann in eine Graphitmatrix eingebettet, die je nach Brennelement und Reaktortyp z. B. Kugelform ($\varnothing$ 6 cm) oder prismatische Blockform haben kann.

4. Bestrahlungsverhalten

Bezüglich der Sicherheit ist der Brennstoff wohl einer der problematischsten Komponenten in Kernreaktoren. Man versucht daher, den Brennstoff möglichst sicher zu verkapseln, damit sich der Reaktorkonstrukteur nur mit diesen Brennstoffstäben, -nadeln usw. beschäftigen muß, welche wie konventionelle Heizelemente eingesetzt werden können. Leider hat man bis heute keine universell anwendbare Kombination von Material und Konstruktion für eine solche Brennstoffhülle gefunden. Dies führt dazu, daß für jedes neue System die Sicherheit der Brennelemente durch

wirklichkeitsnahe Bestrahlungsversuche bewiesen werden muß.

Für die Entwicklung des heute gebräuchlichen Uranoxid-brennstoffs mußten Tausende solcher Bestrahlungen durchgeführt werden, und der Aufwand für einen Brüterbrennstoff dürfte um ein Vielfaches höher liegen. Da sich der Reaktorkonstrukteur, wie gesagt, für die Sicherheitsaspekte der verkapselten Brennstoffe interessiert, wollen wir uns im Folgenden auf diejenigen Effekte konzentrieren, welche zu einem Versagen der Brennstoffhülle führen könnten. Die dabei gezogenen Schlüsse haben weitgehend auch für Hochtemperaturreaktoren Gültigkeit, da bei den dort verwendeten «coated particles» der Brennstoffkern durch mehrfache Schichten aus Kohlenstoff oder Carbiden eingekapselt ist. Diese Hüllschichten erfüllen dieselbe Funktion wie das Hüllrohr eines Brennstoffstabes. Da außerdem die reinen Uran-Carbide, -Oxide und -Nitride qualitativ die gleichen Phänomene zeigen wie die entsprechenden Uran-Plutonium-Verbindungen, sprechen wir nur von reinen Uranverbindungen.

Bei der Spaltung eines Uran- oder Plutoniumatoms entstehen in einem typischen Fall zwei Spaltfragmente und drei Neutronen. Dabei werden etwa 200 MeV freigesetzt, welche sich folgendermaßen aufteilen lassen:

Kinetische Energie der Spaltfragmente	169 MeV
Kinetische Energie der Neutronen	5 MeV
Prompte Gammastrahlung	5 MeV
Zerfallsenergie der Spaltprodukte	12 MeV
Auf Neutroneneinfang folgende Beta- und Gammastrahlung	8 MeV

Vor allem die hochenergetischen Spaltfragmente und Neutronen führen zu einer teils direkten, teils indirekten Schwächung der Hülle. Die Neutronen erzeugen im Hüllmaterial (n, α)-Reaktionen, bei welchen α -Teilchen frei werden. Diese Heliumkerne haben eine Reichweite von wenigen Mikron und werden daher größtenteils in der Hülle zurückgehalten. Mit steigender Bestrahlungsdauer bildet dieses Helium

Mikroporen, was schließlich zu einem Schwellen des Hüllmaterials führt.

Aus dem Brennstoff austretende Spaltfragmente erzeugen Gitterstörungen an der Hüllinnenwand, da durch den Zusammenstoß mit Gitteratomen Paare von Leerstellen und Zwischengitteratomen entstehen. Die dazu nötige Energie beträgt weniger als 100 eV, weshalb ein Spaltfragment bis zu 10^6 solche Defekte erzeugen kann. Makroskopisch äußern sich diese Defekte in extremen Fällen durch veränderte mechanische Eigenschaften und schlechteres Korrosionsverhalten der Hülle.

Die heute gebräuchlichen Brennstoffe für thermische Reaktoren werden einem Neutronenfluß der Größenordnung 10^{13} Neutronen/cm² sec ausgesetzt. Sie werden ausgewechselt, wenn rund 1 % der eingesetzten Schwermetallatome gespalten sind. Es sind dies Werte, bei welchen die erwähnten Effekte noch keine bedeutende Rolle spielen.

Diese Situation ändert sich jedoch drastisch, wenn man zur Konzeption der schnellen Brutreaktoren übergeht. Da die Neutronen-Wirkungsquerschnitte für schnelle Neutronen durchwegs kleiner sind als für thermische Neutronen, benötigt der schnelle Reaktor, um kritisch zu werden, eine höhere Spaltstoffdichte als der thermische Reaktor. Sollen die Brennstoffinvestitionen in wirtschaftlich tragbaren Grenzen gehalten werden, so werden die Leistungsdichte und der minimale Abbrand ebenfalls wesentlich höher liegen müssen.

Dies führt dazu, daß in Brutreaktoren Neutronenflüsse der Größenordnung 10^{15} anzutreffen sind. Der Brennstoff wird erst der Wiederaufbereitung zugeführt, wenn mehr als 10 % der Schwermetallatome gespalten sind. Welches Ausmaß die Bestrahlungseffekte bei solch hohen Anforderungen annehmen können, läßt sich am Beispiel des Spaltgasdruckes veranschaulichen. 1 cm³ eines typischen Brennstoffs, mit 90 % der theoretischen Dichte, enthält $5 \cdot 10^{-2}$ mol Urancarbid. Rund 12 % aller Spaltprodukte sind langlebige oder stabile Isotopen der Edelgase Krypton und Xenon. Bei 10 % Abbrand enthält der Brennstoff also in seinem freien Volumen von 0,1 cm³ $2,4 \cdot 10^{-3}$ mol Gase, die in Mikroporen eingeschlossen sind. Bei 1000 °C Betriebstemperatur ergibt dies einen Druck auf die Porenwände von mehr als 2000 ata! Natürlich wird ein Teil dieser Gase durch Diffusion und Porenwanderung aus dem Brennstoff entweichen. Der sogenannte «Gas Release» liegt in den meisten Fällen zwischen 20 und 80 %. Die zurückbleibenden Gasblasen bewirken aber immer noch ein Schwellen des Brennstoffs, dem angesichts der auftretenden Kräfte keine Brennstoffhülle gewachsen ist.

Die festen Spaltprodukte können ebenfalls zum Schwellen des Brennstoffes beitragen. Bei der Spaltung entstehen aus einem Uran- oder Plutoniumatom zwei leichtere Atome. Jedes dieser beiden Spaltproduktatome ist zwar kleiner als das Ausgangsatom; die beiden Fragmente benötigen zusammen jedoch ein größeres Volumen im Kristallgitter. Besonders deutlich wird dies, wenn sich die Spaltprodukte in Form von metallischen Einschlüssen im Brennstoff abscheiden. Die Dichte dieser Metalle ist mehr als zweimal kleiner als diejenige des Brennstoffes. Das Schwellen der Carbide ist heute noch das Haupthindernis auf dem Wege zum Einsatz dieses Brennstofftyps in schnellen Brutreaktoren. Bei den Oxidbrennstoffen ist das durch Spaltgase verursachte Schwellen weniger ausgeprägt, da hier die Spaltgasblasen gegen das heiße Brennstoffzentrum wandern und sich dort in einem Zentralloch ansammeln (Abb. 4). Bei Betriebsunterbrüchen des Reaktors entstehen Risse im Brennstoff, durch welche die Gase dann aus diesem Hohlraum entweichen können. Gegenüber den Oxidbrennstoffen arbeitet man bei den Carbiden mit viel tieferen Zentrumstemperaturen. Die Temperaturdifferenz zwi-

schen Brennstoffperipherie und Zentrum beträgt dort, infolge der etwa 10mal größeren Wärmeleitfähigkeit, nur etwa 400 °C, gegenüber mehr als 1000 °C bei Uranoxidbrennstoff. Für die Wanderung der Mikroporen ist dieser Temperaturgradient beim Urancarbid zu klein, weshalb man ein größeres Schwellen beobachtet. Ähnlich wie die Carbide verhalten sich diesbezüglich auch die Urannitride.

Da die Spaltung meist asymmetrisch erfolgt, kann man eine Gruppe der leichteren Spaltprodukte und eine der schwereren unterscheiden. Die wichtigsten Vertreter sind Ar, Sr, Y, Zr, Mo, Ru in der leichten und Xe, Cs, Ba, Ce, Nd, Sm in der schwereren Gruppe. Durch die während der Bestrahlung steigende Verunreinigung durch diese Spaltprodukte wird die Stöchiometrie des Brennstoffes gegenüber dem Ausgangszustand verschoben. Obschon z. B. in Uranoxidbrennstoff aus einem gespaltenen Atom zwei neue Atome entstehen, binden diese durchschnittlich weniger als 1 Sauerstoffatom, da sie teils keine, teils bei den hohen Betriebstemperaturen instabile Oxide bilden. Beim Uranoxyd führt diese Verschiebung zu nichtstöchiometrischen Verbindungen der Form UO_{2+x} , wobei der Sauerstoffgehalt mit steigendem Abbrand zunimmt. Uranoxid mit weniger als 2 Sauerstoffatomen je Uranatom ist im Kontakt mit den üblichen Hüllmaterialien, wie z. B. rostfreiem Stahl, thermodynamisch stabil. Steigt das Sauerstoff/Uran-Verhältnis jedoch über 2, so beobachtet man eine oxidative Korrosion des Stahls. Man muß daher zu Beginn der Bestrahlung ein unterstöchiometrisches Uranoxid einsetzen, damit diese Grenze beim geplanten Abbrand nie überschritten wird. So entsteht, ausgehend von $UO_{1,95}$, bei 10 % Abbrand genau stöchiometrisches UO_2 . Ähnliche Verhältnisse sind beim Urancarbid zu erwarten. Da freier Kohlenstoff zur bekannten Kohlenstoffversprödung des Stahls führen kann, muß auch hier auf geeignete Weise der Gehalt an freiem Kohlenstoff möglichst tief gehalten werden.

Nicht nur die gasförmigen Spaltprodukte wandern längs des Temperaturgradienten gegen das heiße Brennstoffzentrum. Auch bei gewissen festen Spaltprodukten läßt sich eine solche Verschiebung der Konzentrationen beobachten. Am Beispiel von Abb. 5 sieht man, daß Elemente wie

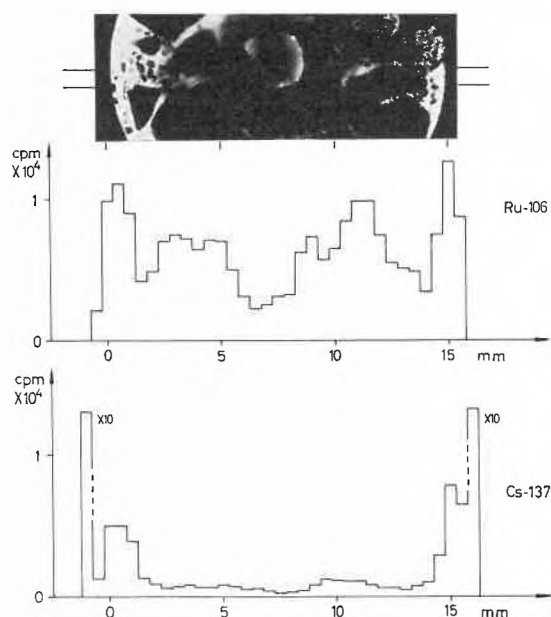


Abb. 5. Verteilung der Spaltprodukte Ru und Cs über einen Brennstoffquerschnitt (U-Pu-Oxid). Die Ru-Verteilung entspricht der Spaltstoffverteilung, wohingegen das Caesium zur Hülle diffundiert ist

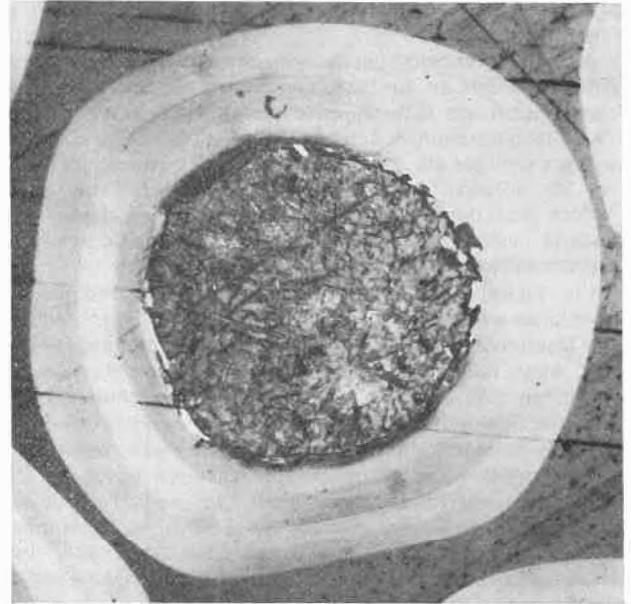
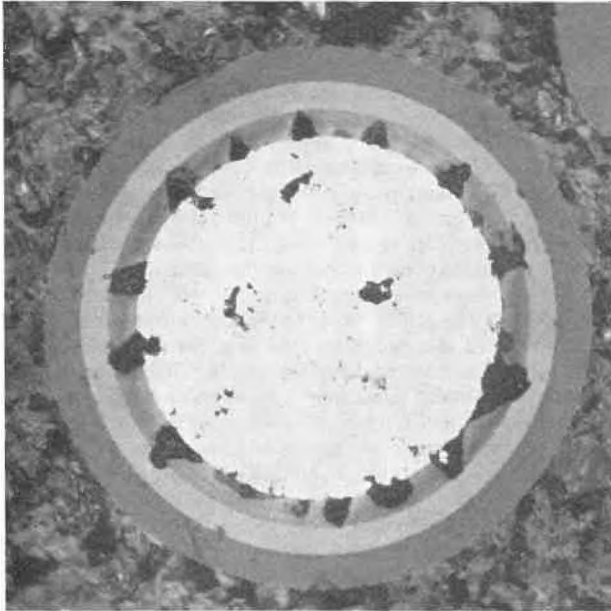


Abb. 6. Beschichtete Teilchen. Links mit Spearheads, welche durch die helle SiC-Schicht gestoppt wurden. Das rechte Teilchen enthält eine weiche Pufferschicht, die die Spearhead-Bildung unterbindet

Caesium, infolge ihres tiefen Siedepunktes, in den heißen Zonen gleichsam «verdampfen» und an der kühleren Hülle «kondensieren». Dieser Effekt wird noch unterstützt durch Reaktionen zwischen Spaltprodukten und Hüllmaterial. Infolge des dadurch entstehenden Konzentrationsgefälles verschiebt sich das Spaltprodukt laufend gegen die Hülle. Die chemische Korrosion der Hülle durch die Spaltprodukte stellt bei thermischen Brennstoffen keine großen Probleme. Neuere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß Jod, Tellur und Caesium, bei Abbränden von 10 % und mehr, Hüllen aus rostfreiem Stahl vollkommen zerstören können, wobei das Caesium nur im Kontakt mit überstöchiometrischem Uranoxid wirksam ist. In sauerstofffreien Brennstoffen, wie z. B. Urancarbid, ist es mit Stahl durchaus verträglich.

Bei den beschichteten Teilchen, welche in Hochtemperaturreaktoren zum Einsatz gelangen, erfüllen die Hüllschichten dieselbe Funktion wie die Hülle von Brennstoffstäben. Der Brennstoff besteht aus Urancarbid oder Urandioxid, welcher mit mehreren Schichten von pyrolytisch abgeschiedenem Kohlenstoff überzogen ist. Die Kohlenstoffhüllen verhindern den Austritt von Spaltprodukten in das Kühlgas. Diese Hüllen mit einer Dicke von etwa 0,1 mm widerstehen auch hohen Spaltgasdrücken ausgezeichnet. Durch die hochenergetischen Spaltfragmente wird jedoch die Hüllinnenfläche stark angegriffen. Es bilden sich die sogenannten «Spearheads» (Abb. 6), welche in extremen Fällen zum Bruch der Hülle führen können. Diese Spearhead-Bildung kann weitgehend unterbunden werden, wenn man direkt auf den Brennstoff eine weiche Schicht aus porösem Kohlenstoff aufträgt. Diese Schicht dient als Pufferschicht, welche die Spaltfragmente auffängt. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung von Siliciumcarbidsschichten, welche gegen diese Art von Angriff resistenter sind als der Kohlenstoff.

Bei den Partikeln mit Oxidkernen beobachtet man, beim Auftreten von starken Temperaturgradienten, den sogenannten Amöbeneffekt; infolge der Temperaturdifferenz findet ein Kohlestofftransport statt, durch welchen die Hüllschichten örtlich abgebaut werden. Der durch steigenden

Abbrand freiwerdende Sauerstoff bildet mit dem Kohlenstoff der Hülle Kohlendioxid im Gleichgewicht mit Kohlenmonoxid. Gemäß dem Boudouard-Gleichgewicht enthält das Gemisch an den kühleren Stellen weniger Kohlenmonoxid. Dies bewirkt, daß das hier andiffundierte CO, unter Bildung von Kohlendioxid, Kohlenstoff ablagert, während an der heißeren Seite der Kohlenstoff infolge Kohlenmonoxidbildung abgebaut wird.

Die beschichteten Teilchen lassen sich sehr wirtschaftlich einsetzen, da man mit ihnen höhere Abbrände erreichen kann als etwa mit Brennstoffstäben. Insbesondere gilt dies für den Kugelhaufenreaktor, bei welchem die abgebrannten Kugeln selektiv aus dem Kreislauf entfernt werden können. Gegenwärtig ist ein Versuch im Gange, bei dem ein solcher Brennstoff bis zu einem Abbrand von 72 % bestrahlt werden soll.



Schutzanzüge und -vorrichtungen gegen radioaktive Strahlung (Foto Dierks, Basel)



Effets biologiques des radiations ionisantes et radioprotection

Par P. Lerch *

Bien avant que la vie n'apparaisse sur notre planète, des radiations ionisantes étaient présentes à la surface de la terre, qu'elles proviennent de l'espace (rayonnement cosmique) ou des matières radioactives naturelles du sol. L'évolution des espèces végétales et animales, et plus près l'apparition de l'homme, ont dû s'assortir de cette condition qui a joué un rôle que rien ne permet de distinguer d'ailleurs de celui des autres contraintes de l'environnement. Actuellement encore, l'irradiation moyenne reçue par la population de notre globe est causée en majeure partie par ces radiations ionisantes d'origine naturelle. Le problème de leur danger est donc purement quantitatif et, à ce titre déjà, bien moins inquiétant que celui de nombreuses nuisances suscitées par le progrès technique (pollution chimique, par exemple) où des substances artificielles viennent interférer d'une manière toute nouvelle avec les équilibres naturels.

Introductions

L'organisme humain ne dispose malheureusement d'aucun sens qui lui rende perceptible les radiations ionisantes et seuls des instruments de mesure permettent d'en détecter la présence. Par surcroît, les effets des radiations ionisantes sur les individus irradiés ne sont que très exceptionnellement immédiatement observables. Le temps de latence d'apparition des troubles peut varier de plusieurs heures à quelques années. C'est pourquoi les radiations ionisantes sont souvent considérées comme des agents mystérieux et il est aisé d'entourer leur action de toute une légende fantaisiste; l'homme moderne se doit d'apprendre à mieux les connaître afin de démystifier le débat et de lui assurer toute la sécurité désirable.

Nous allons décrire le comportement des radiations ionisantes, leurs principaux effets biologiques et de tirer les règles générales de protection, propres à en réduire les risques au-dessous des normes communément admises, compatibles avec une existence normale.

L'action des radiations ionisantes sur la matière

Parmi les nombreuses espèces de radiations ionisantes, celles qui sont le plus souvent produites par l'homme et dont il faut se protéger sont:

- des radiations corpusculaires chargées lourdes, constituées de noyaux atomiques (rayons α , par exemple)
- des radiations corpusculaires chargées légères, formées d'électrons ou de positrons (rayons β)
- de radiations corpusculaires non chargées, formées de neutrons
- des radiations électromagnétiques de très haute fréquence, rayons X produits dans des machines électriques, ou rayons γ issus de transformations radioactives.

Les substances radioactives émettent des rayons α , des rayons β ou des rayons γ ; dans les réacteurs nucléaires, la fission des noyaux lourds donne naissance à des neutrons et à des rayons γ , tout en produisant des substances radioactives. Les machines électriques radiogènes de très loin les plus répandues sont les générateurs de rayons X.

Lorsqu'elles traversent la matière et interagissent avec elle, toutes ces radiations, malgré des comportements primaires qui peuvent être très différents, ont pratiquement la même action résultante: elles produisent l'*ionisation* ou l'*excitation* des molécules touchées. Une molécule ionisée est une molécule qui a perdu l'un de ses électrons: elle s'est transformée en un ion positif; l'électron percuté est le plus souvent capté par une autre molécule qui se transforme en un ion négatif. Ainsi tout au long de sa trajectoire, la radiation va produire une gaine plus ou moins dense d'ions positifs et négatifs. Les molécules excitées n'ont pas perdu d'électrons, mais ont acquis une grande

énergie qui leur confère des propriétés nouvelles. La vie des ions et des molécules excitées produits par les radiations est très courte: ces entités moléculaires éclatent quasi instantanément en radicaux libres ou fragments moléculaires qui, doués d'une très haute réactivité, vont réagir de manière anarchique avec les molécules environnantes.

D'emblée, deux modes d'action des radiations ionisantes doivent être distingués, car ils correspondent à des mécanismes différents:

- les radiations ont une *action directe* sur les molécules qu'elles percutent, pour les ioniser ou les exciter, et finalement les détruire le plus souvent. C'est un mécanisme purement physique quasi instantané, à traiter comme un problème de tir sur cible.
- les radiations ont une *action indirecte* sur d'autres molécules, plus ou moins éloignées de la trajectoire. Ces dernières sont néanmoins transformées par l'intermédiaire des radicaux libres, déchets des molécules détruites par action directe. C'est un mécanisme chimique, d'une chimie «chaude» à cause des énergies élevées disponibles, qui entraîne des chaînes de réactions successives, dont les effets peuvent se prolonger longtemps après l'irradiation.

A ce stade, mentionnons une possibilité d'intervention au niveau de l'action indirecte: si l'organisme irradié a été préalablement traité par une substance qui présente une affinité particulière aux radicaux libres, l'action sera partiellement déviée sur les molécules de cette substance, épargnant ainsi dans une certaine mesure les constituants normaux de l'organisme. Les substances *radioprotectrices* constituent donc une manière de diminuer l'effet des radiations; leur étude, comme leur emploi, bien que prometteurs, n'en sont qu'à leur début. D'ailleurs, d'auteurs substances ont un effet inverse et sont radiosensibilisatrices.

Notions de radiobiologie

Dans l'organisme irradié, les actions directes sont le plus souvent sans effet: la plupart des molécules touchées sont des molécules d'eau, parce que les plus nombreuses, et leur destruction est sans conséquence. Pourtant, lorsque la molécule touchée fait partie d'une structure vitale, l'effet peut être considérable; c'est ainsi qu'une modification du matériel génétique est possible par action directe et représente un danger considérable.

L'action indirecte des radiations, par les réactions chimiques variées qu'elle met en œuvre, induit des transformations anormales dans les cellules vivantes; non seulement les énergies disponibles sont particulièrement élevées mais elles interviennent de manière «sauvage», non planifiée. Le plus souvent, les cellules atteintes sont condamnées à mort, leur destruction effective pouvant se manifester immédiatement, ou au contraire, après un temps de latence très long.

* Dr Pierre Lerch, professeur et directeur de l'Institut d'Electrochimie et de Radiochimie à l'EPF-Lausanne

Les tissus et les organes irradiés sont à leur tour d'autant plus endommagés que les cellules dont ils sont faits sont touchées en plus grand nombre. Si le nombre est petit, ils peuvent maintenir une activité normale, voire réagir et récupérer; si la proportion des cellules touchées est élevée, ils seront malades, leur fonctionnement sera perturbé, voire même interrompu, et dans les cas les plus graves, à titre définitif. L'individu lui-même souffrira dans la mesure où tissus et organes ne récupéreront pas et d'autant plus que leur vitalité sera plus atteinte; à la limite, il en mourra. Il est important de bien comprendre que la gravité dépend essentiellement de la quantité de radiations reçues, les effets nocifs résultant principalement d'une quantité anormalement élevée.

A ce stade, il faut préciser deux lois générales de la radiobiologie; la première indique que les espèces végétales et animales sont très différemment sensibles aux radiations ionisantes; d'une manière générale, une espèce est d'autant plus sensible que son organisme est plus complexe. Alors que les êtres unicellulaires supportent encore des doses considérables, des quantités de radiations ionisantes mille fois plus faibles sont mortelles pour les mammifères, et l'homme plus particulièrement.

La seconde loi précise que les divers tissus ou organes d'un organisme ont eux-mêmes une sensibilité très variable: les plus sensibles sont ceux dans lesquels l'activité de reproduction cellulaire est la plus intense; en d'autres termes les tissus ou organes capables de se régénérer, comme le tissu épithélial de la peau par exemple, souffrent le plus des radiations ionisantes, alors que ceux qui n'évoluent plus, comme le système nerveux par exemple, supportent des quantités de radiations bien plus élevées. Ainsi, chez l'homme, on trouve parmi les tissus ou organes très radiosensibles: la peau, les muqueuses tapissant les parois du tube digestif, les organes formateurs des globules sanguins (moëlle osseuse, rate, ganglions lymphatiques), les organes de la reproduction (testicules, ovaires). C'est la raison pour laquelle les radiations ionisantes sont utilisées en médecine pour le traitement des tumeurs, et notamment des tumeurs cancéreuses, dont le tissu se développe très rapidement. Pour une raison différente, dont l'explication est plus délicate, les yeux sont également sensibles aux radiations ionisantes.

Il résulte de ces lois et de la conclusion précédente que l'irradiation totale d'un individu est beaucoup plus dangereuse que celle d'une partie de l'organisme seulement. En revanche, les extrémités des membres, loin des organes radiosensibles, peuvent supporter des quantités de radiations plusieurs dizaines de fois supérieures à celles du tronc, siège de ces organes.

De plus, la durée de l'irradiation n'est pas indifférente; la même quantité de radiations ionisantes, subie lentement, ou sous la forme de doses fractionnées dans le temps, est le plus souvent bien moins nocive que si l'irradiation est butale, de courte durée, l'organisme n'ayant pas la faculté de récupérer.

Enfin, l'âge de l'individu irradié joue un rôle; chez les enfants, et plus encore chez l'embryon et le nouveau-né, l'activité de reproduction cellulaire est évidemment plus élevée que chez l'adulte. A certains stades du développement même, correspondants à la formation ou au développement des organes, la radiosensibilité peut être momentanément très grande, des doses faibles mais données en un temps très court pouvant déjà produire des malformations; il en résulte que les futures mères et les jeunes enfants doivent être plus particulièrement protégés, car bien plus radiosensibles.

Le cas de catastrophe nucléaire excepté, les seules circonstances où une irradiation d'intensité suffisante pourrait avoir lieu sont celles des examens médicaux aux

rayons X; le médecin radiologue connaît bien les cas où de tels examens sont contre-indiqués et sait quelles précautions doivent être prises lorsqu'un examen doit absolument avoir lieu (protection des organes sensibles). De toute manière, une grande prudence doit être observée quant aux diagnostics par rayons X, les quantités de radiations reçues étant souvent fort élevées, de loin supérieures à celles reçues aux environs d'une centrale nucléaire notamment.

Effets des radiations sur l'homme et la population

L'action des radiations ionisantes sur les organes ou tissus radiosensibles cités plus haut produit chez l'homme de nombreux effets, dont la description détaillée est du ressort de la pathologie. Nous ne nous y arrêtons pas, si ce n'est pour constater, globalement, qu'aucun de ces effets n'est spécifique aux radiations ionisantes.

Ainsi, par exemple, les brûlures de la peau consécutives à son irradiation sont semblables à celles produites par d'autres agents physiques, comme le chaud ou le froid. Il n'y a donc pas de symptômes propres à l'action des radiations ionisantes; par contre, l'état général de l'individu irradié permet d'établir une relation de cause à effet: il y a un syndrome d'irradiation, au moins sous l'action de quantités de radiations suffisantes pour que l'effet soit aigu.

Les résultats de l'action des radiations sur certains organes ou tissus radiosensibles, comme ceux énumérés plus haut, peuvent être considérés comme des effets létaux, c'est-à-dire causés par la destruction d'un nombre plus ou moins élevé de cellules. Les radiations ionisantes peuvent en outre provoquer dans toute matière vivante un développement anarchique conduisant à l'apparition d'un cancer. Très rare pour de faibles quantités de radiations ionisantes, cet effet cancérigène exige le plus souvent des doses considérables sur la région à cancériser (plus de dix fois supérieures à celles qui produiraient la mort de l'individu, s'il était irradié en totalité et dans un temps court). Pratiquement, c'est souvent une lente mais constante irradiation d'un endroit déterminé de l'organisme qui peut provoquer l'apparition d'une tumeur cancéreuse, même après de nombreuses années. Il faut remarquer ici que plusieurs substances chimiques possèdent la même propriété et qu'en particulier la fumée de cigarettes contient des produits cancérigènes d'une activité redoutable, correspondant à des doses considérables de radiations ionisantes.

Enfin, à côté des effets létaux et cancérigènes, les radiations ionisantes ont le pouvoir de produire des mutations dans le matériel génétique des cellules touchées. Ces modifications du matériel génétique se traduisent par l'apparition de diverses malformations, soit que la cellule devienne incapable de se diviser, soit qu'elle acquière des propriétés nouvelles. Ces dernières auront des répercussions plus ou moins importantes sur les propriétés de l'organe ou du tissu dont la cellule fait partie et qu'elle transmettra désormais à ses descendantes. Au niveau de l'individu irradié, le résultat est le plus souvent négatif, diminuant l'espérance de vie et probablement la vitalité déjà.

Cette action revêt une très grande importance lorsqu'elle a lieu sur les cellules des lignées germinatrices, lors de l'irradiation des organes de la reproduction. En effet, les effets létaux et cancérigènes, comme les effets mutagènes sur des cellules hors des organes de la reproduction, se soldent par l'apparition de lésions corporelles, restreintes à l'individu irradié, et qui disparaissent avec sa mort. Au contraire, les effets mutagènes sur les éléments germinatifs seront transmis à la descendance de l'individu irradié. Le danger n'est plus le fait d'une seule personne, mais intéresse la collectivité à laquelle elle appartient. Or,

les effets mutagènes semblent irréversibles, et déjà produits par des faibles quantités de radiations. Ainsi, peu importe à quel rythme l'individu est irradié, le total compte seul. La modification du matériel génétique au niveau de la collectivité est certainement le dommage le plus sérieux dû aux radiations ionisantes, bien que là encore il faille se rappeler que l'homme utilise des substances chimiques dont le pouvoir mutagène est loin d'être négligeable (ainsi dans des drogues comme le LSD).

Doses maxima admissibles

La protection de l'individu contre l'action des radiations ionisantes doit être préventive et consiste à limiter l'irradiation. Pour cela, la connaissance des doses maxima admissibles est nécessaire. Un certain nombre d'effets létaux obéissent à une loi de seuil, et pour s'en protéger efficacement, il suffit que la quantité de radiations reçues reste inférieure à la dose seuil. Malheureusement, d'autres effets, génétiques notamment, se produisent aux doses les plus basses, mêmes bien inférieures au niveau de l'irradiation naturelle. Pour établir les doses maxima admissibles, il faut alors recourir à une évaluation relative des risques encourus par l'irradié, comparés à ceux que chacun admet comme normaux et compatibles avec l'existence, c'est-à-dire liés à des activités utiles, au même titre que l'emploi des radiations ionisantes pour le diagnostic et la thérapeutique ou pour la production d'énergie. Il serait en effet parfaitement illogique de refuser un risque dû à l'irradiation, tout en acceptant d'en courir d'autres, tout aussi grands. Ainsi, par exemple, on peut comparer la diminution de l'espérance de vie qui accompagne le fait de conduire une automobile, ou de fumer plusieurs cigarettes chaque jour, avec celle que produit l'irradiation par une certaine dose de rayons X.

Actuellement la dose maximum admissible pour une personne professionnellement irradiée est fixée à 5 rem par an (irradiation totale de l'organisme), à condition que le total reçu ne dépasse jamais 5 fois l'âge diminué de 18 ans, ou en d'autres termes, le produit de 5 rem par le nombre d'années écoulées depuis l'âge de 18 ans.

Le rem est l'unité de dose utilisée en radioprotection; pour les rayons X, γ et β , il est pratiquement égal au rad, unité de dose absorbée définie en dosimétrie (1 rad correspond à l'absorption de 0,01 Joule par kg de matière irradiée); pour les autres radiations (α , neutrons,...) dont l'action est plus intense, des facteurs d'efficacité biologique plus grands que l'unité permettent de passer des rad aux rem et de comparer ainsi l'action des diverses radiations. A propos d'unités, il faut se garder de confondre ces unités de dose absorbée, qui expriment l'action des radiations sur la matière, avec les unités de quantité de radioactivité, qui donnent le nombre d'atomes radioactifs qui se désintègrent en un temps donné. La radioactivité d'un radionucléide s'exprime en Curie (1 Ci est égal à 37 milliards de désintégrations par seconde). Il n'est possible de passer d'une unité à l'autre que lorsque toutes les conditions physiques de l'irradiation sont connues (ce qui est rarement le cas). Le calcul est affaire de spécialistes et doit souvent être remplacé par des mesures délicates. Au niveau de l'individu, la dose de 5 rem par an est vraiment faible et représente un risque très inférieur à celui que courent bon nombre de travailleurs d'autres professions dans l'exercice de leur fonction.

En revanche, cette dose serait encore trop élevée si elle concernait l'ensemble de la population, à cause du danger génétique. Or, le nombre de personnes professionnellement exposées aux radiations est très petit par rapport à cet ensemble. Pour ce dernier, le principe a été admis que la dose maximum admissible n'atteigne jamais le double du niveau naturel d'irradiation. La dose moyenne

reçue par personne à la surface de notre globe, due aux causes naturelles (rayonnement cosmique, radioactivité du sol, radioactivité naturelle du corps...) est égale à environ 100 mrem par année. Ainsi, l'irradiation de chaque individu par des sources artificielles (médecine, centrales nucléaires, essais atomiques...) devrait toujours rester inférieure à 0,1 rem par année.

Dans des zones délimitées, où une surveillance continue est organisée (centres hospitaliers, proximité d'établissements nucléaires...), la dose maximum admissible peut être portée à 0,5 rem par année, pour autant qu'elle ne concerne que de petits groupes de population.

Ces normes ont valeur légale en Suisse et sont d'ailleurs agréées aussi par la plupart des nations. Elles ont été établies par un organisme international où siègent les meilleurs spécialistes venant du monde entier. A ce propos, il est bon de rappeler que les doses maxima admissibles ne doivent en aucun cas être considérées comme des doses de tolérance. Avec l'aide des autorités et des spécialistes préposés à cette tâche, chaque utilisateur des radiations ionisantes a le devoir de limiter au minimum l'irradiation des personnes et la maintenir si possible bien au-dessous des doses admissibles.

Contrôle de la radioprotection

L'irradiation de l'individu peut résulter de deux causes: l'irradiation externe, due aux radiations ionisantes émises par des sources diverses à l'extérieur, et la contamination radioactive de l'organisme par des substances radioactives (irradiation interne). Cette dernière cause est celle qui occasionne le risque le plus élevé, car elle provoque une irradiation continue de l'individu. De plus, les matières radioactives incorporées à l'organisme en sont difficilement séparables. Pour éviter cette contamination de l'organisme, une surveillance générale de la radioactivité de l'environnement est organisée dans chaque pays, afin d'assurer que l'air respiré par la population, l'eau consommée et les aliments ne contiennent que des quantités négligeables de substances radioactives. C'est ainsi qu'il existe en Suisse tout un réseau de contrôle de la radioactivité (Commission fédérale de surveillance de la radioactivité) qui assure une surveillance permanente de la contamination radioactive de l'environnement.

Le résultat des contrôles précédents, comme celui de la surveillance de tous les utilisateurs de radiations ionisantes (Commission fédérale de la protection contre les radiations, Section de la radioprotection du service fédéral de l'hygiène publique; Caisse nationale suisse d'assurances en cas d'accidents) montrent que les cas de dépassement de doses maxima admissibles sont très peu fréquents et qu'en général, l'irradiation des personnes (professionnels ou non) reste très inférieure à ces doses. La comparaison des niveaux d'irradiation naturels et artificiels indique que l'homme moderne n'a accru le niveau naturel que d'un tiers environ jusqu'ici. La plus grande partie de cette augmentation (près de 95 %) est due aux utilisations médicales. Elle ne devrait pas augmenter à l'avenir; le perfectionnement des méthodes d'examen doit au contraire la diminuer et largement compenser son extension. La contamination générale de l'environnement par les retombées radioactives des essais d'armes nucléaires n'atteint pas 5 % de l'accroissement du niveau d'irradiation. Il devrait diminuer si les hommes ont la sagesse de maintenir les restrictions apportées à ces essais. Enfin, les centrales nucléaires ne participent actuellement à cette augmentation que pour 1 % environ: c'est très peu.

Ces résultats réconfortants ne sont pas le fait du hasard, mais résultent de ce que le danger des radiations ionisantes, comme la manière de s'en protéger efficacement, sont maintenant bien connus.



Stand der Anwendung starker Strahlungsquellen in der Chemie und Kunststoffindustrie

Von J. Hoigné *

Ziel dieser Zusammenfassung ist, die Fachleute zu informieren, wie die Chemiker heute den Einsatz hochenergetischer Strahlung zur direkten Initiierung chemischer Reaktionen beurteilen und welche Arbeiten bei der Inrescor AG auf diesem Gebiete mit besonderem Akzent verfolgt werden.

Die als Lichtbildervortrag anlässlich des Reaktorkolloquiums des EIR vom 7. November 1971 dargelegten Ausführungen sollen hier in teilweise ergänzter Form wiedergegeben werden **.

1. Einleitung

Das Thema beschränkt sich auf die Anwendungen großer Strahlungsquellen in der Chemie und Kunststoffindustrie. Nicht behandelt werden somit andere wichtige Anwendungsgebiete der Strahlungsschemie wie Dosimetrie, Szintillationstechnik, Massenspektroskopie, Anwendungen der Strahlung als Werkzeug in der chemischen Reaktionskinetik wie kinetische Spektroskopie oder Anwendungen in Medizin und Biologie. Auch wird nicht auf den Einsatz von Bestrahlungsverfahren für Sterilisationen, Hygienisierungen und Entwesungen näher eingegangen, obwohl die Inrescor AG auch diese letzteren Themen bearbeitet.

Ein wesentlicher Fortschritt, den die angewandte Strahlungsschemie in den letzten fünf Jahren erreichte, besteht darin, daß sehr viele Unterlagen nun auch aufgrund von Pilotversuchen und Kalkulationen erarbeitet wurden, mit denen heute die Grenzen der Möglichkeiten schärfer erkannt werden.

1.1. Bestrahlungsanlagen

Für die vorwiegende Zahl der in Abschnitt 2 behandelten Prozesse wie Polymerisationen, Härtung von Lackbeschichtungen, Vernetzung von Polyäthylen, aber auch für Sterilisationen muß ein Material so lange einer Strahlungsquelle exponiert werden, bis es einige Mrad (Mega Radiation Absorbed Dose) absorbiert hat. Für Emulsionspolymerisationen und Hygienisierungen können jedoch einige hundert krad ausreichen.

Umrechnung:

$$1 \text{ Mrad} = 10^8 \text{ erg/g} = 10 \text{ J/g} = 6,242 \cdot 10^{12} \text{ eV/kg} = 2,3892 \text{ cal/g}$$

$$1 \text{ Mrad} = \frac{1}{360} \text{ kWh abs. Energie/kg}$$

$$1 \text{ t} \cdot \text{Mrad} = 2,8 \text{ kWh abs. Energie}$$

Vorausgesetzt, daß $\frac{1}{4}$ der von einer Quelle emittierten Energie in einem Bestrahlungsgut absorbiert wird, muß die Quelle 1,1 kW Leistung aufweisen, damit pro Stunde 100 kg Produkt eine Dosis von 1 Mrad absorbieren. Entsprechend sind hier unter starken Strahlungsquellen solche zu verstehen, die Strahlungsleistungen in der Größenordnung von Kilowatt aufweisen.

* PD Dr. J. Hoigné, Inrescor, AG für industrielle Forschung und Strahlennutzung, CH-8603 Schwerzenbach.
Aus dem Vortrag des Reaktorkolloquiums des EIR vom 7. November 1971.

** Wir danken der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie für die Überlassung dieses Beitrages, der teilweise gekürzt als Beilage zum SVA-Bulletin 13 (1972) erschienen ist.

Als starke Strahlungsquellen verwendet man einerseits radioaktive Isotopen und andererseits Elektronenbeschleuniger. Wegen der schlechten Energiekonversion mittelergetischer Elektronen zu Röntgenstrahlen finden Röntgenquellen in der angewandten Strahlungsschemie heute kaum Beachtung.

Als radioaktives Isotop wird immer noch vorwiegend das Kobalt-60 eingesetzt. Man erhält das Kobalt-60 aus Kobalt-59, das in Reaktoren langsamen Neutronen exponiert wird. Seine Einsatzmöglichkeiten lassen sich anhand folgender Anhaltspunkte diskutieren: Die von ihm emittierte Gammastrahlung, die für die Bestrahlung verwertet wird, hat eine Energie von etwa 1,2 MeV und entsprechend ein Materialdurchdringungsvermögen einer Halbwertsschichtdicke von etwa 11 g/cm². 100 kCi des Materials senden 1,5 kW Gammastrahlung aus und werden in enkapsulierter Form zu etwa Fr. 2500.-/kCi gehandelt. Die Halbwertszeit beträgt 5,3 Jahre. Die Strahlungsintensität in Bestrahlungsbunkern, in denen Produkte der Strahlung ausgesetzt werden, beträgt im Falle starker Quellen in der Größenordnung von 0,1 MR/h und die Intensität der im Produkt absorbierten Dosis entsprechend 0,1 Mrad/h. Die ausnutzbare Bestrahlungszone hat ein Volumen von Kubikmetern. Heutiges Hauptanwendungsgebiet: Sterilisation medizinischer Eingartikeln.

Elektronenstrahlen erhält man durch eine Beschleunigung der an einer Glühkathode emittierten Elektronen in einem elektrischen Feld. Die in einem evakuierten Rohr beschleunigten Elektronen verlassen dieses durch ein dünnes Metallfenster. Damit größere Flächen bestrahlt werden können, werden die Elektronenstrahlen durch ein elektrisches oder magnetisches Feld über einen mehr oder weniger breit ausgelegten «Scanner» gependelt.

Das Materialdurchdringungsvermögen von Elektronenstrahlen wird weitgehend durch die Energie der Elektronen gegeben. Diese wird je nach Anwendungszweck gewählt.

Beispiel:

15-kV-Beschleuniger für Bildschirmröhren, Fluoreszenzschirme (Materialdurchdringung etwa 10 µm)

400-kV-Beschleuniger für Bestrahlung dünner Schichten außerhalb des Beschleunigerrohres. Lackbeschichtungen; Textil- und Folienbahnen; Kabelisolationen usw. (Materialdurchdringungsvermögen etwa 1 mm)

<10-MV-Beschleuniger für Sterilisationen fertig verpackter Medizinalartikel; Härtung von imprägniertem Holz; Vernetzung dicker Kabelisolationen usw. (Materialdurchdringungsvermögen bis etwa 5 g/cm²)

Die emittierte Strahlung ist hier gerichtet, und die Dosisintensitäten können sehr hoch sein. Für eine 40-kW-Lackplatten-Bestrahlungsanlage von 400 kV–100 mA beträgt die Dosisintensität, falls der Strahl über eine Bestrahlungs-

zone von 2 m Breite und 10 cm Länge gependelt wird, 1 Mrad/s, und die Bestrahlungsleistung bezüglich behandelter Oberfläche beträgt etwa $180 \text{ m}^2 \cdot \text{Mrad}/\text{min}$. Ein solcher 40-kW-Beschleuniger kostet etwa Fr. 600 000.– ohne Abschirmung und Conveyor.

Welche Strahlungsquelle man zu wählen hat, ergibt sich aufgrund des Ortes, an dem die absorbierte Energie zu lokalisieren ist, der gewünschten Dosisintensität und anderer bestrahlungstechnischer Gegebenheiten. Die Art der Strahlungsanlagen, die für chemische Anwendungen zu wählen ist, wird jedoch nicht allein durch bestrahlungstechnische, sondern vorwiegend durch reaktionskinetische Gegebenheiten bestimmt. *Beispiel:* Polymerisationsreaktionen können je nach System durch Radikal-Radikal-Rekombinationen (Reaktionsgeschwindigkeit prop. Konz. $R \cdot ^2$) oder durch nachdiffundierenden Sauerstoff (RG prop. Konz. $R \cdot ^0$) abgebrochen werden. Im ersteren Fall wird eine tiefe Dosisintensität, im zweiten jedoch eine sehr hohe notwendig sein, damit die konkurrenzierenden Abbruchreaktionen (RG prop. Konz. $R \cdot ^1$) gegenüber der Kettenreaktion klein bleiben.

Im Vortrag wurden folgende Bestrahlungsanlagen anhand von Lichtbildern besprochen:

- γ -Labor-Anlagen mit Versuchsaufbau für Emulsionspolymerisationen, Inrescor AG
- γ -Sterilisations-Anlage, Braun (BRD)
- γ -Synthese-Anlage für Äthylenbromid, Dow (USA)
- e--Labor-Anlage (400 kV, 10 mA) mit Versuchsaufbau für Textilbehandlungen und Lackbeschichtungen, Inrescor
- e--Pilot-Anlage (400 kV, 50 mA), Steinemann (St. Gallen/Haefely (Basel))
- e--Pilot-Anlage mit Lackstraße, Parisot/Sames (F)
- e--Pilot-Anlage mit Lackstraße, Werner & Pfleiderer/BBC (Stuttgart)

Relativ starke Strahlungsquellen der Schweiz:

γ -Quellen

- 10 bis 100 kCi: Sulzer-Sterilisationsanlage der Swiss Sterile (Produktion) Catgut, Neuhausen
- 1 bis 10 kCi: 2 AECC-Gammacell 220 bei Inrescor (Labor)
- 2 AECC-Gammacell 220 im Laboratorium für physikalische Chemie, ETH-Lausanne
- 1 AECC-Gammacell 220 am EIR, Würenlingen bei CIBA-GEIGY, Stein

Elektronenbeschleuniger:

- 600 kV, 50 mA, 120-cm-Strahlzone (Pilot) Haefely-Anlage bei Steinemann, St. Gallen
- 400 kV, 10 mA, 40-cm-Strahlzone (Labor/Pilot) Haefely-Anlage bei Inrescor
- 2 MV, 50 ns, 7-A-Pulsbeschleuniger (Labor) Febetron 705, Laboratorium für physikalische Chemie, ETH-Zürich

spricht. Im Mittel werden in Wasser oder organischen Systemen etwa 30 eV Energie/Ionisation verbraucht. Ein 1 MeV Strahlungsquant initiiert somit 30 000 Sekundärelektronen, über welche die Energie schlußendlich auf die Materie übertragen wird. Ob die primäre Wechselwirkung dabei durch einen Elektronenstrahl oder Gammastrahl erzeugt wird, ist dabei Nebensache (1 : 30 000).

Über die chemischen Folgereaktionen kann man herausgreifen: Wird ein isoliertes Molekül elektronisch angeregt oder ionisiert, so hat dieses Molekül sehr viel Zeit, um sich zu «überlegen», auf wie viele Arten es zerfallen kann. Denken Sie an das vielfältige Zerfallsspektrum, das in einem Massenspektrographen beobachtet wird. Zur Durchführung chemischer Prozesse arbeiten wir jedoch nicht mit isolierten Molekülen, sondern mit Festkörpern, Flüssigkeiten oder Gasen. Es sind somit entsprechende Akzeptor- und Abfänger-moleküle für Anregungszustände, geladene Teilchen und Radikale vorhanden, die rasch in das System eingreifen und den Reaktionsablauf bestimmen. Über diese kann der Ablauf auch gelenkt werden. Die angewandte Strahlungsschemie befaßt sich mit diesen Folgereaktionen.

Für die weiteren Ausführungen kann herausgegriffen werden: Durch diverse Fragmentierungsreaktionen entstehen aus Molekülen chemisch reaktive Radikale und Ionen. Ein großer Teil der Radikale kann in geeigneten Systemen radikalisch verlaufende Kettenreaktionen initiieren. Die Ionen können im Prinzip ionische Reaktionen auslösen. Für die Polymerchemiker soll hervorgehoben werden, daß es sich bei den gebildeten Ionen um «freie Ionen» handelt, d. h. Ionen ohne Gegenion. Entsprechend erhält man andere ionische Polymerisationsgeschwindigkeiten und Copolymerisationsverhältnisse als in katalytischen Systemen. Diese freien Ionen sind aber auch äußerst empfindlich gegenüber Verunreinigungen wie Wasser: Die Carboniumionen übertragen sofort ein Proton auf eine Base wie H_2O , und es entsteht H_3O^+ und ein organisches Radikal. Eine solche Abfängerreaktion ist beispielsweise für die Polymerisationskinetik von flüssigem Styrol bereits bei einem Wassergehalt von nur $10^{-8} \text{ mol/Liter}$ die entscheidende Kettenabbruchreaktion. Wollen wir die ionischen Reaktionen studieren oder technisch ausnutzen, so muß man sehr trockene und reine Systeme zur Hand nehmen. Eine bekannte Möglichkeit ist die, daß man bei tiefen Temperaturen und in kristallinen Monomeren arbeitet, um das H_2O von der Reaktion auszuschließen. Die Ringöffnungspolymerisation von kristallinem Trioxan ist ein Beispiel einer solchen ionischen Polymerisation. Sieht man jedoch von derartigen hochreinen Systemen ab, so kann man festhalten, daß auch die bei der Bestrahlung gebildeten Kationen über Protonenübertragungsreaktionen schließlich Radikale produzieren. Über das ganze Reaktionsgeschehen gemittelt, entstehen in organischen oder wässrigen Systemen 2 bis 3 Radikale pro Primärlonisation.

Falls pro Ionisation im Mittel 30 eV Energie benötigt werden, erhalten wir folgende Menge Ionen pro Mrad und kg:

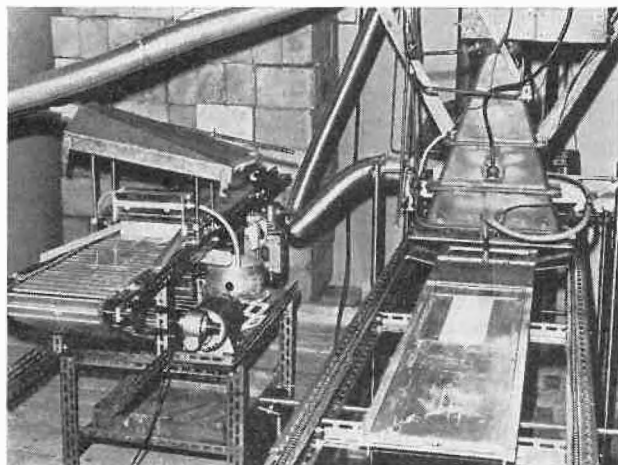
$$1 \text{ Mrad} = 6,242 \cdot 10^{22} \text{ eV/kg} \sim \frac{1}{30} \cdot 6,2 \cdot 10^{22} \text{ Primärlonisationen/Mrad} \cdot \text{kg} \\ \sim 3,3 \cdot 1,04 \text{ mmol Primärlonisationen/Mrad} \cdot \text{kg}$$

1.2. Strahlungswirkung

Dringt ionisierende Strahlung in die Materie ein, so wird sie da und dort aus den Molekülen Sekundärelektronen herausschlagen, die dann auch ihrerseits da und dort mit der Materie in Wechselwirkung treten.

Nur relativ wenig Energie kann bei einer einzelnen Wechselwirkung auf ein Molekül übertragen oder auf einem Einzelmolekül lokalisiert werden: nur die Energie einer elektronischen Anregung, die im Grenzfall einer Ionisation ent-

Falls über den gesamten Reaktionsablauf 3mal mehr Radikale gebildet werden (10 Radikale/100 eV abs. Energie), werden in einem Produkt, das mit 1 Mrad bestrahlt wird, 10,4 mmol Radikalteilchen/kg gebildet.



Blick in den Bestrahlungsraum der Inrescor AG.

Rechts: Elektronenbeschleuniger. Lackierte Lackproben fahren unter dem Elektronenstrahl durch und werden ausgehärtet. Ersichtlich ist unter dem «Scanner» die Inertgas-Schleuse, in die die lackierten Proben einfahren. Links: Kleine Labor-Vorhanggießmaschine zum Auftragen der Beschichtungen

1.3. Kostenabschätzung für die Strahlungsinitiation chemischer Reaktionen

1.3.1. Bestrahlung mit Kobalt-60

Unter Voraussetzung der in Abschnitt 1.1 bis 1.2 beschriebenen Gegebenheiten kann folgende Grobkalkulation durchgeführt werden:

1 kW Energieemission benötigt 66 kCi Kobalt-60 und, falls 85 % der γ -Zerfallsenergie aus dem Kobaltstab austritt, 78 kCi. Unter Berücksichtigung eines kCi-Preises von Fr. 2500.– und 14prozentiger praktischer Wertverminderung/Jahr wegen Zerfall und 6 % Zins ergeben sich ohne Abschreibung Kosten für die emittierte Energie von Fr. 5.–/kWh (8000 h/a 100prozentige Auslastung bei Voll-Last). Demgegenüber stellt sich der Preis der in einem Stückgut absorbierten Energie (Bestrahlungskosten) für besonders rationell ausgelegte Großanlagen auf $> \text{Fr. } 200.-/t \cdot \text{Mrad}$, d. h. $> \text{Fr. } 72.-/\text{kWh}$. Der Faktor von über 10 zwischen den Kosten der emittierten Energie und den Bestrahlungskosten ist wie folgt zu erklären: Bei günstigen Quellenanordnungen wird höchstens $\frac{1}{4}$ der emittierten Energie im Bestrahlungsgut absorbiert, falls eine mechanisch nicht allzu komplizierte Behälter-Umlauftransportvorrichtung installiert wird, und vorausgesetzt wird, daß die Dosishomogenität über den Behälter im Bereich von $\pm 20\%$ liegt. Der Rest des Preisverhältnisses rührt von Kapital- und Unterhaltskosten für Abschirmung, mechanische Einrichtungen, Prozeßsteuerungen usw. her. Die Kosten der Strahlungsenergie machen somit nur einen kleinen Teil der Kosten eines Bestrahlungsverfahrens aus. Werden pumpbare Produkte bestrahlt, so dürfte der Bestrahlungspreis je nach Fall wesentlich oberhalb der reinen Strahlungsenergiekosten von Fr. 5.–/kWh (Fr. 14.–/t · Mrad) und möglicherweise unterhalb Fr. 72.–/kWh (Fr. 200.–/t · Mrad) liegen. Entsprechend ergibt sich ein Preis pro Mol Radikale mit den in Abschnitt 1.1 gegebenen Umrechnungen von $> \text{Fr. } 20.-$ bis Fr. 300.– in günstigen Fällen.

1.3.2. Bestrahlung mit einem 400-kV–100 mA-Beschleuniger

Kostet ein 40-kW-Beschleuniger Fr. 600 000.– und berücksichtigt man eine Abschreibung über 10 Jahre, Zins 6 %, Unterhalt und Energie Fr. 60 000.–/Jahr, so kostet die emit-

tierte Energie bei einem 4000-Stunden-Betrieb Fr. 1.–/kWh (Minimalkosten für heutige Anlagen). Unter Berücksichtigung von Abschirmungsraum, Transportsystem usw. und 70 % Auslastung kommt jedoch der Bestrahlungspreis für Platten (Lackhärtungen) auf etwa Fr. 0.02/m² · Mrad. Bezogen auf 200 g Beschichtung pro m² Platte würde sich ein Preis für die im Lack absorbierte Dosis von Fr. 0.10/Mrad · kg ergeben oder einen Preis von Fr. 10.–/mol Radikale, produziert in der Beschichtung. Auch hier sind die Kosten der Gesamtanlage und nicht diejenigen des Beschleunigers maßgebend.

1.3.3. Vom Standpunkt des Chemikers aus gesehen sind die strahlungschemisch gebildeten Reaktionsinitiatoren teuer. In einem technischen Verfahren kann jedoch der hohe Preis durch bedeutend stärker ins Gewicht fallende Verfahrensverbilligungen aufgewogen werden, falls eine oder mehrere der folgenden Gegebenheiten vorteilhaft ausgenutzt werden:

1. Ort der Reaktionsinitiation wählbar

Kurze Zonen einer Anlage, in welchen die gesamte Reaktion initiiert wird: Aushärtung eines Lackes in kurzer staubfreier Zone möglich. Reaktionsinitiation je nach Strahlenenergie nur in Oberflächenschicht oder großer Schichttiefe. Beispiele: UV-Küvetten in Spektrographen, Sterilisationen verkaufsfertig verpackter Medizinartikeln, Reaktionsinitiation in Reaktionsgefäßen aus Stahl. Reaktionsinitiation (Vernetzung) in verformten Kunststoffen, reinen Kristallen usw.

2. Zeit und Dauer wählbar

Reaktionsinitiationen innerhalb Mikrosekunden bis Tagen. Anpassung an optimale Reaktionskinetik möglich. Prozeßsteuerung rasch und einfach.

3. Temperatur der Reaktionsinitiation wählbar

Energieersparnis. Kaum Beeinflussung der Initiierungsreaktion durch Temperatur und somit Temperatur für Folgereaktion optimisierbar. Keine Aufheiz- und Abkühlverzögerungen in Produktionsanlagen. Arbeiten bei einer Temperatur, bei der Abdampfungsrate einer Beschichtung klein. Verwendung temperaturempfindlicher Materialien möglich.

4. Abwesenheit eines Katalysators

Kostenersparnis. Reaktionsinitiation auf Bestrahlungszone und Bestrahlungszeit beschränkt. Keine Katalysatorrückstände.

2. Aktuelle Beispiele

2.1. Vernetzende Polymerisationen

2.1.1. Härtung von Lackbeschichtungen

Die Lackhärtung ist zur Zeit das aktuellste Gebiet der strahlungsinitiierten Polymerisation.

Die Bestrahlung initiiert in einem Harzsystem, das ungesättigte vinylische Bindungen enthält, eine vernetzende Polymerisationsreaktion, die zu einer Härtung des Anstriches führt. Zur Härtung sind einige Mrad notwendig. Typische «konventionelle» radikalisch härtende Lacksysteme enthalten ungesättigte Polyester, die in Styrol gelöst sind. Zur Zeit interessiert man sich jedoch für qualitativ hochwertigere Systeme, die den «konventionellen Lacken» qualitativ überlegene Beschichtungen ergeben. Die Strahlungshärtung hat gegenüber der UV-Härtung die Vorteile, daß sich auch pigmentierte Beschichtungen härten lassen und

die Bestrahlungsleistung nicht nur größer ist, sondern sich auch einfacher regulieren und messen läßt. Gegenüber einer Härtung in einem Ofen fällt ins Gewicht, daß das Substrat wärmeempfindlich sein darf (Kunststoffe) und daß die zum Teil enorm langen Öfen wegfallen. Die staubfreie Zone kann kurz gehalten werden. Bei diesen Lackkompositionen wird als «Lösungsmittel» für das reaktive Harz (z. B. acrylgruppenhaltiges Präpolymeres) ein reaktives Monomeres (eine Vinyl-Verbindung) verwendet, das bei der Härtung vollständig ausreagiert und somit die Zusammensetzung der ausgehärteten Beschichtung wesentlich mitbestimmt. Es werden keine chemisch nichtreaktiven «Verdüner» eingesetzt. Den Vorteil, den der Wegfall einer kostspieligen Abluftreinigung und das Ausbleiben einer Verschwendung von wertvollen Lösungsmitteln ergibt, erkaufte man durch Einschränkungen, die dem Lackformulierer bezüglich Verdünnung der Kompositionen auferlegt werden, gerne. Die Beschichtungsmaterialien enthalten keine Katalysatoren, die beim längeren Verweilen in den Applikationsvorrichtungen bereits in diesen eine Polymerisation initiieren (wichtig beim Übergang vom 3-Schicht- zum 1–2-Schichtbetrieb). Zur Aushärtung einer Beschichtung, deren Anfangsviskosität eine Auftragung mit einer Vorhanggießmaschine erlaubt und deren Preis für eine Großproduktion akzeptabel ist, benötigt man eine Dosis von 3 bis 6 Mrad. Mit einem 400-kV- bis 100-mA-Beschleuniger lassen sich, ohne Berücksichtigung der Leerintervalle, somit pro Minute 30 bis 60 m² Beschichtung aushärten. Für noch leistungsfähigere Produktionsstraßen werden Beschleuniger mit zwei 100-mA-Köpfen angeboten. Damit eine Anlage rationell betrieben werden kann, muß die Produktion pro Lackierstraße groß sein. Dies wird durch die Strahlungshärtungsverfahren ermöglicht, stellt jedoch höchste Anforderungen an die Lackkompositionen bezüglich Applikationsfähigkeit, Verlauf usw.

Zur Beschichtung von Span- und Faserplatten in stark automatisierten Großanlagen ($> 10^6$ m²/a) ist die Strahlungshärtung technisch und ökonomisch interessant.

Bei Ford z. B. werden heute Beschichtungen auf Armaturenbrettern usw. auf diese Art ausgehärtet (1). In der Schweiz arbeitet die «Forschungsgemeinschaft Radiation Curing» seit 1968 an der Entwicklung neuer Systeme. Diese Forschungsgemeinschaft wird durch Firmen der chemischen, der Lack- und der Holzverarbeitenden Industrie gebildet. Die Entwicklungsarbeiten werden bei Inrescor, größere Versuche durch die Inrescor an den entsprechend eingerichteten Lackstraßen auswärtiger Firmen durchgeführt. Einige frühere Studien sind zur Publikation gelangt (2, 3, 4).

2.1.2. Ausrüstung von Baumwolle

Zur Vernetzung von Baumwolle werden die Cellulose-Moleküle durch Kondensation mit Acryl-Verbindungen in ein «Präpolymeres», das aktive Vinylgruppen aufweist, übergeführt. In Gegenwart eines Monomeren initiiert die Strahlung eine vernetzende Polymerisationsreaktion. Es werden dabei ähnliche Veredlungseffekte wie bei den konventionellen Vernetzungsmethoden erhalten. Der Vorteil des strahlungschemischen Verfahrens liegt in der Prozeßgestaltung (1). Dieses Verfahren wurde durch die Anwendung in der Produktion von Deering Milliken bekannt. Aus unseren Arbeiten wurde eine Studie publiziert (5).

2.1.3. Vulkanisation von Gummi

In Kautschuk, dem vinylische Monomere zugemischt werden, initiiert Bestrahlung eine vernetzende Polymerisationsreaktion – entsprechend einer Vulkanisation. In den letzten

Jahren hat das Interesse an strahlungsinitiierten Vulkanisationen eine gewisse Renaissance erlebt. Die Qualität der Produkte liegt zwischen derjenigen der Peroxyd- und der Schwefelvulkanisation. Verfahrenstechnische Vorteile können für Spezialfälle zugunsten des Strahlungsverfahrens ausschlaggebend sein.

2.2. Andere Vernetzungen

2.2.1. Vernetzung von Polyäthylen

Seit Jahren liegt die Hauptanwendung industrieller Elektronenbeschleuniger in der Kunststoffindustrie auf dem Gebiete der Vernetzung von Polyäthylenfolien und Schrumpfolien (1). Nun hat in den letzten Jahren, insbesondere in den USA und in Japan, die Vernetzung von Polyäthylenkabelisolationen durch Elektronenbestrahlungen stark zugenommen. Da jedoch in Europa die Temperaturstandhaltbedingungen für diese Isolationen etwas anders liegen, hat das Verfahren bei uns noch wenig Boden gewonnen.

Die Vernetzung von Polyäthylen zur Schaumstoffherstellung wurde von Sekisui mit High Voltage Eng. Co. als Produktionsverfahren in Japan und in den USA aufgenommen. Bei uns soll sich die Alveo, Sins AG, mit diesem Problemkreis befassen. Bei der BASF wird andererseits zur Zeit eine Produktionsanlage zur Elektronenstrahlvernetzung von Polyäthylenschaumstoffkugeln (Herstellung von Isolationsplatten) aufgebaut.

2.2.2. Vernetzung von PVC

Die Elektronenstrahlungsvernetzung von PVC-Kabelisolationen ist heute sehr aktuell. Damit die Strahlung eine Vernetzung initiiert, muß der PVC-Komposition eine kleinere Menge eines vinylischen Monomeren zugesetzt werden (1).

Zur Zeit werden solche vernetzte Kabel vorwiegend im Flugzeugbau verwendet. Werden jedoch in den zukünftigen Automotoren höhere Temperaturen erreicht, so kann sich der Absatz solcher Kabel enorm erweitern.

2.3. Pfropfungen von Monomeren auf Polymere

Die Bestrahlung kann geeignete Pfropfpolymerisationen initiieren. Der Vorteil, daß die Bestrahlungsinitiation ziemlich temperaturunabhängig verläuft, erlaubte aufgrund übersichtlicher experimenteller Anordnungen beispielsweise den Nachweis, daß Pfropfungen bei der Temperatur des Glasumwandlungspunktes eines Polymeren besonders gut ablaufen: Pfropfungen von Polyäthylenterephthalat, Polyamid-6, Grilamid, Polypropylen, Polyacrylnitril usw. zeigen immer eine maximale Pfropfausbeute in der Nähe ihres Glasumwandlungspunktes (6, 7). Andere Untersuchungen wurden bei der Inrescor zur Optimierung von peroxydierenden Vorbestrahlungsmethoden zur Pfropfung von Polyolefinen erarbeitet (9).

2.3.1. Veredlung von Polyesterweben

Unter geeigneten Bedingungen läßt sich Polyester mit einem (polaren) Monomeren pfropfen. Eine Aufpfropfung von Acrylsäure auf Gewebebänder läßt sich beispielsweise mit dem 400-kV-Elektronenbeschleuniger bei kurzen Durchlaufzeiten erzielen (6, 7, 8). Derart modifizierte Gewebe sind für sekundäre Veredlungsprozesse wie Kondensationsreaktionen mit Flammfestreagenzien usw. zugänglich.

2.3.2. Oberflächenveredlung von Folien und Kunststoffteilen

Analog in Abschnitt 2.3.1 beschrieben, Durchführung jedoch auch in Gammaanlagen. Zum Beispiel Erhöhung der Oberflächenhärten von Kunststoffteilen, Haftverbesserung von Polyolefinfolien und Herstellung semipermeabler Membranen durch Pfropfen mit geeigneten Monomeren.

2.4. Emulsionspolymerisationen

Geeignete Emulsionspolymerisationssysteme lassen sich durch Strahlung leicht zur Polymerisation bringen. Im Spezialfall von Vinylacetat-Emulsionen, die parallel zu anderen Arbeiten als Modellsysteme untersucht wurden, erhält man 10 % Conversion pro krad absorbiertener Energie, selbst wenn in einer halbkontinuierlichen Umlaufapparatur gearbeitet wird (10). Die Strahlungsinitiation erweist sich dabei immer wieder als gutes Werkzeug für Forschungsarbeiten, denn Intensitäten und Temperatur sind unabhängig von anderen Änderungen wählbar. Die Reaktionsinitiation kann auf einen bestimmten Teil des Durchlaufsystems lokalisiert werden. Dies hat sich besonders im Falle der Durchführung von Emulsionspfropfpolymerisationen als sehr nützlich erwiesen (11).

Zur Durchführung von Polymerisationen im technischen Maßstab ist die Strahlungsinitiation für kontinuierlich arbeitende Anlagen interessant. Arbeiten auf diesem Gebiet gehen jedoch zur Zeit weltweit nur schleppend voran. Es werden auf dem Emulsionspolymerisationsgebiet kaum langfristige Entwicklungsarbeiten finanziert.

2.5. Polymerisationen von Imprägnationen

In verschiedensten Bestrahlungszentren werden Holz-Kunststoff-Imprägnationen durch Strahlung ausgehärtet (1). Das Strahlungsverfahren kann für Großproduktionen oder für Spezialartikel von Interesse sein. Ein Vorteil des Strahlungsverfahrens ist der, daß es bei Raumtemperatur arbeitet. Ein anderer Vorteil liegt in der Abwesenheit eines Katalysators in der Imprägnationslösung, von der die Überschüsse jeweils für neue Imprägnationschargen aufgearbeitet werden. Eine Großproduktion kann zur Herstellung von Parkett von Interesse sein, falls ein Bedarf nach der Qualität imprägnierter Hölzer auftritt (erhöhte Abriebfestigkeit, verlangsamte Quellung usw.) (12). Zur Zeit werden in Europa jedoch erst Spezialartikel hergestellt. Beispiele: Konservierung spezieller Museumsböden in Frankreich und Herstellung spezieller Sportartikel und Messergriffe in England.

Die nach einem ähnlichen Strahlungsverfahren hergestellten Beton-Kunststoff-Imprägnationen dürften aus Kostengründen noch für längere Zeit zu den materialtechnisch interessanten Kuriositäten zu zählen sein.

2.6. Weitere radikalische Kettenreaktionen

Halogenierungsreaktionen, die über radikalische Kettenreaktionen verlaufen, verdienen aus verfahrenstechnischen Gründen nach wie vor das Interesse. Auch die Möglichkeit der Initiierung weiterer radikalischer Kettenreaktionen zur chemischen Synthese sollte von den Chemikern beachtet werden. In kürzlich erschienenen Literaturübersichten finden sich systematische Zusammenstellungen der bis heute bearbeiteten Systeme. Dabei ist der Äthylbromid-Prozeß der Dow bis anhin das bekannteste technische Verfahren geblieben (13, 14, 15).

2.7. Chemische Synthesen ohne Kettenreaktionen

Solche Synthesen werden aus den in Abschnitt 1 dargelegten Gründen nur in speziellen Fällen praktisches Inter-

esse erlangen können. Als präparative Methoden in der Forschung können beispielsweise die lösungsmittelsensibilisierten Energieübertragungsreaktionen einen Platz erobern (15, 16).

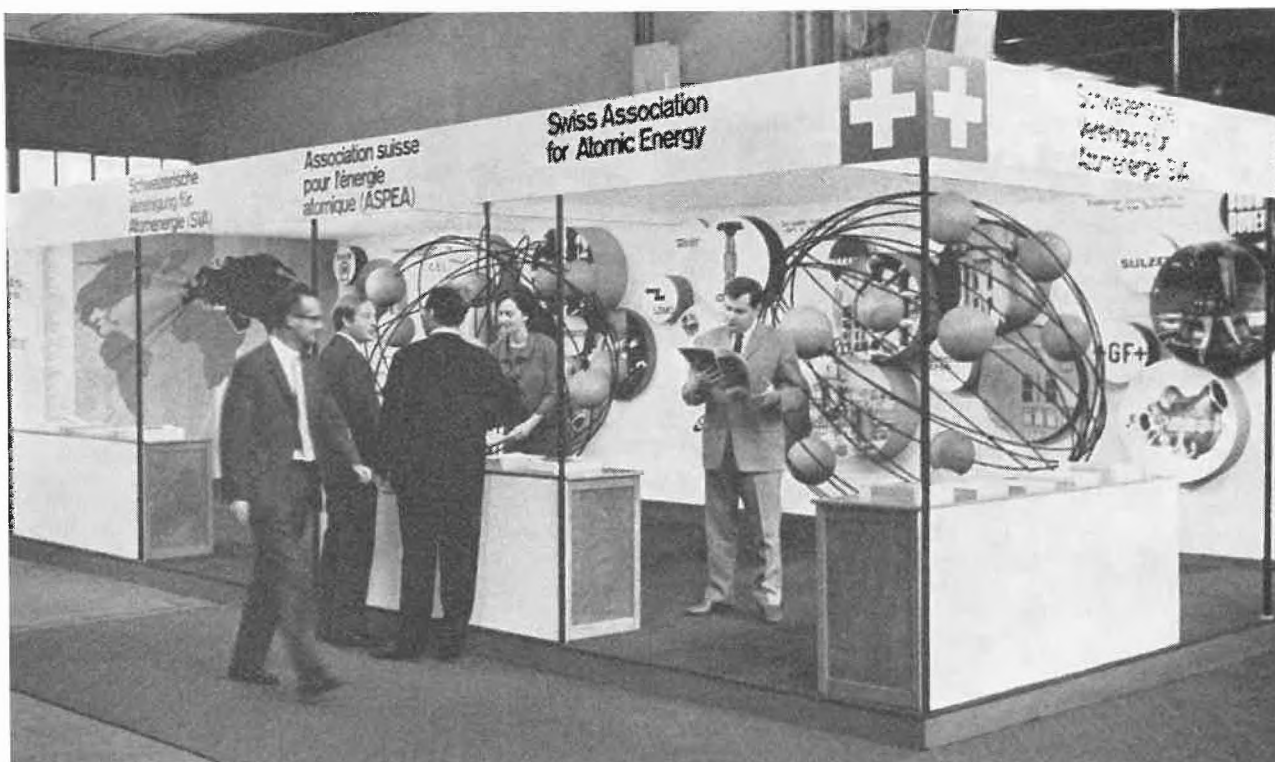
2.8. Strahlungssterilisationen

Die Strahlungssterilisation verkaufsfertig verpackter Medizinprodukte hat in den letzten Jahren weiterhin stark zugenommen (17). Für eine einmalige Sterilisation wird bei uns eine Minimaldosis von 2,5 Mrad verlangt. Verwendete Werkstoffe und Verpackungssysteme sind derart auszuwählen, daß bei Bestrahlungen keine Qualitätseinbußen auftreten. In gewissen Fällen sind Kunststoffe speziell zu stabilisieren, und für die Kunststoffchemiker ergeben sich aus diesen Sterilisationsverfahren interessante Stabilisationsprobleme. Diese lassen sich ähnlich den Problemen der Photostabilisation lösen. Besonders ins Gewicht dürfte für die Kunststoffchemiker jedoch fallen, daß mit den Strahlungsverfahren auch solche Kunststoffsysteme sterilisiert werden können, für die keine brauchbaren klassischen einfachen Sterilisationsmethoden ausreichen (Beispiele: Verpackte Polyäthylenartikel und steril verpackte komplette Dialysengeräte). Möglichkeiten, die Strahlungsverfahren auch für Hygienisierungen weniger wertvoller Produkte ökonomisch einsetzen zu können, werden gegeben, sobald wesentlich billigere Strahlungsquellen angeboten werden.

Literatur

- (1) A. F. Readdy, *Plastec Report R 41, Applications of Ionising Radiation in Plastics and Polymer Technology*, Picatinny Arsenal, Dover (N. J., USA) 1971.
- (2) P. G. Garratt und J. Hoigné, Electron curing of unsaturated polyester resins, *Paint Techn.* 34 (1970) 26.
- (3) P. G. Garratt, Electron curing of diallylphthalate prepolymer-monomer mixtures, *Pigment & Resin Techn.* 36 (1972) 4.
- (4) P. G. Garratt, *The Formulation of Radiation Curable Paints*, in Vorbereitung.
- (5) W. Saur und J. Hoigné, Strahlungsinduzierte Copolymerisation zur Veredlung von Baumwolle, *Textilveredlg.* 5 (1970) 518.
- (6) E. Schamberg und J. Hoigné, Radical and radiation-induced grafting of some synthetic high polymers within the temperature range of their glass transition, *J. Polymer. Sci. (Pt. A-1)* 8 (1970) 693.
- (7) J. Hoigné und E. Schamberg, Strahlungschemische und radikalische Modifikation synthetischer Fasern und Textilien, *Textilveredlg.* 5 (1970) 400.
- (8) E. Schamberg, Sensitivity of polyethylene terephthalate graft copolymers to alkaline media, *Polymer Letters* 10 (1972) 119.
- (9) T. O'Neill, Grafting of acrylic acid onto radiation peroxidised polypropylene film in the presence of ferrous ion, *J. Polymer Sci. (Pt. A-1)* 10 (1972) 569.
- (10) T. O'Neill, J. Pinkava und J. Hoigné, On the radiation initiated polymerisation of vinyl acetate in emulsion, *3rd Tihany Symposium on Radiation Chemistry B/36* (1971).
- (11) T. O'Neill und J. Hoigné, Gamma radiation initiated emulsion polymerisation of *n*-butyl acrylate and of methyl methacrylate, *J. Polymer Sci. (Pt. A-1)* 10 (1972) 581.
- (12) P. G. Garratt, J. Hoigné, J. G. Heetman und H. W. Hess, Preparation of wood plastic by impregnation with vinyl ester monomer combinations and gamma radiation curing, *Holzforschg.* 26 (1972) 96.
- (13) C. D. Wagner, Chemical Synthesis by Ionising Radiation, in *Advances in Radiation Chemistry* (M. Burton und J. Magee) 1, Interscience, 1969, S. 199.
- (14) I. V. Vereshinskii, Some Topics in Chemical Synthesis of Organic Compounds, *ibid* 3 (1972) 75.
- (15) J. G. Wilson, Preparative Organic Radiation Chemistry, *Rad. Res. Rev.* 4 (1972) 71.
- (16) D. Bellus, K. Schaffner und J. Hoigné, Lösungsmittel-sensibilisierte strahlungschemische Reaktionen II: Fries-Umlagerungen von Arylestern und Arylamiden, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 1980.
- (17) W. Stolz, *Strahlungssterilisation: Grundlagen und Anwendung in Medizin und Pharmacie*, Barth, Leipzig 1972.

Die Schweizerische Vereinigung für Atomenergie



Das Bild stellt den Stand der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie an der letzten NUCLEX dar, mit dem Leiter der Geschäftsstelle, Dr. Peter Feuz, in der Bildmitte (Foto Dierks, Basel)

An der diesjährigen NUCLEX hat es die Vereinigung übernommen, die Präsenz der schweizerischen Firmen zu koordinieren. Gleich am Eingang steht jetzt der Informationsstand der schweizerischen Nuklearindustrie. Er hat in erster Linie Einweisungsfunktion zu den an der Schweizer Sektion beteiligten Firmen. Es werden an diesem Stand neben verschiedenen andern Publikationen ein *Buyers Guide 1972* abgegeben sowie eine Sondernummer des *Nuclear Newsletter from Switzerland*.

Die folgenden Firmen sind in der Schweizer Sektion, welche einen bevorzugten Platz am Anfang der Ausstellung einnimmt, beteiligt: Alpha AG, Nidau; Aluminium-Schweißwerk AG, Schlieren; Balzers AG für Hochvakuumtechnik und Dünne Schichten, Balzers; Alfred Bättig AG, Winterthur; BOA AG, Luzern; Brown, Boveri & Cie. AG, Baden; BST Brown Boveri-Sulzer Turbomaschinen AG, Zürich; Bureau BBR, Zürich; Ateliers des Charmilles SA, Genève; Chemap AG, Männedorf; Theodor Christ AG, Aesch; Elektro-Watt Ingenieurunternehmung AG, Zürich; Georg Fischer AG, Schaffhausen; W. W. Fischer, Morges; Gulf General Atomic Europe, Zürich; Emil Haefely & Cie. AG, Basel; Inrescor AG für industrielle Forschung und Strahlennutzung, Schwerzenbach; Lemo SA, Morges; Lufttechnik + Metallbau AG, Wetztingen; Metrohm AG, Herisau; Motor-Columbus Ingenieurunternehmung AG, Baden; Pedrolit AG, Zürich; Pfiffner AG, Hirschthal; K. Rütschi AG, Pumpenbau, Brugg; Schweizerische Elektrizitäts- und Verkehrsgesellschaft Suselectra, Basel/Emch + Berger, Bern; Gebrüder Sulzer AG, Winterthur; Ultra Umschlags-, Lagerungs- und Transport AG, Basel; UTP-Schweißmaterial AG, Rheinfelden; VAT AG für Vakuum-Apparate-Technik, Haag.

Die traditionelle Schweizer Qualität in der Kerntechnik

Für die meisten Kernkraftwerke und Atomforschungszentren der Welt wurden irgendwelche schweizerischen Er-

zeugnisse, Techniken oder Dienstleistungen in Anspruch genommen. Erstaunlich ist nicht nur diese weltweite Präsenz, sondern auch das außerordentlich vielfältige Angebot der schweizerischen Nuklearindustrie. Trotz des Fehlens einer eigenen Reaktorlinie, trotz eines beschränkten Binnenmarktes, trotz limitierter finanzieller und personeller Mittel ist es zahlreichen schweizerischen Firmen gelungen, sich gegenüber ausländischen Großunternehmen, deren Entwicklungskosten zum Teil erst noch vom Staat getragen wurden, durchzusetzen.

Die schweizerische Nuklearindustrie mußte sich ihren Platz an der Sonne ohne Regierungsbeihilfen und unter härtesten Konkurrenzbedingungen erkämpfen. Privatinitiative, Risikofreudigkeit, Besinnung und Konzentration auf die traditionellen Stärken, Spezialisierung und Qualität haben zum Erfolg beigetragen.

Die traditionelle Schweizer Qualität beim Bau von Kraftwerken, elektrischen Anlagen und Maschinen, die Welt Ruf genießt, wurde an die hohen Anforderungen der Kerntechnik angepaßt. Man konzentriert und spezialisiert sich auf Gebiete, bei denen die Erfahrungen aus der konventionellen Technik übernommen und Hergebrachtes vervollkommen werden kann. Der Kunde hat damit die Gewähr, daß hinter jeder schweizerischen Lieferung oder Dienstleistung im Nuklearsektor das jahrzehntelange Erfahrungspotential der schweizerischen Qualitätsindustrie steht.

Die starke Ausrichtung auf die internationale Zusammenarbeit hat zur Folge, daß das schweizerische Angebot im Bereiche der Kerntechnik sich stets mit an der Spitze der weltweiten Entwicklungen befindet. Die Auslandverbundenheit der schweizerischen Nuklearwirtschaft macht diese aber auch für die Kunden aller Kontinente zu einem idealen Partner, der ihre Probleme kennt und ihre Sprache spricht.

Das Ausland an der NUCLEX 72*

Die Bundesrepublik Deutschland

Unter dem gemeinsamen Motto «Nukleartechnik aus der Bundesrepublik Deutschland» zeigen 68 deutsche Unternehmen auf der NUCLEX 72 ihr kerntechnisches Liefer- und Produktionsprogramm. Dieses umfaßt, angefangen von kompletten Kernkraftwerken über Großkomponenten, meß- und regeltechnische Einrichtungen bis hin zu Werkstoffen, alle für die Nutzung der Kernenergie zur Stromerzeugung erforderlichen Einrichtungen.

Schwerpunkte des Ausstellungsprogrammes sind dabei in diesem Jahr die zur Gewährleistung der Sicherheit und Umweltfreundlichkeit der Kernenergie getroffenen Maßnahmen, durch die die sich bildenden radioaktiven Stoffe bis zu ihrer endgültigen Entfernung aus dem Biozyklus sicher eingeschlossen und abgeschirmt gehalten werden. Von besonderem Interesse ist weiterhin die Brennstoffkreislaufindustrie, die wegen der vollständigen Rezyklierbarkeit des Urans bei der nuklearen Energieerzeugung große Bedeutung hat. Hier ist die deutsche Industrie schon jetzt in der Lage, sämtliche Abschnitte von der Urangewinnung bis zur Wiederaufarbeitung anzubieten.

Österreich

Veranstaltet von der Bundeswirtschaftskammer, Wirtschaftsförderungsinstitut, und zusammengefaßt im Austriatom (Österreichische Interessengemeinschaft für Nukleartechnik); es sind 6 Firmen vertreten. Sie gehören mit einer Gesamtbeschäftigtenzahl von etwa 60 000 Mitarbeitern und einem Jahresumsatz von etwa 25 Milliarden öS zu den namhaftesten Unternehmen der österreichischen Stahlherzeugung und -verarbeitung bzw. des Maschinenbaues.

Austriatom bietet von Erz über die Stahlherstellung und -bearbeitung bis zum Fertigprodukt und bis zur Montage eine geschlossene Erzeugungskette. Umfangreiche und koordinierte Forschungs- und Entwicklungsarbeiten aller Mitgliedsfirmen für nukleare Komponenten und Systeme ermöglichen Austriatom modernstes *know how* zur Lösung aller einschlägigen Probleme; jahrzehntelange Erfahrung im konventionellen Kraftwerks- und Apparatebau sowie ein außerordentlich breites Produktionsprogramm bilden eine weitere Grundlage für die Leistungsfähigkeit der Gruppe.

Großbritannien

Großbritanniens bedeutender Beitrag zur NUCLEX wird durch die Teilnahme von mehr als 20 britischen Ausstellern gekennzeichnet sein. Diese Gesellschaften nehmen an einer Gemeinschaftsschau teil, die von dem British Nuclear Forum in Zusammenarbeit mit dem britischen Ministerium für Handel und Industrie veranstaltet wird. Die zur Schau gestellten Produkte erstrecken sich von Brennstoffkübeln für Schnellreaktoren bis zu Linearreaktoren für die Industrie. Was Dienstleistungen anbelangt, werden Konstruktion und Bau von Kernkraftwerken, Reaktorkontrolldienste und die Lieferung von Kernbrennstoffen angeboten werden.

British Nuclear Design and Construction Ltd., die hier herausgegriffen sei, ist ein Konsortium, dem drei führende

britische Gesellschaften – The General Electric Company Ltd., Babcock and Wilcox Ltd. und Taylor Woodrow Construction Ltd. – sowie die United Kingdom Atomic Energy Authority angehören. Diese Partner sind in der Lage, einen fachkundigen und umfassenden Dienst für die Erstellung von Leistungsreaktoren oder vollständigen Kernkraftwerken anzubieten.

British Nuclear Design and Construction Ltd. hat bereits aufgrund umfassender Aufträge fünf gasgekühlte Magnox Kernkraftwerke in Großbritannien und eines in Japan konstruiert und gebaut. Diese Kraftwerke entsprechen den Prototypanlagen in Calder Hall. Gegenwärtig ist das Konsortium für den Bau von drei Kraftwerken in Großbritannien verantwortlich, bei denen fortgeschrittene gasgekühlte Reaktoren zur Anwendung gelangen. Zwei dieser Kraftwerke werden sich in städtischen Umgebungen befinden. Wie berichtet wird, sind dies die ersten zentralen Kernkraftwerke der Welt, deren Sicherheit und betriebliche Zuverlässigkeit so hoch ist, daß ihre Errichtung auf derartigen Standorten zugelassen werden konnte. Angesichts des Baus dieser neun Kraftwerke mit 17 Reaktoren und einer Nettoleistung von insgesamt nahezu 7000 MW ist British Nuclear Design and Construction heute eine der führenden und erfahrensten Organisationen der Welt auf diesem Gebiet.

Das Konsortium arbeitet auch an dem Hochtemperaturreaktor und hat dem britischen Central Electricity Generating Board bereits Konstruktionsvorschläge mit entsprechenden Kostenvoranschlägen unterbreitet. Außerdem berät es die deutsche Firma Hochtemperatur-Reaktorbau hinsichtlich der Konstruktion und des Baus des aus Spannbeton gefertigten Druckgefäßes für den 300 MW Hochtemperaturreaktor, der gegenwärtig in Schmehausen errichtet wird.

Canada

Die Produkte und Dienstleistungen von 9 Firmen, die führend auf dem Gebiete des nationalen Atomprogrammes sind, werden im kanadischen Ausstellungssektor (in Halle V) zu sehen sein.

Kanada war schon seit langer Zeit in der vordersten Reihe bei der Entwicklung von friedlichen Anwendungen für die Kernenergie. Schon früh in den fünfziger Jahren wurde auf dem Gebiete der Anwendung von Kernenergie zur Erzeugung von elektrischem Strom Forschungsarbeit geleistet. Daraus resultierte das Candu-System (Canada-Deuterium-Uranium), wobei preiswertes natürliches Uranium als Reaktorbrandstoff, und schweres Wasser als Moderator und Kühlmittel zur Anwendung gelangen.

Bei Pickering, am Ufer des Ontario-Sees in der Nähe von Toronto, geht Kanadas erstes kommerzielles Kernenergiewerk der Vollendung entgegen, welches auf dem Candu-System basiert – und schon hat es einen außergewöhnlichen Leistungsrekord aufgestellt. Mit vier Generatoreinheiten und einer totalen Leistungskapazität von mehr als 2000 MW ist Pickering eines der größten Kernenergiewerke der Welt.

Auf dem Gebiete der Gammastrahlung hat Kanada manchen Beitrag geleistet, einschließlich der jetzt weltbekannten Kobalt-60-Krebstherapiegeräte. Eine andere sich rasch ausweitende Entwicklung ist die Verwendung von Gammastrahlung zur narrensicheren Sterilisation von medizinischen Disposables.

* Wir referieren hier über diejenigen Länder, von denen uns rechtzeitig Unterlagen zur Verfügung standen.

Kernenergie-Streiflichter

Atomwirtschaft

Die deutsche NUKEM GmbH und die Gulf Oil Corporation (USA) haben verabredet, auf dem Gebiet der Brennelemente für Hochtemperaturreaktoren künftig eng zusammenzuarbeiten. Zu diesem Zweck wurde am 28. Juni 1972 die HOBEG Hochtemperaturreaktor-Brennelement GmbH gegründet. Der HOBEG stehen über Lizenzabkommen die Kenntnisse von NUKEM und Gulf auf dem Gebiete der Auslegung, Entwicklung, Herstellung und Prüfung von Brennelementen für gasgekühlte Hochtemperaturreaktoren zur Verfügung. BBC und Gulf haben ebenfalls die Absicht, beim Bau von Hochtemperaturreaktoren zusammenzuarbeiten. Dabei ist auch eine enge Zusammenarbeit zwischen der BBC-Tochtergesellschaft Hochtemperatur-Reaktorbau GmbH (HRB) und der HOBEG vorgesehen.

Die Siemens AG (München, Berlin) und die amerikanische Combustion Engineering haben einen Vertrag über die technische Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Reaktortechnik abgeschlossen, d. h. insbesondere im Bereiche der Druckwasserreaktoren. Hier sollen die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten der beiden Firmen koordiniert sowie Know-how und Patente ausgetauscht werden. Das Abkommen könnte in Zukunft auch auf eine Zusammenarbeit im kommerziellen Sektor ausmünden.

Kernbrennstoffe

In Holland wurde mit der Interfuel BV eine neue Gesellschaft gegründet, welche Kernbrennelemente fabrizieren will, sich jedoch vorläufig vor allem auf die Entwicklung entsprechender Fabrikationstechniken konzentrieren wird. Folgende Partner haben sich an der neuen Gesellschaft beteiligt: Comprim NV, Gemeenschappelijke Kernenergiecentrale Nederland NV, Reactor Centrum Nederland (RCN), Rhine-Schelde-Verolme Engineers und Shipbuilders Ltd. und Shell Kernenergie NV.

Gulf General Atomic (GGA) gab Pläne für den Bau einer Kernbrennstoff-Fabrik bekannt. Diese soll in Youngsville, ungefähr 40 km nördlich von Raleigh (North Carolina), erstellt werden und den Betrieb 1976 aufnehmen. Die Anfangsinvestitionen werden sich auf rund 20 Millionen Dollar belaufen. In der neuen Anlage werden Brennstoffe aus einer Mischung von Uran und Thorium für die Hochtemperaturreaktoren (HTGR) von GGA hergestellt. In einer ersten Phase wird in der Fabrik von Youngsville Kernbrennstoff für sechs HTGR pro Jahr hergestellt werden können. Später soll die Kapazität für die Versorgung von 28 HTGR/Jahr ausgebaut werden.

Professor M. Bogaardt, Direktor der Ultra-Centrifuge Nederland, hat sich kürzlich äußerst optimistisch bezüglich der Aussichten der Gaszentrifuge für die Urananreicherung geäußert. Bekanntlich unternehmen Deutschland, Großbritannien und Holland in diesem Gebiete ein gemeinsames Entwicklungsprogramm. Bis 1980 will diese Troika bereits über eine Anreicherungskapazität von 3000 t/Jahr verfügen, mit welcher billiger produziert werden soll als in den amerikanischen Diffusionsanlagen. Als große Konkurrenten für die europäische Urananreicherung figurieren die Franzosen mit ihrer eigenen Diffusionstechnologie. Die Kommission der Europäischen Gemeinschaften möchte die europäischen Anstrengungen in diesem Gebiete durch die Errichtung eines gemeinsamen Unternehmens im Sinne des Kapitels V des Euratom-Vertrages zusammenfassen. Der realistische Beobachter der europäischen Anreicherungsszene muß allerdings bezweifeln, daß dieser dirigistischen Initiative in Anbetracht des gegenwärtigen Konkurrenzverhältnisses zwischen Zentrifuge und Diffusion Erfolg beschieden sein wird.

Kernkraftwerke

Infolge der Verzögerungen beim Bau von Kernkraftwerken in der Schweiz zeichnet sich für unser Land eine Stromknappheit ab. Wohl haben sich nach der bereits gemeldeten Beteiligung von BKW, NOK und EOS am französischen Kernkraftwerk Fessenheim-1 nun weitere schweizerische Elektrizitätsgesellschaften an einem andern französischen Kernkraftwerk (Bugey-2) beteiligt, doch sind dies nur Überbrückungsmaßnahmen von sehr beschränkter Dauer. Tatsache ist, daß nach der Inbetriebnahme der Kernkraftwerke Beznau und Mühleberg – wovon letzteres am 27. August 1972 erstmals seine volle Leistung von 306 MW erreichte – viele Jahre vergehen werden, bis ein viertes Kernkraftwerk in unserem Lande Strom produzieren wird.

In Schweden dagegen wird der Kernkraftwerkbau kräftig vorangetrieben. In jüngster Zeit konnten dort wiederum zwei bedeutende Auftragsvergaben verzeichnet werden. Die Sydsvenska Kraft AB bestellte bei ASEA-Atom eine Siedewasserreaktoranlage von 580 MW als zweite Einheit ihres Kernkraftwerkes Barsebäck, und die staatliche Elektrizitätsgesellschaft «Vattenfall» löste bei Westinghouse ihre Option für eine Druckwasserreaktoreinheit von 900 MW ein, welche als Block-4 des Kernkraftwerkes Ringhals erstellt werden soll.

Die USA steuern 1972 punkto Kernenergie einem neuen Rekord entgegen. Nach der ersten Jahreshälfte belief sich das Total der Kaufabsichtserklärungen und festen Bestellungen auf beinahe 20 000 MW, zuzüglich Optionen für etwa 3500 MW. Inzwischen sind bis Mitte September weitere 5000 MW nuklearer Kapazität in Auftrag gegeben worden.

Die staatliche Elektrizitätsbehörde Mexikos hat bei der amerikanischen General Electric das nukleare Dampferzeugungssystem sowie die erste Brennstoffladung für das erste Kernkraftwerk des Landes bestellt. Es handelt sich um eine Anlage von 550 MW, welche in Laguna Verde, nördlich von Vera Cruz am Golf von Mexiko, errichtet und 1977 in Betrieb gehen soll.

Die indische Regierung hat den Bau eines vierten Kernkraftwerkes genehmigt. Die 200-MW-Anlage des Natururan-Schwerwassertyps soll bei Narora am Ganges im nördlichen Uttar Pradesh errichtet werden und 1980 in Betrieb gehen.

Strahlennutzung

Die Gebrüder Sulzer AG, Winterthur, erhielten den Auftrag für eine erste Klärschlamm-Hygienisierungsanlage Europas, die in eine bestehende Kläranlage im Raume München integriert werden soll. Bisher konnte der Klärschlamm in der Landwirtschaft wegen der in ihm befindlichen vielfältigen Krankheitserreger nicht nutzbar gemacht werden. Das Sulzer-Verfahren erlaubt es nun, den Klärschlamm mit Gamma-Strahlen aus einer Kobalt-60-Quelle zu sterilisieren.

Sicherheit

Der «15. Bericht der Eidgenössischen Kommission zur Überwachung der Radioaktivität für das Jahr 1971 zuhanden des Bundesrates» enthielt u. a. folgende Schlußfolgerung: «... Dabei ergibt sich bei unvoreingenommener Durchsicht der gesamten Meßresultate in diesem Bericht die Folgerung, daß bei den heute geltenden Vorschriften vom Standpunkt des Strahlenschutzes der Bevölkerung aus gegen die Errichtung von Kernkraftwerken keine Einwände zu erheben sind. Nach dem heutigen Stand der Technik tragen Kernkraftwerke dem Umweltschutz besser Rechnung als thermische Kraftwerke entsprechender Leistung.»

P. Feuz

Wirtschaft

Wie sieht die Zukunft für unseren Arzneiwarenexport aus?

In einer kürzlichen Meinungsumfrage wurde die Öffentlichkeit aufgefordert, unter elf Substanzen diejenigen zu bezeichnen, die «größtenteils ein Produkt der schweizerischen chemischen Industrie sind».

18 von 100 Befragten erwähnten den ... Käse! – doch lassen wir das beiseite. Wir wollen vielmehr die Tatsache unterstreichen, daß 87 % der Antworten auf die Arzneiwaren hinwiesen, die somit am meisten Stimmen erhielten.

Dies bestätigt in erfreulicher Weise den guten Ruf, den unsere pharmazeutische Industrie nicht nur in der Schweiz, sondern auch – wie dies aus dem Umfang und der bemerkenswerten Zunahme unserer Exporte auf diesem Sektor hervorgeht – im Ausland genießt.

Will man ein vollständiges Bild dieser wissenschaftlich-wirtschaftlichen Tätigkeit haben, so muß man nicht nur den Export von gebrauchsfertigen Arzneiwaren in Betracht ziehen, sondern auch den beträchtlichen Anteil an Wirksubstanzen und Zwischenprodukten berücksichtigen, welche von der Schweiz an die Auslandsniederlassungen unserer multinationalen Gesellschaften oder an Lizenzfirmen zur Fertigstellung geliefert werden. Die entsprechenden Statistiken finden sich jedoch meistens unter einem anderen Zolkkapitel als die Arzneiwaren.

Um beim Verkauf der pharmazeutischen Erzeugnisse zu bleiben (Zolkkapitel 30), sei zunächst erwähnt, daß er im ersten Halbjahr 1972 502 Millionen Franken erreichte; dies bedeutet eine Zunahme um 33,3 Millionen im Vergleich zum ersten Semester 1971 und entspricht ungefähr 17 % unserer chemischen Exporte. Wollen wir den Entwicklungsumfang unserer Verkäufe richtig beurteilen, so müssen wir diese in einem halben Jahr erreichte Zahl von 502 Millionen mit den 415 Millionen vergleichen, die dem Exportumfang unserer pharmazeutischen Erzeugnisse 1962 für das ganze Jahr entsprechen.

Im Zolltarif umfaßt das Kapitel 30 die Gesamtheit der pharmazeutischen Erzeugnisse, das sind Drüsen, Serum- und Impfstoffe, Verbandstoffe usw. Die wichtigste Warengruppe entspricht der Tarifnummer 3003.20 «Arzneiwaren» (Quellsalze und Moorextrakte ausgenommen). Im ersten Semester 1972 erreichten die Verkäufe ins Ausland, die unter diese Tarifnummer 3003.20 fallen, total 459 Millionen; dies entspricht einer Zunahme von 34 Millionen gegenüber dem ersten Semester 1971.

Will man sich Gedanken über die Zukunft unserer Exporte auf diesem Gebiet machen, so ist zunächst zu beto-

nen, wie weit verstreut unsere Auslandskundschaft in der ganzen Welt ist. Die nachfolgende Tabelle zeigt, welchen Plus- oder Minusschwankungen die Situation von einem Jahr zum anderen unterworfen ist. Die Anpassung an diese wechselnden Verhältnisse erfordert von unserem Industrielien eine bemerkenswerte Beweglichkeit. Es ist vorauszu- sehen, daß diese Anpassungsfähigkeit in Zukunft ebenso groß, wenn nicht noch größer wird sein müssen je nach den Änderungen der Gesundheitslage, der Wirtschaftskontunktur, der politischen und wissenschaftlichen Lage usw.

Die besonderen Probleme, mit denen die industrielle Tätigkeit auf dem Gebiete der pharmazeutischen Erzeugnisse konfrontiert wird, sind bekannt. Es sind mit mehr oder weniger Dringlichkeit zahlreiche Aufgaben zu lösen. Es sei hier auf die Forschung, die nationale Gesundheitsgesetzgebung, den Erfindungsschutz in Form von Patenten und Lizenzen, usw. hingewiesen – alles Hindernisse, die zu den im Export bekannten Schwierigkeiten hinzukommen.

So wird sich die Schweizer pharmazeutische Industrie den auf dem Weltmarkt errungenen Platz nur dann erhalten können, wenn sie neue Arzneiwaren entwickelt. Sie unternimmt größte Anstrengungen in diese Richtung, wie dies aus einem kürzlich in der *Schweizerischen Handels-Zeitung* von Dr. J. Druey (Ciba-Geigy) publizierten Artikel hervorgeht; er schrieb u. a.:

«Im Gegensatz zu einer weitverbreiteten Meinung gibt es keine Riesen. Das weltgrößte Pharma-Unternehmen, Hoffmann-La Roche, erreicht wahrscheinlich kaum 4 % des Gesamtmarktes. Daneben gibt es vielleicht ein Dutzend anderer Firmen, die 1 bis 3 % davon beanspruchen können. Groß ist dagegen die Zahl von kleinen und mittleren Betrieben, verteilt über die ganze Welt, die sich nicht nur mit dem Verkauf, sondern auch mit der Herstellung von pharmazeutischen Produkten beschäftigen. Allerdings betreibt nur eine kleine Minderheit eigentliche Forschung; der Großteil begnügt sich damit, aus der Vorratskammer bestehender Arzneimittel zu schöpfen, die dank der Sorge und den Anstrengungen der forschenden Industrie geöffnet wurde.

Wenn einerseits der Fortschritt in der therapeutischen Chemie sehr beachtlich, in gewissen Gebieten geradezu triumphal ist, so besteht andererseits die Feststellung zu Recht, daß das Arsenal wissenschaftlicher Kenntnisse in Biologie und Medizin, auf die man sich in der Suche nach Neuland zu stützen hat, in mancher Hinsicht ergänzungsbedürftig ist. Die schweizerischen Pharma-Unternehmen haben dieser Situation Rechnung getragen, indem sie verschiedene unabhängige Forschungsinstitute schufen – unabhängig in dem Sinn, daß sie weitgehend frei bleiben dürfen von Zwang nach wirtschaftlichem Erfolg.

Ob im kommenden Jahrzehnt diese auf Grundlagenforschung orientierten Laboratorien nicht nur theoretische, sondern auch praktische Ergebnisse in Gestalt neuer Heilmittel aufzuweisen haben werden, kann man heute noch nicht wissen. Jedenfalls ist damit die schweizerische pharmazeutische Industrie wohlgeappnet für die Zukunft.

Sie ist auch gut vorbereitet, um der um sich greifenden internationalen Reglementierung für die Verwendung und die Kontrolle von Medikamenten ins Auge zu sehen, einer Reglementierung, die immer mehr nach Büro und immer weniger nach wissenschaftlichen Laboratorien riecht.

Trotz der großen Anstrengungen, therapeutisches Neuland zu erobern, bleibt es auch heute noch eine schwer zu

Ausfuhr von Arzneiwaren der Zollposition 3003.20

(Wichtigste Handelspartner)		Beträge in 1000 Franken		
	1. Semester 1972	1. Semester 1971	Zuwachs- rate in %	% unserer Verkäufe 1972
1. BR Deutschland	43 268	34 428	+25,7	9,4
2. Japan	30 218	23 819	+26,9	6,6
3. Belgien/ Luxemburg	29 425	24 536	+19,9	6,4
4. Schweden	28 504	24 289	+17,4	6,2
5. Österreich	21 289	17 005	+25,2	4,7
6. Italien	21 286	24 307	-12,4	4,7
7. Portugal	19 126	21 516	-11,1	4,2
8. Holland	17 523	19 137	- 8,4	3,8
9. Panama	15 937	13 525	+17,8	3,5
10. Griechenland	14 968	17 564	-14,8	3,3
11. Australien	14 045	15 732	-10,7	3,1

beantwortende Frage, ob wir im kommenden Jahrzehnt Heilmittel gegen Krebs, gewisse Viruskrankheiten sowie andere Geißeln der Menschheit finden werden. Inzwischen verstärkt sich immer mehr das Interesse für jene Wissenschaften, die das Präfix 'Bio' tragen. Zwar hat die synthetische Chemie bei der Gewinnung neuer Medikamente den Naturprodukten den Rang abgelaufen. Nichtsdestoweniger läßt sich voraussehen, daß lebende Organismen, insbesondere solche einfacher Struktur wie etwa Schimmelpilze, in vermehrtem Maße zur Gewinnung origineller organischer Moleküle herangezogen werden. Als Beispiel sei die Her-

stellung von Aminosäuren auf Basis von Kohlenwasserstoffen genannt. Generell ist festzustellen, daß der Biosynthese im Rahmen der Forschung große Aufmerksamkeit geschenkt wird. Man geht wohl nicht fehl, wenn man auf diesem Gebiet neue Ergebnisse erwartet.»

Dies erlaubt, der Zukunft unserer pharmazeutischen Industrie mit Optimismus entgegenzusehen, sei es in humanitärer oder volksgesundheitlicher wie auch in wirtschaftlicher Hinsicht. Auch der letzte Gesichtspunkt hat für unser Land seine Bedeutung.

Infochemie

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Ein neues Degussa-Produkt für Pharmazie und Kosmetik

Zur Ergänzung der Produktpalette ihres Geschäftsbereichs Pigmente stellt jetzt die Degussa, Frankfurt am Main, eine hochreine, mikrofeine Cellulose mit dem Handelsnamen Elcema® her. Das speziell für den Einsatz in Pharmazie und Kosmetik geeignete Produkt wird nach einem besonderen Aufbereitungsverfahren aus nativer Alpha-Cellulose hergestellt und in den Typen P 050 und P 100 als Pulver, F 150 als fibrilliertes Pulver und G. 250 als Granulat geliefert. Elcema ist ein physiologisch neutraler, keimarmer Hilfsstoff, der die Herstellung vieler pharmazeutischer Präparate vereinfacht und vor allem zur Feuchtgranulierung, Brikettierung oder Direktpressung bei der Herstellung von Tabletten, zur Füllung von Hartgelatinekapiteln und zur Beschleunigung des Dragierens empfohlen wird. Das neue Produkt kann aber auch zur Sedimentationsverzögerung in Weichgelatinekapiteln, öligen Suspensionen und Suppositorien sowie als Pudergrundlage eingesetzt werden. D.

Neues Verfahren zur Abwasserentgiftung

Mit Lösungsmitteln beladene Abwasser können nach einem neuen Verfahren entgiftet werden, ohne das Problem der Wasserverunreinigung auf ein Luftreinhaltungsproblem zu verlagern. Das Abwasser wird dabei durch einen Brenner erwärmt, dessen Verbrennungsluft vorher in engen Stoffaustausch mit dem durch den Brenner erwärmten Abwasser gebracht wird und die flüchtigen Stoffe aus diesem aufnimmt. Organische Verbindungen, wie z. B. Benzol, Toluol, Phenol usw., oder auch Verbindungen wie H_2S und NH_3 , werden auf diese Weise fast restlos aus dem Abwasser entfernt und durch Verbrennung zerstört, wobei der Heizwert für den Prozeß gewonnen wird. Als Verbrennungseinrichtung kann auch ein Tauchbrenner verwendet werden. Durch die sauren Bestandteile der Abgase ist dann auch eine Neutratisierung alkalischer Abwasser möglich.

Gricolor AG
Schutzgas-Verbrennungs- und Verfahrenstechnik
CH-8802 Kilchberg

Neue Möglichkeiten mit Klein-Gefriertrockner

Seit Jahren sind kleine Lyophilisationsgeräte in Laboratorien, welche mit biologischen Materialien zu tun haben, eine technische Notwendigkeit. Auch im täglichen Betrieb zeigen sich immer neue Anwendungen und Bedürfnisse. Die Vielfalt der Einsatzmöglichkeiten gewährleistet der Edwards-EF-03-Gefriertrockner.

Zu den bestehenden wurden neue Zusatzgeräte entwickelt:

1. Zentrifugiereinsatz, um eine Blutflasche oder ähnliches ohne Vorgefrieren einsetzen zu können. Durch die Zen-

trifugalkraft verteilt sich die Flüssigkeit an der Flaschenwand. Die rasche Verdampfung im Vakuum führt zum Gefrieren. Die entstehende große Oberfläche ergibt optimale Verdampfungsrate.

2. Neuer Ansatz für 4 Flaschen oder Ballons usw. mit individuellen Ventilen.
3. Zentrifugieraufsatz für das Verdampfen von Lösungsmitteln im Vakuum, ohne Schaumbildung.
4. Tablar-Trockner für bis 370 Flaschen von 14 mm ϕ inklusive Verschleißvorrichtung unter Vakuum.

Es steht ein Datenblatt mit interessanten technischen Daten zur Verfügung.

N. Zivy & Cie. SA, CH-4104 Oberwil

Ein aufblühendes Unternehmen

Die Firma A. Semadeni & Co., 3072 Ostermündigen, hat eines der größten Lieferprogramme von Artikeln aus Kunststoff für Industrie, Medizin, Laborbedarf, Verpackung und Technik. Es werden über 2000 Artikel lagermäßig geführt. – Vor drei Jahren wurde ein neues Fabrikgebäude mit Lagerhalle und Verwaltungsbau bezogen. Durch die steile Umsatzzunahme haben sich weitere Rationalisierungsmaßnahmen aufgedrängt. So z. B. wird in Kürze eine eigene Datenverarbeitungsanlage (EDV) in Betrieb genommen. Damit können die Bearbeitungszeiten für eintreffende Aufträge stark verkürzt werden.



Im Zuge dieser Umstellung hat die Firma A. Semadeni & Co. auch einen neuen Katalog herausgegeben. In diesem mehr als 100 Seiten umfassenden Werk sind neben den bekannten Artikeln auch viele Neuheiten und interessante Hinweise enthalten. Sie erhalten diesen Katalog, wenn Sie den Bon in dem Inserat in diesem Heft ausschneiden und einsenden.

Ein elektronisches Regler-Bausystem

Unter der Gerätebezeichnung *Tentatron* wurde ein neuartiges, hochpräzises elektronisches Regler-Bausystem geschaffen, das die Möglichkeiten bietet, die verschiedenartigsten Temperatur- und Prozeßregler einfach, zuverlässig, zielgerichtet und wirtschaftlich aufzubauen. Der Aufbau ist in funktionell getrennte Bausteine gegliedert, wie Netzteil, Meßverstärker/Meßgrößen-Wandler, Regelverstärker, Rückführung und zusätzlicher Schaltpunkt.

Es gibt vier verschiedene Meßverstärker/Meßgrößen-Wandler, die es gestatten, Thermoelemente, Widerstandsthermometer oder Widerstandsferngeber, zwei Ströme oder Spannungen direkt anzuschließen. Im Meßverstärker/Meßgrößen-Wandler ist auch automatisch eine Stromquelle für eine Istwert-Anzeige und/oder-Registrierung enthalten. Der Regelverstärker kann stetig oder quasistetig sein, was die Möglichkeit bietet, den Regler optimal an jede Strecke anzupassen. Mit den vorhandenen Rückführeinheiten sind die bekannten P-, PI-, PD-, PID-Kennwerte realisierbar. P-Band 0,5 ... 1000 %; I-Teil 6 ... 1500 s; D-Teil 3 ... 600 s, alle stetig einstellbar. Mit diesem Bausystem lassen sich somit die mannigfaltigsten Reglertypen aufbauen, wie Festwert-, Verhältnis-, Kaskaden-, Sequenz-, Motorventil-Regler. Das formschöne Gehäuse mit den Maßen 100×122×230 mm eignet sich für Schalttafel- oder Rackeinbau gleichermaßen vorzüglich.

Automation + Elektronik AG, CH-8603 Hegnau-Zürich

Da es seit Jahren immer wieder zu Unfällen mit Verbrennungen bei Kindern kommt, ist damit zu rechnen, daß schwer brennbare Garne und Chemikalien zum Ausrüsten von Baumwollgeweben eine wachsende Bedeutung erlangen.

Bi
Hooker Chemical Corp.,
39 Iroquois St., Niagara Falls, N. Y. 14 302, USA

Kosten der Gesundheitsforschung in den USA

In den Vereinigten Staaten stiegen während der letzten zehn Jahre die öffentlichen Ausgaben für Forschung und Entwicklung auf dem Gebiete der Gesundheit von 4 auf 9 Prozent aller durch die Regierung subventionierten Forschung. Laut der «National Science Foundation» werden 1972 Ausgaben für Gesundheitsforschung und Entwicklung 5,6 Milliarden Schweizer Franken betragen. Andere Ausgaben für die öffentliche Gesundheit steigen jedoch noch viel schneller als die Forschungskosten und betragen bereits heute 68 Milliarden Franken, 21 mal mehr als 1960.

Pharma Information, Basel

Ermutigende Studie über die Entwicklung von Resistenz gegenüber Antibiotika

Man hat lange befürchtet, daß der weitverbreitete Gebrauch von Antibiotika und andern Mitteln im Kampf gegen Infektionen dazu führt, daß gewisse Mikroben resistent werden.

Eine Langzeitstudie des Nationalen holländischen Institutes für die öffentliche Gesundheit in Utrecht wirft ein neues Licht auf diese Frage. Die Forscher, Dres. A. Mantén, P. A. M. Guinée und E. H. Kampelmacher, melden, daß der weitverbreitete Gebrauch von breitspektrigen Antibiotika zu Zwecken der Human- sowie Veterinärmedizin (eingeschlossen das Beimischen von Antibiotika in das Tierfutter, welches die Behörden verschiedener europäischer Länder beunruhigt) vom medizinischen Gesichtspunkt aus zu keinen ernsthaften Resistenzproblemen führte.

Die Studie dauerte elf Jahre, während welcher 123 070 Salmonellenstämme gesammelt wurden, welche praktisch alle Arten, die bei Menschen und Tieren isoliert worden waren, umfassen (gewisse europäische Mitgliedstaaten der WHO beteiligen sich einem Überwachungsprogramm, welches die Ursachen der Salmonelleninfektion und die Ausbrüche dieser Krankheit ermitteln soll).

Sämtliche dieser Stämme wurden auf ihre Resistenz gegen Antibiotika geprüft. Nur wenige Bakterien des *Salmonella typhi* und *paratyphi B* erwiesen sich als resistent gegen Tetracyclin, Ampicillin und Chloramphenicol, drei sehr häufig verordnete Antibiotika.

Von 1959 bis 1966 zeigte sich eine Zunahme der Tetracyclinresistenz sowohl beim menschlichen als auch beim tierischen Stamm des *Salmonella typhimurium* und des *S. panama*, welche in der Folge wieder abnahm.

Von 1966 bis 1970 erwiesen sich ungefähr ein Drittel der menschlichen und tierischen tetracyclinresistenten Stämme des *S. typhimurium* auch als widerstandsfähig gegenüber Ampicillin. Eine solche weitgehende Resistenz wurde bei den andern Antibiotika nur gelegentlich angetroffen. Fälle von Resistenz des *S. typhimurium* gegenüber Chloramphenicol zeigten sich während der ganzen elf Jahre jedoch nur sehr wenige. Auch bei den meisten andern Wirksubstanzen blieb die Resistenzrate sehr niedrig. Demgegenüber sank die Mortalitätsrate für sämtliche Formen von Salmonellose von 0,84 pro 100 000 Einwohner im Jahre 1961 auf heute 0,25.

Nach Ansicht der holländischen Ärzte zeigt die Studie, daß der verbreitete Gebrauch von Antibiotika während mehr als zehn Jahren in ihrem Land zu keinen ernsthaften Konsequenzen für die Medizin geführt hat.

Pharma Information, Basel

Notizen

Einsatz der Kernenergie in der deutschen Bundesrepublik

In der Bundesrepublik sind gegenwärtig 13 Kernkraftwerke mit einer Gesamtleistung von 10 000 MWe in Bau oder in der Planung, so daß einschließlich der 9 zum Teil sich schon jahrelang in Betrieb befindlichen Kernkraftwerke damit zu rechnen ist, daß Ende dieses Jahrzehnts schon fast 30 % des deutschen Elektrizitätsangebotes aus Kernkraftwerken stammen wird.

Zunehmender Bedarf an feuerhemmenden Chemikalien für Textilien

Von Juli 1973 ab dürfen nach einer Bestimmung des amerikanischen Bundesministeriums für Handel nur noch mit feuerhemmenden Chemikalien ausgerüstete Stoffe zu Kindernachthemden verarbeitet werden. Das bedeutet nach Ansicht von Fachleuten, daß davon bis zu 25 % aller Stoffe in Breiten von über 2 m davon betroffen sind. Gleichzeitig ergibt sich daraus, daß der Bedarf an einschlägigen Chemikalien für diese Zwecke um 30 % zunimmt. In diesem Sinne äußerte sich ein Vertreter der Hooker Chemical Corp., eines auf diesem Gebiet führenden Unternehmens.

Um Gewebe feuerhemmend auszurüsten, gibt es verschiedene Verfahren. So stellt Du Pont unter der geschützten Markenbezeichnung «Nomex» eine nicht entflammare Nylonqualität her, die sich vorzüglich bewährt hat. Das Material brennt selbst bei über 400 °C nicht; vielmehr verkohlt es, ohne zu schmelzen oder zu tropfen. Deshalb benutzt man Nomex-Gewebe zu Anzügen für Autorennfahrer. Auch in den 165 Krankenhäusern und Kliniken der Veterans Administration sind zweiteilige Schlafanzüge aus Nomex-Gewebe seit 1969 in Gebrauch, obwohl diese etwa 10 Dollar kosten, während solche aus Baumwolle zu etwa 3 Dollar zu haben sind.

Chronik Informationen Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

**Herbsttagung im neuen Biozentrum
der Universität Basel**

Samstag, den 21. Oktober 1972

Programm

Eröffnung der Tagung durch Dr. M. Lüthi, Präsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Prof. Dr. Ch. Tamm, Delegierter des Kuratoriums für das Biozentrum: Begrüßung und einleitendes Referat über Vorgesichte und gegenwärtige Organisation

Prof. Dr. K. Kirschner, Abteilung für Biophysikalische Chemie: *Enzyme als Biokatalysatoren*

Kurzreferate aus einzelnen Abteilungen:

Prof. Dr. W. Arber, Abteilung für Mikrobiologie

Prof. Dr. R. M. Franklin, Abteilung für Zellbiologie

Prof. Dr. F. Grün, Abteilung für Pharmakologie

Führung in Gruppen durch das Biozentrum

Unsere Mitglieder erhalten eine persönliche Einladung. Weitere Interessenten wollen sich an das Sekretariat, Falkenstrasse 12, 8008 Zürich, Tel. 01 32 90 69, wenden.

Chronik

Ehrungen

*Symposium zur Feier des 85. Geburtstages
von Prof. Dr. L. Ruzicka*

Die schöne und schlichte Feier bestand in einer Reihe von Kurzvorträgen «wissenschaftlicher Enkel» des Jubilars. Sie fand am 13. September 1972 am Laboratorium für organische Chemie der ETH in Zürich statt. Den Vorsitz dieser wissenschaftlichen Geburtstagssitzung führte Dr. O. Jeger, Professor für Naturstoffchemie am gleichen Laboratorium. Professor Jeger umriss den Werdegang des Jubilars (wir verweisen auf die Notiz anlässlich des 70. Geburtstages in der *Chimia* 11 [1957]). Professor Jeger erwähnte u. a., der Jubilar sei kein bequemer Schweizer gewesen, aber einer, der sich in höchstem Maße um die Schweiz verdient gemacht habe. Er habe auch, wie kein anderer, der organischen Chemie seinen Stempel aufgeprägt. Professor Ruzicka sei Träger des Schweizerischen «Nobelpreises» (Marcel-Benoist-Preis) wie auch des eigentlichen Nobelpreises. Der Mensch Ruzicka sei schon immer einzigartig gewesen. Bei Beginn des Zweiten Weltkrieges, als viele Hilferufe ihn erreichten, meinte er, er könne nicht jedermann helfen, er müsse sich deshalb auf die Chemiker konzentrieren. Von ihnen haben denn auch viele seine großzügige Hilfe erfahren. – Aus der Schule von Professor Ruzicka sind eine Reihe hervorragender Forscher und Lehrer hervorgegangen, die ihrerseits nun wieder junge, hochqualifizierte Chemiker heranbilden. Einige von ihnen haben an diesem Symposium über ihre Forschungsarbeiten berichtet. Man sprach deshalb von einem «Enkel-Symposium», und der Vorsitzende stellte zum Schluß für 1977, zum 90. Geburtstag des Jubilars, ein «Urenkel-Symposium» in Aussicht, was als absolut real betrachtet werden kann

angesichts der Rüstigkeit und geistigen Elastizität des Jubilars. Die Feier fand ihren Abschluß durch die

Verleihung des Ruzicka-Preises

und einen Vortrag des Preisträgers, PD Dr. H. Wehrli, ETH Zürich, über seine prämierte Arbeit «Synthese des Wirkstoffes des kolumbianischen Pfeilgiftfrosches». Dieses gehört zu den giftigsten bisher bekannten Stoffen und steht nun dank der gelungenen Synthese erstmals in genügenden Mengen den Neurophysiologen für ihre Forschungsarbeiten auf dem Gebiete der Nervenleitungen zur Verfügung.

Internationaler Preis für Tabakforschung. Für seine außerordentlichen Verdienste zur Bekämpfung verschiedener Mehltau-Erkrankungen und der Wurzelfäulnis der Tabakpflanze, insbesondere für die Entwicklung des Cotyledon-Tests, der diese Erkrankungen rasch erkennen läßt, erhielt der Franzose Dr. Pierre Schiltz den erstmals verliehenen internationalen Preis für Tabakforschung. Dr. Schiltz ist Leiter der Biologie-Abteilung des Service d'Exploitation Industrielle des Tabacs et des Allumettes in Bergerac (Frankreich). Der mit 8000 Schweizer Franken dotierte Preis, mit dem Philip Morris die Forschung im Bereich der Tabakindustrie fördern will, wurde durch eine internationale Jury verliehen.

Die Universität Hamburg hat Thomas Karger, den Inhaber des Verlages S. Karger AG in Basel, in Anerkennung seiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Verleger zum Ehrendoktor der Medizin ernannt.

Ernennungen

Neuer Präsident des Wissenschaftsrates. Der Bundesrat hat Prof. Dr. med. Hugo Aebi, Ordinarius für physiologische Chemie und Direktor des medizinisch-chemischen Instituts der Universität Bern, auf den 1. Januar 1973 als neuen Präsidenten des Schweizerischen Wissenschaftsrates gewählt.

Eidgenössische Forschungsanstalt Wädenswil. Der Bundesrat hat die Stelle des Leiters der Sektion Getränkechemie und Biologie bei der Eidgenössischen Forschungsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau in Wädenswil mit Dr. H. Renschler, Chemiker, neu besetzt.

Blutspendedienst des SRK. Der Blutspendedienst des Schweizerischen Roten Kreuzes (SRK) hat einen wissenschaftlichen Beirat erhalten. Das SRK-Zentralkomitee hat eine 16köpfige Kommission bestellt, die sich aus Vertretern aller einschlägigen Spezialgebiete zusammensetzt. Der Beirat wird von Prof. Dr. H. Isliker, Biochemisches Institut der Universität Lausanne, präsidiert und berät vor allem das Aufsichtsorgan des Blutspendedienstes. Im weiteren wird der Beirat Fragen behandeln, die sich aus der wissenschaftlichen Forschungstätigkeit des Zentrallaboratoriums ergeben.

Universität Basel. Dr. Horst Linde, Privatdozent für Pharmazeutische Chemie und Inhaber eines Lehrauftrages über Moderne Untersuchungsmethoden der Arzneistoffe, wurden Titel und Rechte eines außerordentlichen Professors verliehen. – Prof. Dr. Martin Klingenberg wurde zum Gruppenleiter an der Forschungsabteilung Biochemie des Biozentrums gewählt und gleichzeitig zum persönlichen Ordinarius ernannt.

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. Der Bundesrat hat Dr. sc. math. Kurt Arbenz, zur Zeit Chefingenieur bei

der Raytheon Company und Lektor an der Northeastern University in Boston, als Ordinarius für Mathematik gewählt. – *André Châtelain*, ing.-phys., Lehrbeauftragter, wurde als außerordentlicher Professor für Experimentalphysik gewählt.

Eidgenössische Technische Hochschule. Dr. sc. nat. *Marc Grünenfelder*, zur Zeit a. o. Professor für Petrographie, und *Niklaus E. Wirth*, dipl. El.-Ing. ETH, zur Zeit a. o. Professor für Computer-Wissenschaften, wurden zu Ordinarien für die gleichen Lehrgebiete befördert. – Zu Extraordinarien wurden befördert die Assistenzprofessoren Dr. *Willy Baumgartner* für technische Physik und Dr. *Albert Knus* und Dr. *Urs Stambach* für Mathematik. – Der Bundesrat verlieh Dr. *Wolfgang Bianca*, Privatdozent für Bioklimatologie der Haustiere, und Dr. *Eduard Emblik*, Privatdozent für Kälteanwendung, in Anerkennung ihrer der ETH geleisteten Dienste den Titel eines Professors. – Es haben sich habilitiert: Dr. rer. nat. *Jürgen Felsche*, wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Kristallographie und Petrographie, für das Lehrgebiet Kristallographie; Dr. phil. *Hans-Christoph Siegmann*, Oberassistent am Institut für Festkörperphysik, für das Gebiet Festkörperphysik; Dr. sc. techn. *Tamas Varga*, Forschungingenieur an der Abteilung Forschung und Entwicklung der Firma Gebrüder Sulzer AG, für Werkstoffmechanik, insbesondere Bruchsicherheitsbeurteilung bei verschiedenen Belastungsarten und Belastungsdauern.

Rücktritt

ETH Zürich. Dem Gesuch um Versetzung in den Ruhestand von Prof. Dr. *Arthur Linder*, Ordinarius *ad personam* für mathematische Statistik, wurde unter Verdankung der geleisteten Dienste auf den 1. April 1973 entsprochen.

Berichte Informationen

Der 100 000. Cellulosekocher in Attisholz

Der 28. August ist in die Firmengeschichte der Cellulose Attisholz AG eingegangen, wurde doch an diesem Tag die 100 000. Kochung in der vor 61 Jahren gebauten Kocherei abgeschlossen. Die in dieser Zeit erzeugte Cellulosemenge erreichte das eindrucksvolle Gewicht von über 2,7 Millionen Tonnen. Mit dem Papier, das aus dieser Zellstoffproduktion hergestellt wurde, könnte man schätzungsweise 45 000 km², d. h. mehr als die ganze Fläche unseres Landes, decken. Während die ersten 10 000 Kochungen nach 16 Jahren erreicht wurden, benötigte man für die letzten 10 000 nur noch 3 Jahre und 4 Monate. Das zeigt, welche bedeutende verfahrenstechnische Fortschritte in den dazwischenliegenden Jahrzehnten erzielt worden sind. Erwähnenswert ist aber auch, daß in der durchlaufend betriebenen Kocherei von 60 Jahren in 2 Schichten zu 12 Stunden je 8 Mann eingesetzt waren, die zum Teil recht harte Arbeit leisten mußten. Heute sind in 4 Schichten noch je 3 Mann tätig, die praktisch nur überwachende Funktionen auszuüben haben. Die in der Kocherei pro Arbeitskraft und Jahr erzeugte Cellulosemenge, die seinerzeit bei 1000 t lag, ist inzwischen, dank einer größtmöglichen Rationalisierung, auf über 7300 t gestiegen.

Die Surface 72

Die 3. Internationale Fachmesse für Oberflächenbehandlung, «Surface 72», die nach siebentägiger Dauer am 12. September in Basel zu Ende ging, vereinigte auf einer Nettoausstellungsfläche von 7323 m² 204 Aussteller aus den Ländern Belgien, Bundesrepublik Deutschland, Deut-

sche Demokratische Republik, Frankreich, Großbritannien, Italien, Liechtenstein, Niederlande, Österreich, Schweden, Schweiz, Tschechoslowakei und USA. Die Zahl der Fachbesucher wurde mit 12 700 ermittelt; sie stammten aus nahezu allen europäischen Ländern, aus den USA sowie aus dem Fernen Osten.

Charakteristisch für diese dritte «Surface» war nach fachmännischem Urteil die Tatsache, daß an ihr alle Sparten der Oberflächenbehandlung gleichermaßen mit einem hochwertigen und an Neuheiten reichem Angebot vertreten waren. So entsprach die «Surface 72» den Zielvorstellungen einer umfassenden Fachmesse von europäischem Rang für die Oberflächenbehandlung.

Neben der an früheren «Surface»-Messen dominierend hervorgetretenen Galvanotechnik kamen diesmal auch die anderen Fachgebiete, wie die Vorbehandlung, vor allem auch die des mechanischen Bereichs, die Lack- und Kunststoffbeschichtungen, Anlagen für den Umweltschutz sowie Meß- und Prüfgeräte in erheblichem Maße zum Zuge; ihre technische Entwicklung wurde in jüngster Vergangenheit stark vorangetrieben.

Eine Bestätigung der Bedeutung dieser Fachmesse gab der parallel zur «Surface 72» von der Schweizerischen Galvanotechnischen Gesellschaft (STG) organisierte 8. Internationale Kongreß «Interfinish» der «International Union for Electrodeposition and Surface Finishing». Der Kongreß verzeichnete mit fachlich hervorragenden Referenten 771 Teilnehmer aus 26 Ländern.

Die nächste «Surface» findet im Jahre 1975 statt.

Studie des Institut Henri-Dunant und der Sandoz AG über eine zukünftige Gesundheitspolitik

«Die Gesundheit des Menschen und deren medizinische Betreuung in den Jahren 1980–1990» war der Titel einer Delphi-Studie, die gemeinsam vom Institut Henry Dunant und Sandoz AG während zwei Jahren durchgeführt wurde. Den Abschluß dieser Studie bildete die dreitägige Diskussion eines internationalen Panels bedeutender Experten im Auditorium von Sandoz in Basel am 13., 14. und 15. September 1972.

Neben den großen Krankheitsgruppen Krebs, kardiovaskulären und psychischen Erkrankungen wird der Mensch durch seine toxische Umgebung (insbesondere Pollution und «self inflicted diseases») gefährdet. Die Zukunft der Medizin wird jedoch durch das sozio-ökonomische Klima stärker als durch Technologie beeinflusst. Auf dem Gebiet der Krebsforschung wird Technologie sicher partielle Lösungen für dieses Problem bringen. Bei den Herz-, Kreislauf- und Geisteserkrankungen muß der wissenschaftliche Fortschritt wesentlich durch eine Erziehung der Bevölkerung ergänzt werden.

Die heute vorwiegend vertikale Kommunikation innerhalb aller Bereiche des Gesundheitswesens wird sich zu einem horizontalen Dialog entwickeln. Dies wird eine bessere Ausschöpfung der steigenden Spezialisierung des medizinischen und paramedizinischen Personals ermöglichen. Zugleich wird der Dialog durch Kommunikationsprobleme erschwert, die nicht nur zwischen Publikum und Mediziner, sondern auch zwischen Spezialisten selbst erwachsen. Hier scheint das Auftreten einer neuen Rolle im Gesundheitswesen, des «Kommunikators», wahrscheinlich.

Zunehmende Forschungskosten werden die pharmazeutische Industrie zur Konzentration ihrer Kräfte veranlassen. Um weiterhin ihre Rolle als «Innovator» im Gesundheitswesen wahrnehmen zu können, wird sie jedoch auf die Unterstützung des Staates zählen.

Eine ausführliche Dokumentation der von über 60 Experten behandelten Themen wird demnächst gemeinsam vom Institut Henry Dunant und Sandoz herausgegeben werden.

Séminaire 3^e cycle en chimie organique

Vom 17. bis 23. September 1972 fand in Les Rasses sur St-Croix zum zweitenmal ein Fortbildungskurs in organischer Chemie für Doktoranden und Postdoktoranden französischer Zunge der Universitäten von Bern, Fribourg, Genf, Lausanne und Neuenburg statt. Solche Veranstaltungen erfolgen im Rahmen der «Convention Intercantonale Romande pour l'Enseignement du 3^e cycle en chimie». Sie stellen ein bereits bestens bewährtes Experiment aufgeschlossener Universitäts- und Kantonsbehörden der Westschweiz dar. International bestausgewiesene Fachleute führen Chemiestudenten, welche schon aktiv und selbständig mit Forschungsaufgaben betraut sind, und ihre Dozenten in neue Forschungsgebiete ein, die noch nicht in die Diplomausbildung integriert sind und die im allgemeinen auch nicht mit der Spezialausbildung der Doktoranden überlappen.

So trafen sich diesmal etwa 90 Doktoranden, Postdoktoranden und Dozenten der organisch-chemischen Laboratorien, um auf der jurassischen Aussichtsterrasse von Les Rasses während fünf Arbeitstagen in Vorträgen und Übungsseminarien von PD Dr. E. Haselbach (Universität Basel), Prof. Dr. G. Quinkert (Universität Frankfurt) und Prof. Dr. N. J. Turro (Columbia Universität, New York) in die theoretischen, mechanistischen und präparativen Aspekte der organischen Photochemie eingeführt zu werden.

Die europäische Nuklearindustrie

Eine Arbeitsgruppe des europäischen Atomforums hat einen Bericht ausgearbeitet, der den Stand der europäischen Nuklearindustrie per Ende 1971 wiedergibt. Dieses Werk von 426 Seiten ist nun in gedruckter Form erschienen. Es enthält für alle westeuropäischen Länder eine Fülle von Angaben über den Stand des Kernkraftwerksbaus und die industriellen Aktivitäten im Gebiete der nuklearen Dampferzeugungssysteme, des Brennstoffzyklus, der wichtigen Kraftwerkskomponenten sowie aller nuklearer Dienstleistungen. Dabei werden wertvolle Einzelheiten über die hunderte in diesen Bereichen aktiven Gesellschaften wiedergegeben. Besonders interessant sind die Informationen über die internationalen Verbindungen. Die Studie enthält ferner eine Übersicht über alle europäischen Elektrizitätswerke mit Kernkraftwerksprojekten.

Wenn auch eine solche Studie nie vollkommen sein kann – u. a. wegen der rasch ändernden Verhältnisse und der zurückhaltenden Informationspolitik einiger Firmen –, so wurde doch mit diesem Bericht ein Optimum erreicht. Er ist für alle im Kernenergiesektor Tätigen ein unentbehrliches und auf seine Art wohl erstmaliges Nachschlagewerk.

Das Buch kann von schweizerischen Lesern zum Preise von 40 Franken bei der Geschäftsstelle der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie, Postfach 2613, 3001 Bern, bezogen werden.

SVA

DECHEMA

Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen e. V.

Tätigkeitsbericht 1971

Der eben erschienene fast 100 Seiten (A 4) starke *Tätigkeitsbericht 1971* weist in einer Zusammenfassung auf die folgenden Schwerpunkte hin:

Die Dechema-Jahrestagung fand am 24. und 25. Juni unter Beteiligung von rund 1000 Fachkollegen aus Wissenschaft, chemischer Technik und Apparatebau statt. Neben drei Plenarvorträgen wurden 51 Diskussionsvorträge gehalten.

Das 7. Tutzing-Symposium, das vom 15. bis 18. März stattfand, stand unter dem Thema «Reaktionen in Mehrphasensystemen».

Am 2. und 3. Dezember wurde gemeinsam von der Dechema und dem Deutschen Verband für Schweißtechnik ein Konstruktions-Symposium zum Thema «Die Schweißnaht als Konstruktionselement im chemischen Apparatebau» veranstaltet.

Zur Vorbereitung der Achema-Tagung 1973 wurde der Druck der Einladungsdruckschrift abgeschlossen sowie mit der Bearbeitung des *Achema-Jahrbuches 1971/73* begonnen.

Das Ausbildungsprogramm wurde mit 13 Kursen im Dechema-Institut, im Institut für Technische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg und im Institut für Technische Chemie der Technischen Universität München fortgesetzt. An den Kursen nahmen insgesamt 390 Personen teil. – Im Berichtsjahr fanden 3 Seminare statt, die von insgesamt 50 Studenten besucht wurden.

Aus Mitteln der Dechema, der Max-Buchner-Forschungsförderung, des Hessischen Ministers für Wirtschaft und Technik, des Bundesministeriums für Wirtschaft und Finanzen über die Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AIF), des Bundesministeriums des Innern sowie des Bundesministeriums für Bildung und Wissenschaft über die Arbeitsgemeinschaft Chemie-Dokumentation e.V. konnte die Dechema für die Ausführung von Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des chemischen Apparatewesens und seiner Grundlagen DM 5 294 072,- zur Verfügung stellen. Die Arbeiten werden in Instituten von Hochschulen, der Max-Planck-Gesellschaft sowie im Dechema-Institut durchgeführt. Darüber hinaus ist im Rahmen des 5. Forschungsprogramms «Korrosion», dessen Federführung und Verwaltung die Dechema hat und dessen Mittel von der AIF bereitgestellt werden, ein Betrag von DM 1 454 400,- aufgebracht worden. Für das Querschnittsforschungsprogramm «Automatisierung der Meß- und Analysentechnik» stellte die AIF über die Dechema eine Summe von DM 315 800,- zur Verfügung.

Der Dechema-Preis 1970 wurde Priv.-Doz. Dr. K. Kirchner, Frankfurt (Main), zuerkannt für seine Arbeiten auf dem Gebiet der Kinetik homogener Reaktionen, insbesondere für die Aufklärung der rein thermischen Styrolpolymerisation und für die Umsetzungen gasförmiger Reaktionspartner extrem niedriger Konzentrationen.

Une Charte européenne des sols

Afin de mettre un terme à la dégradation croissante des terres, le Conseil de l'Europe vient d'adopter une Charte européenne* des sols. Cette Charte énonce douze principes. Elaborée par des experts de la sauve-garde de la nature et des ressources naturelles, elle vient d'être adoptée par le Comité des Ministres du Conseil. L'application de ces principes par les Etats membres du Conseil de l'Europe permettra de protéger les sols contre les agressions naturelles ou provoquées par l'homme, et au besoin, de les restaurer.

Le sol est l'un des biens les plus précieux de l'humanité, car il permet la vie des végétaux, des animaux et des hommes. Mais il constitue aussi une ressource limitée qui se détruit facilement, sous l'effet principalement de l'érosion, de pratiques mal adaptées et des pollutions (engrais chimiques et pesticides notamment).

Pour faire face à ces menaces, la Charte demande que toute politique d'aménagement du territoire soit conçue en fonction des propriétés des différents sols et des besoins de la société d'aujourd'hui et de demain. La destruction des sols pour des raisons économiques doit être évitée. C'est la raison pour laquelle il est important qu'un inventaire rigoureux des ressources en sol doit être dressé dans

* Le texte de la Charte est disponible au secrétariat du Conseil de l'Europe, 67 Strasbourg (France).

chaque pays. Le public doit être informé de ces problèmes: à cet effet, la conservation des sols doit faire l'objet d'un enseignement scientifiquement correct à tous les niveaux, y compris dans les facultés, dans les écoles de génie civil et d'agronomie, et aux adultes dans les milieux ruraux.

Par ailleurs, les gouvernements sont invités à planifier et à gérer rationnellement les ressources en sol, en n'envisageant pas uniquement les besoins à court terme, mais en maintenant leur capacité de production.

Les Etats reconnaissant la Charte sont invités à consacrer à sa mise en œuvre tous les moyens nécessaires à une véritable politique de conservation des sols.

Abfallverwertung oder Abfallvernichtung?

Abfallvernichtung

Bis vor kurzem war die Antwort für den Durchschnittsbürger auf die Frage nach dem Verbleib von Abfällen denkbar einfach. Sie lautete: Man beseitigt sie – oder besser – man vernichtet sie. Diese «durchschnittsbürgerliche» Ausdrucksweise hat sich merkwürdigerweise auch in der Fachsprache «eingebürgert», obschon ja ein offensichtlicher Denkfehler vorliegt, indem Materie weder zerstört noch beseitigt werden kann, so wenig wie sich Materie neu bilden läßt. Aber eben, Unliebsames wie Abfälle, Schädlinge und dergleichen befördert man mit einem kleinen Selbstbetrug am besten in das nicht vorhandene Nichts.

Es geht hier aber um wesentlich mehr als um eine sprachliche Spiegelfechterei, deshalb nämlich, weil wir das Beseitigen und das Vernichten instinktiv mit einem endgültigen Verschwindenlassen verbinden. In Kriminalromanen etwa steht der Mörder in größter Verlegenheit vor der Leiche, weil er vor der Tat nicht an das Beseitigen gedacht hat. Durch den sprachlichen Lapsus der Abfallvernichtung haben wir die unwirkliche Vorstellung, daß Materie verschwinden könne.

Deshalb – bei der Entwicklung von Abfalltechnologien – müssen wir uns schon vor der Planung im klaren sein, daß anscheinend vernichtete Abfälle immer und in jedem Fall Luft, Wasser oder Boden oder alle drei Elemente belasten. Damit ist die Frage nach der Abfallvernichtung wohl in unwiderlegbarer Weise beantwortet. Wesentlich komplexer ist die Frage nach der Verwertung.

Abfallverwertung

Es ist vielen bekannt, daß von Amerika der neue Impuls des Re-cycling, der Wiederverwendung von Abfällen, kommt.

Bis zum Solid Waste Disposal Act 1965 hatte man sich in den USA wenig um feste Abfälle gekümmert. Erst ab diesem Zeitpunkt setzte eine gezielte Forschung ein. 1970 wurde die Gesetzgebung durch den Resource Recovery Act ergänzt, was eine grundsätzliche Abkehr von der bisherigen Wegwerfzivilisation zur Folge hat, in erster Linie aus Umweltschutzgründen, in zweiter Linie, weil die Grenzen der Rohstoffquellen absehbar werden. Der neue Trend in Amerika heißt nun: «One man's waste is another man's resource»; auf deutsch: «Eines Menschen Abfall ist eines andern Rohstoff», oder auch «die Abfälle der einen Firma sind die Rohstoffe der eigenen oder einer anderen Firma».

Auch bei uns dürfte die konsequente Durchführung des Prinzips der Wiederverwendung die einzig gangbare Lösung auf lange Sicht sein, vor allem auch im Hinblick auf die Gewässerverschmutzung.

D. Stickelberger
Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung,
Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG), Dübendorf

Biologische Methoden in der Lebensmitteltechnik

Die Aufbereitung und Verarbeitung von Lebensmitteln mit Hilfe biologischer Methoden hat in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen; bekanntgeworden sind vor allem die Versuche, die «Eiweißblücke» durch neue Futter- und Nahrungsmittel aus dem Meer und aus Nebenprodukten der Land- und Forstwirtschaft sowie der Erdölindustrie zu schließen. Biologische Methoden haben sich aber auch in anderen Bereichen der Lebensmitteltechnik bewährt.

Die 70. Dechema-Monographie gibt, teils in erweiterter Fassung, 24 Vorträge wieder, die im vorigen Jahr auf einem Symposium der «Arbeitsgruppe Lebensmittel» der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen in Frankfurt gehalten worden sind. Neun davon befassen sich mit der Gewinnung und Aufbereitung von Proteinen aus verschiedenen, darunter auch den oben erwähnten Nahrungsmittelquellen. Neun weitere Vorträge behandelten die Verwendung von Enzymen auf den verschiedensten Gebieten der Lebensmitteltechnologie. Drei Vorträge schilderten moderne Vorstellungen über die chemische Natur und physikalische Beschaffenheit von Aromen, zwei weitere behandelten Backprozesse und einer die Hochtemperatursterilisation von Milch.

Dechema, 6000 Frankfurt am Main 97, Postfach 97 01 46

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft. 26. Oktober: Doz. Dr. H. Schäfer (Universität Göttingen), Organische Elektrosynthese. Anodische Additionen und Dimerisierungen. – 9. November: Professor G. Wilkinson (Imperial College, London), The present status of the transition metal carbon bond: stable transition metal alkyls.

Berner Chemische Gesellschaft. 10. November: Prof. Dr. H. W. Kohlschütter (Technische Hochschule, Darmstadt), Entwicklungen in der Chemie poröser anorganischer Stoffe.

Zürcher Chemische Gesellschaft. 25. Oktober: Professor H. Morawetz (Polytechnic Institute of Brooklyn, Department of Chemistry), Relation between reaction rates in polymeric systems and the physical properties of macromolecules. – 8. November: Professor G. Wilkinson (Department of Chemistry, Imperial College of Science and Technology, London), The present status of the transition metal to carbon bond; the stable transition metal alkyls (jeweils 18.15 Uhr im Hörsaal D 2 im Chemiegebäude der ETH).

Chemische Gesellschaft Freiburg. 24. Oktober: Prof. Dr. E. Hardegger (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), Isolierung, Konstitution und Synthese des Albocorticins. – 7. November: Prof. Dr. G. Wilkinson (Department of Chemistry, Imperial College, London), Thema noch nicht festgelegt (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal der Chemischen Institute der Universität).

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich. 2. November: Dr. H.-D. Frommelt, Dr. R. Moraw (Kalle AG, Wiesbaden), Moderne Einsatzgebiete von Diazotypiematerialien. – 16. November: Prof. Dr. J. W. Mitchell (Department of Physics, University of Virginia, Charlottesville), The theory and the nature and formation of the photographic latent image (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal NW 22 F, Clausiusstraße 25).

Ausland

4. Internationale Chemie-Ausstellung und MAC 72

Mailand, 25. bis 31. Oktober 1972

Es sei nochmals auf die in der Mailänder Messe, Pavillon «Meccanica 7», Eingang: Carlo-Magno-Platz, stattfindenden Veranstaltung hingewiesen.

Auskünfte: FAST, Federazione delle Associazioni Scientifiche e Tecniche, I-20121 Milano, Piazzale Rodolfo Morandi, 2.

Minicomputer Interfacing

A One-day Symposium
10th November 1972

Minicomputers in Data Communication

A Three-day Short Course
London
6th to 8th December 1972

Both at the Polytechnic of Central London

Further information from: Lisa Spaducci, The Polytechnic of Central London, 115 New Cavendish Street, London W1M 8JS (England).

Second International Camag Symposium on Advanced Thin-Layer Chromatography

28. bis 30. November 1972

New York Sheraton Hotel, New York City

Gebiete:

Neue dünnenschicht-chromatographische Methoden
Quantitative Dünnschicht-Chromatographie
Kombinationen mit Elektrophorese

Chairman des Symposiums ist J. Kirchner. Plenarvorträge werden gehalten u. a. von F. Geiss (Italien), Ivor Smith (England), Irving Sunshine (USA), A. Boulton (Canada), H. Jork (Deutschland), H. K. Mangold (Deutschland), K. Randerath (USA), George Rouser (USA)

Auskünfte: Camag, Homburgerstraße 24, CH-4132 Muttenz (Schweiz), oder von Camag Inc., 2855 South 163rd Street, New Berlin, Wisconsin 53151 (USA).

1000 in den Jahren 1969–70 erschienenen wissenschaftlichen Arbeiten gewonnene Information über 415 Reagenzien, von denen 142 im ersten und zweiten Band noch nicht erwähnt worden sind. Die in der ersten Besprechung der ersten beiden Bände gemachten Bemerkungen gelten auch für den 3. Band: Das Gesamtwerk ist für den organischen Synthetiker eine Fundgrube von neuen und alten (aber wenig bekannten) Reagenzien, die praktisch das Gesamtgebiet organisch-chemischer Reaktionen umfassen. Faszinierend ist nach wie vor, wie sehr man auf Auswahl und Text die persönliche Beziehung der Autoren zu diesem Teil der organischen Chemie erkennen kann.

H. Zollinger

Grundlagen der Stereochemie. Von E. L. Eliel. 108 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1972. Uni-Taschenbuch Fr. 12.40.

In der Reihe der Uni-Taschenbücher (herausgegeben vom Verlag Birkhäuser in Zusammenarbeit mit einem Konsortium weiterer Verlagsanstalten) hat E. L. Eliel (Chemistry Department of the University of Notre-Dame, Notre-Dame, Indiana) eine verkürzte Fassung seines Lehrbuches *Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen* herausgebracht. Auf etwa 100 Seiten Text wird darin der Studierende der Chemie mit dem Stoff dieses wichtigen Spezialgebietes der organischen Chemie und der Metallkomplexe vertraut gemacht. Für den Abschnitt über Metallkomplexe zeichnet F. Basolo verantwortlich. Der Verwendung als Lehrbuch ist eine Zusammenstellung von Fragen und deren Lösungen sehr förderlich. Im Vergleich zu dem im Verlag Chemie in ungefähr gleichem Umfang herausgekommenen Lehrbuch von K. Mislow, *Einführung in die Stereochemie* (1967, Neudruck 1972), ist zu sagen, daß der Aufbau des Stoffes im Lehrbuch von Eliel mehr der Methodik des Stereochemie-Unterrichtes an schweizerischen Universitäten entspricht.

O. Schindler

Bücher

The Chemistry and Biochemistry of Nitrogen Fixation. Herausgegeben von J. R. Postgate. XI+326 Seiten. Plenum Press, New York/London 1971. Gebunden \$ 23.–.

Dieses sehr lesenswerte Buch behandelt in sieben von kompetenten Experten verfaßten Beiträgen die verschiedenen Probleme und Aspekte der Stickstoff-Fixierung. Nach einem interessanten historischen Rückblick von P. W. Wilson folgen Beiträge über die abiotische N_2 -Fixierung (G. J. Leigh), Metallkomplexe mit molekularem N_2 (J. Chatt und R. L. Richards), Enzymologie bzw. Physiologie der N_2 -Fixierung freilebender Mikroorganismen (R. H. Burris bzw. J. Postgate), physiologische Chemie der symbiotischen N_2 -Fixierung durch Leguminosen (H. J. Evans und J. A. Russell) sowie die physiologische Chemie der Symbiose in Nicht-Leguminosen. In einem Anhang wird eine Übersicht russischer Arbeiten über die N_2 -Fixierung sowie eine Beschreibung des Acetylentests für Nitrogenase gegeben. – Die einzelnen Kapitel vermitteln einen ausgezeichneten Überblick über die komplizierten chemischen und biochemischen Aspekte der N_2 -Fixierung. Der Zweck des Buches, die heutigen Kenntnisse und Zusammenhänge auf diesem Gebiet einem größeren Kreis zugänglich zu machen, ist zweifellos erfüllt worden.

H. Neukom

Reagents for Organic Synthesis, Vol. 3. Von M. Fieser und L. F. Fieser. 401 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 6.75.

Für das Reihenwerk *Reagents for Organic Synthesis*, dessen erster Band 1967 erschien (vgl. *Chimia* 22 [1968] 98) und dem 1969 der Band 2 folgte (*Chimia* 24 [1970] 231), liegt jetzt der 3. Band vor. Er enthält die aus genau

Instrumental Methods of Organic Functional Group Analysis. Herausgegeben von S. Siggia. IX+428 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London. Gebunden £ 7.85.

Dieses Buch beschreibt die Anwendung instrumentalanalytischer Methoden bei der Analyse organischer Verbindungen, wobei das Hauptgewicht auf der quantitativen Bestimmung funktioneller Gruppen liegt. Die Gliederung des Inhalts nach funktionellen Gruppen (und nicht nach Bestimmungsmethoden) erleichtert die Übersicht und dürfte den Anforderungen aus der Praxis gut entsprechen. Methodisch stehen Absorptionsspektrophotometrie, Gaschromatographie, Kernresonanz, elektrochemische und radiochemische Methoden im Vordergrund. Analysemethoden für wichtige und weitverbreitete Verbindungstypen sind eingehend beschrieben, so daß ein Rückgriff auf die Originalliteratur in den meisten Fällen nicht notwendig ist. Sehr nützlich scheint auch das eingehend dokumentierte Kapitel über automatisierte naßchemische Methoden. Das Buch wird vor allem dem im Betriebs- oder Kontroll-Labor tätigen Analytiker gute Dienste erweisen.

J. T. Clerc

The Historical Background of Chemistry. Von H. M. Leicester. VIII + 260 Seiten. Dover Publications, New York 1972. Paperbound.

Diese knappe Chemiegeschichte stellt eine ungekürzte Wiedergabe der 1956 im Wiley-Verlag erschienenen Originalarbeit dar und ist eine willkommene Erweiterung der Titel der bekannten Dover-Taschenbuch-Publikationen. Der Autor vermutet, viele der modernen chemischen Theorien seien auf Wurzeln und Ansätze in der griechischen Frühzeit zurückzufolgern, und eine eigentliche Geschichte der Chemie hätte nicht erst bei Robert Boyle oder sogar noch später bei Antoine Laurent Lavoisier zu beginnen. So führen denn auch die ersten rund 100 Seiten von den

chemischen Tätigkeiten der Ägypter über die Vorstellungen der Griechen bis zu den Arbeiten von Boyle und dem Aufkeimen der chemischen Atomistik. Der weitere Inhalt ist in homogene Kapitel unterteilt, die auf die Stellung Lavoisiers zur modernen Chemie, die Entwicklung der Elektrochemie, die Anfänge der Organischen Chemie, die historischen Gegebenheiten der Radioaktivität und der Atomstruktur und die Anfänge der Biochemie eingehen. Biographisches wird nicht erwähnt. Es handelt sich beim vorliegenden *Historical Background of Chemistry* um eine nützliche erste Übersicht, die den Anreiz geben kann, umfangreichere Werke in die Hand zu nehmen. Es ist klar, daß es heute nicht mehr genügt, chemische Tatsachen nur als Funktion der Zeit darzustellen, ohne sie in den Zusammenhang der Politik und Kulturgeschichte zu stellen.

E. Rey

Selective Ion Sensitive Electrodes. By G. J. Moody and J. D. R. Thomas. VIII+140 pages. Merrow, Watford (Herts.) 1971. Bound £2.25.

Das Gebiet der ionenspezifischen Sensoren erlebt seit etwa fünf Jahren eine stürmische Entwicklung. Diese führte dazu, daß heute bereits eine recht große Anzahl ionenspezifischer Elektroden im Handel erhältlich ist. Das vorliegende Buch beschreibt neben den einzelnen Elektroden-typen die Arbeitstechnik mit derartigen Sensoren. Es enthält zudem ein reichhaltiges Datenmaterial über die Selektivitätskonstanzen kommerzieller Elektroden. Es ist das erste praxisorientierte Buch auf diesem Gebiet und ist allen denen zu empfehlen, die ionenspezifische Sensoren in der Praxis einsetzen wollen.

E. Pretsch

Chelates in Analytical Chemistry, Vol. 3 und Vol. 4. Herausgegeben von H. A. Flaschka und A. J. Barnard jr. XI + 231. Seiten. Verlag Dekker, New York 1972. Gebunden, Vol. 3: \$ 19.75, Vol. 4: \$ 23.50.

Die nachfolgenden Themen werden behandelt: *Band 3*: 1. Extraktive Titrationsmittel Chelatkomplexen und -liganden (55 Seiten, 86 Zitate); 2. Amperometrische Titrationsmittel Chelatkomplexen und -liganden (93 Seiten, 300 Zitate); 3. Elektroanalytische Methoden für die Untersuchung von Chelatbildungsreaktionen (58 Seiten, 196 Zitate). *Band 4*: 1. 2-Pyridylazoverbindungen in der analytischen Chemie (231 Seiten, 241 Zitate); 2. Die Anwendung von Chelatkomplexen in der Flammenspektrophotometrie (43 Seiten, 171 Zitate). – Wie schon in den ersten zwei Bänden enthalten die Beiträge eine Fülle von Daten und Vorschriften, die dem Analytiker von großer Hilfe sein können. Das letzte Kapitel des 3. Bandes fällt aus der Reihe und enthält eine Beschreibung der Methoden zur Bestimmung von Komplexbildungskonstanten. Die zwei schön gestalteten Bände sind in erster Linie dem praktischen Analytiker zu empfehlen und zeigen erneut die große Auswahl an Möglichkeiten, die die Anwendung von Chelatbildnern in der analytischen Chemie eröffnet hat.

G. Anderegg

Chemical Methods of Silicate Analysis. A Handbook von H. Bennett und R. A. Reed. XIV+272 Seiten. Academic Press, New York/London 1971. Gebunden £4.00.

Im Zeitalter der Analysenautomaten wird vielfach übersehen, daß diese nur funktionieren, wenn weiterhin die direkten chemischen Methoden nicht vernachlässigt werden. Die in diesem Buch besprochenen Analyseverfahren basieren weitgehend auf den Erfahrungen des Laboratoriums der British Ceramic Research Association. Diese Methoden können in erster Linie den Analytikern dienen, die in der Glas-, Stahl- und Keramikindustrie tätig sind, aber auch allen andern, die silicatisches Material, wie Gesteine, chemisch untersuchen. Nach einleitenden Kapiteln über Apparate und Ausrüstung werden ausführliche Vorschriften für die Analyse von SiO₂-reichem Material und Alumosili-

caten gegeben, sowohl mittels klassischen und Schnellmethoden sowie nach spektrophotometrischen und direkten Verfahren. Weitere Vorschriften dienen der Untersuchung von Magnesit, Dolomit, Cr-haltiger Materialien, Zirkon, Knochenaschen sowie verschiedenartiger Gläser (mit Pb, B, Sn, Ba, Zn). Besondere Abschnitte befassen sich mit der Bestimmung der Alkalien, von Sulfat, CO₂, F sowie mit einigen Spezialmethoden. Von besonderem Interesse sind die Vorschriften für Al-Bestimmung mit DCTA (1:2-diaminocyclohexane-tetra-acetic acid) anstelle von EDTA. Das übersichtlich gestaltete Buch wird sicher allen denen dienen, die bei der Analyse von silicatischem Material weiterhin auf direkte Methoden angewiesen sind.

Th. Hügi

Zeitschriften

CZ Chemie – Technik. Verfahrenstechnik, Chemische Apparatur, Betriebs- und Laborpraxis. Redaktion: CZ-Chemie – Technik, 6900 Heidelberg 1. Dr. Alfred Hüthig Verlag GmbH, D-6900 Heidelberg 1.

Nr. 8, 1. Jahrgang, August 1972: Apparaturen zur Gegenstrom-Flüssig-Flüssig-Extraktion im Laboratoriums- und Technikumsmaßstab, H. Stage. – Der Preßluftfilterautomat – eine Bereicherung der Druckfiltrationstechnik, P. Gerhart. – Methoden und Geräte der Windsichtung, O. Lauer. – Magnetische Filtration in der Speisewasseraufbereitung, W. Süße. – Grundlagen und Leistungsfähigkeit der Atom-Absorptions-Spektroskopie, B. Welz. – Ein Protonenkernelnresonanzgerät für jedermann, F. Linnemann. – Die Kombination eines Gaschromatographen mit einem Massenspektrometer – Problematik und Anwendung der Methode, W. Blum, S. Müller und W. Hrosch. – Hannover-Messe 1972 (Teil II), F. Rüb.

Die Naturwissenschaften. Organ der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte. Herausgeber: Hansjochem Autrum und Friedrich L. Boschke. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York.

Nr. 8, 59. Jahrgang, August 1972: Das Regge-Pol-Modell, W. Drechsler. – Strahlungsinduzierte Zwischengitteratome in Kristallen, H. Wollenberger, W. Frank und A. Seger sowie H. Peisl. – I. Atome auf Zwischengitterplätzen in Metallen, H. Wollenberger. – II. Strahlungsinduzierte Zwischengitteratome in Halbleitern, W. Frank und A. Seger. – III. Strahlungsinduzierte Zwischengitteratome in Ionenkristallen, H. Peisl. – Transformationen an höheren Organismen, D. Heß. – Mikrobiologie des Erdöls. Von der Entstehung bis zur Lagerstätte, W. Schwarz.

Verfahrens-Technik. Unabhängige Zeitschrift für mechanische, thermische und chemische Verfahrenstechnik, Prozeß- und Anlagentechnik und Apparatebau. Herausgeber: Otto K. Kraußkopf. Chefredaktion: Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. Herbert Simonis. Unter Mitarbeit von Dr.-Ing. Hermann Kraussold. Verlag: Kraußkopf-Verlag für Wirtschaft GmbH, 6500 Mainz, Lessingstraße 12–14.

Nr. 8, 6. Jahrgang, August 1972: Kalorische Messungen zur Bestimmung der Enthalpie von Propylen, K. Bier, G. Ernst, J. Kunze und G. Maurer. – Kontakttrocknung in der horizontalen, mechanisch beeinflussten dünnen Schicht, R. Bachmann. – Kritische Wärmebelastung beim Verdampfen von Wasser im elektrisch beheizten, vertikalen Rohr, A. Kütükcüoğlu und G. Varadi. – Ein Strahlungsmeßgerät zur berührungslosen Temperaturmessung in einer Wasserdampf-atmosphäre, K. Röben. – Erweiterte Regelsysteme für die Verfahrenstechnik, H. Schink. – «Hannover 72» Meß- und Regelungstechnik, J. Todt und R. Viard.

Forschung Wissenschaft

The Cycle of Organic Carbon in Sea Water*

By PETER J. WANGERSKY

Department of Oceanography, Dalhousie University, Halifax (Nova Scotia, Canada)

Abstract

Recent work has demonstrated that the cycle of organic carbon in sea water is not completely under biological control. Several important pathways may be controlled by physical or chemical mechanisms; these mechanisms may ultimately determine the availability of organic carbon to marine organisms, and the varieties and amounts of organic compounds remaining in solution.

Introduction

As human populations and human expectations continue to increase, it is evident that a time is approaching when with even the best agricultural techniques it will not be possible to feed everyone adequately. We are not feeding everyone adequately now, but the present problems are those of economics and distribution, rather than of production. It has become a commonplace to say that man must turn to the sea to find the needed extra food; however, the amount of carbohydrate and protein available from the sea is only beginning to be estimated, and the early estimates have proved to be somewhat discouraging. RYTHER¹ has calculated the maximum sustained yield of fish to be less than double the present-day catch, and feels that any further increase in food from the sea must come from harvesting organisms further up the food chain, such as the Antarctic krill.

Estimates of this kind, based upon present-day productivity and utilization, are perhaps a little misleading. We are now at the hunting and gathering stage in our use of the seas; we must eventually pass to the farming stage, with its concomitant great increase in productivity. However, before we can hope to farm the sea successfully, we must understand the present limitations on productivity. With the chemist's typical oversimplification of a biological problem, we can define productivity as the fixation of inorganic carbon, in the form of bicarbonate or carbonate ion, into organic molecules. The rate of such fixation, and the route of these molecules through the food chain until they are completely metabolized and freed as CO₂, is the subject of our discussion.

A further limitation on both the quantity and quality of life in the future is the degree of pollution of the biosphere. Both inorganic and organic pollutants are dumped into the seas, largely on the assumption that the oceans are a bottomless pit, capable of swallowing up any amount of garbage. That this is not so has been demonstrated by the distribution of DDT and the chlorinated biphenyls over all of the oceans, and by the amounts of mercury found in tuna and swordfish. Here again, the cycle of organic carbon plays a key role in the spread of many of the pollutants; if we are to set reasonable limits on man's use of the oceans as a dumping-place, we must understand how these added materials, many of them organic, are removed from the water, and how they affect the normal cycle of fixation and metabolism of organic carbon.

The standing crop

In the investigation of the cycle of any substance in nature, the first and usually the easiest step is to determine how much is present, and in what form. In the case of organic carbon in the sea, this first step has turned out to be unexpectedly difficult, and even now there are many uncertainties in our analyses.

Excluding the relatively small amounts of material furnished by land drainage and by the growth of rooted algae along the coasts, the source of all of the organic material in the sea is the photosynthetic activity of the phytoplankton, the marine equivalent of the grasses and flowers on land. The phytoplankton have been the objects of study by marine biologists practically since the invention of the microscope. We thus confidently assume that we should know something about the amount of carbon in the standing crop of phytoplankton. Unfortunately, no such assumption can be made. Phytoplankton populations are usually estimated by measuring the amount of chlorophyll present in organisms filtered from a given volume of water, and then converting the chlorophyll value to carbon, or to weight, by the use of a standard factor. The correspondence between chlorophyll and carbon content is a function of the species present and of their physiological state; our estimates

* From a lecture given to the Société Vaudoise des Sciences Naturelles on April 26, 1972. This paper was completed while the author held a Guggenheim Foundation Fellowship.

¹ J.H. RYTHER, *Science* 166 (1969) 72.

of standing crop of phytoplankton must therefore suffer from a fairly large variance. Another method of measurement is to estimate the volume of each phytoplankton organism present, and then to convert volumes to weight, again by the use of a standard factor. This method also furnishes a number with a large variance.

The values available range from 0.5 to 5 $\mu\text{g C/l}$, over that part of the water column where the organisms flourish. Other, larger organisms, such as zooplankton and fish, make up a very small proportion of the organic carbon content of the water, and are noticeable only because the carbon is distributed unevenly, in large lumps (such as whales). It is from the phytoplankton base that all of the authigenic organic carbon in the ocean ultimately stems.

Living organisms represent only a small part of the particulate organic carbon (POC) in the ocean. The dividing line between dissolved and particulate organic carbon is not a clear one; accumulating evidence suggests that there is a continuum of sizes from large, easily-visible particles characterized as "marine snow", through the colloidal range, to large polymers at the borderline of true solution, and finally to small organic molecules such as urea and the amino acids. The definition of "particulate organic carbon" is an operational one, based on the pore size of available filters. The original definition of a particle as anything retained by a filter of 0.5 μ pore size resulted from the standard pore sizes of the early membrane and glass fiber filters. Those workers using the newer, less absorbent silver filters customarily use 0.8 or 1.2 μ as the cut-off size, since the 0.5 μ silver filters have much higher carbon blanks. As most of the particulate carbon seems to be present in the fraction between 0.05 and 0.5 μ , the shift from 0.5 μ to 0.8 or 1.2 μ produces less change in the values reported than does the change from glass fiber to silver filters. Although the definitive work has yet to be done, reports in the literature suggest that glass filters trap a greater proportion of the smaller particles than do silver filters of the same nominal pore size.

The actual measurement of the POC after filtration is relatively easy and precise. The filters are usually treated with acid to remove carbonates, dried, and burned in an atmosphere of oxygen. The resultant CO_2 is measured either by a nondispersive infrared analyzer or by gas chromatography. The accuracy and precision of the method are limited by the variability in the carbon content of the filters themselves. The amounts found range from 5 to 50 $\mu\text{g C/l}$, with occasional samples where the amount found is within the variability of the blank. This fraction of the organic material was long considered to be completely detrital, originating in the breakdown of phytoplankton and zooplankton after death. However, recent work has proposed a number of other origins for these materials.

The dissolved organic carbon (DOC) is defined as the quantity which passes through the filter chosen. The

quantities reported for sea water seem to depend upon the method of analysis. The standard method over the last eight years has involved wet oxidation by persulfate at 140°C, followed by measurement of the evolved CO_2 ². A variant on this method uses ultraviolet radiation in the presence of H_2O_2 for the oxidation step³, with closely comparable results. These methods give values of DOC in sea water ranging from 0.5 to 1.5 $\mu\text{g C/l}$, roughly a hundred times the concentration of POC. However, the history of wet oxidation methods in sea water has been one of steady increase in carbon values as better oxidants were introduced; some method involving complete combustion would certainly be preferred.

Such a method was developed by Russian scientists⁴. It involved taking the acidified sea salts to dryness at 60°C, followed by dry combustion in a stream of oxygen; and measurement of the evolved CO_2 . The Russian values were typically higher than the wet oxidation values, and ranged from 0.7 to 3.0 mg C/l. Variants of this method have been developed by a number of workers, but at least until now they have all suffered from the problem of contamination. The quantities of carbon are very small, and each successive manipulation of the sample increases the chance of contamination.

A direct injection method for total combustion has recently been developed by SHARP⁵. In this method, the sample is acidified and bubbled with oxygen, to remove carbonates, and a small volume, usually around 0.1 ml, is injected into a combustion tube packed with platinized asbestos and held at 900°C. The organic carbon is oxidized to CO_2 in a stream of oxygen, and the CO_2 measured with a nondispersive infrared analyzer. The values of DOC found by this technique are closer to those of the Russian workers. Although the method has several advantages over both the Russian and the wet oxidation techniques, the instrument is difficult to operate, and a simplified variation must ultimately be developed for routine use. Since all of these methods require removal of carbonate carbon by acidification and bubbling, they all fail to measure any volatile organic components present in the original sample. There are no reliable estimates of the size of the volatile fraction.

An unexpected benefit of the development of the high-temperature direct combustion method was the demonstration of the high organic carbon content of distilled water. Early trials with this apparatus produced values of 0.6 mg C/l for double-distilled water. Normal methods of purification, including distillation from permanganate and the introduction of a series of spray traps, could only reduce this value by half. A technique involving combustion of the water vapor in a stream of oxygen at 1000°C was needed to bring the organic carbon content of the water down to the detection limits of the analytical method. Nothing is known of the nature of this organic material, except that its concentration seems to vary with the annual phytoplankton growth cycle in the reservoirs.

Distributions in space and time

Since the particulate and dissolved organic carbon both are a function of the productivity of the phytoplankton, we would expect the distributions of all three components, at least in the surface waters, to be the same. As long as we speak in terms of large horizontal areas, this is roughly true. Regions of high phytoplankton productivity are generally regions with high standing crops of phytoplankton, POC, and DOC. These correspondences are not necessarily temporal, however. RILEY⁶ found a winter peak in POC in Long Island Sound, unaccompanied by any increase in phytoplankton, and in fact during the period of minimum productivity.

The distributions with depth show much less correspondence. The phytoplankton maximum is always some distance down in the water column, while the maximum amounts of both POC and DOC are to be found in the surface layer. Surface values of POC are quite often ten times the value to be found even 10 cm lower in the water column⁷. Earlier workers felt that the distribution of living phytoplankton was strictly controlled by the concentrations of inorganic nutrients and by available light. Below the compensation depth, that depth at which photosynthesis is balanced by respiration, only dying phytoplankton were supposed to be expected. More recently, organisms such as FOURNIER's⁸ little green beasts have been found at considerable depths, well below the point at which any photosynthesis could occur.

The POC and wet oxidation DOC values show similarities in depth distribution. Both are relatively high in the surface waters, perhaps down to 200–500 m, and both are lower and relatively constant in the deeper waters. Their distributions have led to the concept of the relative biological uselessness of the organic compounds in deep water⁹.

While very few profiles of DOC have been run with the newer total combustion method, the results indicate a considerable amount of structure and variability is to be found in the distribution of DOC in deep water. There seems to be an overall decline with depth, suggesting biological utilization, as well as a number of maxima and minima associated with hydrographic features, as would be expected. The biological meaning of the discrepancy between wet and dry oxidation methods is still obscure; its explanation awaits the identification of the compounds present in sea water.

The isolation and identification of the various compounds in the dissolved organic fraction has been made difficult by the lack of a good method for keeping a carbon budget. The uncertainty in the wet oxidation method is greater than the absolute amount of any single component of the organic fraction. Methods of analysis are also complicated by the high salt content and by the number of interferences present. Almost every compound of biochemical interest has been reported from sea water,

usually in microgram amounts. However, in no case has the total of identified fractions in a sample come even close to the total carbon content of that sample. To the best of my knowledge, no one has yet attempted a complete identification of the organic compounds of a single sample, much less an entire hydrographic station.

As an example of the complexity of the problem of identification, let us look at the free amino acid content of sea water. A number of workers have reported values ranging from 50 to 150 $\mu\text{g/l}$ in the open ocean. In this fraction there may be eighteen to twenty compounds. Methods for measuring such small amounts are difficult at best. In oceanographic problems, the difficulty is increased by the necessity for running many of the analyses at sea, to avoid problems of bacterial decomposition during storage. Many very skilled analysts function at less than their best at sea. Many very sensitive instruments will not function at all on board ship, because of the motion and the uncertainty in the ship's electrical supply. A failure in any of the electronic components cannot usually be repaired on a cruise, particularly if the instrument uses integrated circuits or circuit boards. When you are making a station at the Antarctic convergence, your friendly factory representative would be hard put to furnish you with parts you might need to repair a mass spectrograph. Oceanographic ports-of-call are usually places like Freetown (Sierra Leone) or Punta Arenas (Chile), ports where even IBM isn't likely to maintain an office. Under these circumstances, it is not strange that a maxim of oceanography has been that the optimum number of electronic components for any oceanographic instrument is less than one.

The most satisfactory methods have been those which measured whole groups of related compounds, such as all of the carbohydrates or all of the proteins. However, the data from these methods has been scanty and not always reliable. If such data were accompanied by measurements of total carbon, there would be less of a credibility gap. The best hope for the future may lie in an improved, simplified dry combustion total carbon method and a system of analysis based on the gas chromatograph.

Pathways

The older ideas of the cycle of organic carbon in sea water involved fairly simple pathways (Fig. 1). Carbon dioxide,

² D. W. MENZEL and R. F. VACCARO, *Limnol. Oceanogr.* 9 (1964) 138.

³ F. A. J. ARMSTRONG, P. M. WILLIAMS, and J. D. H. STRICKLAND, *Nature* 211 (1966) 481.

⁴ B. A. SKOPINTSEV, *Okeanol.* 6 (1966) 361.

⁵ J. H. SHARP, unpublished Ph.D. thesis, Dalhousie University (1972).

⁶ G. A. RILEY, *Limnol. Oceanogr.* 8 (1963) 381.

⁷ S. NISHIZAWA, *Bull. Plankt. Soc. Japan* 18 (1971) 42.

⁸ R. O. FOURNIER, *Limnol. Oceanogr.* 15 (1970) 675.

⁹ D. W. MENZEL and J. H. RYTHER, *University of Alaska Symposium on Organic Matter in Natural Waters*, 1968 (1970) 31.

in the form of dissolved carbonate and bicarbonate, was converted into fixed organic carbon by photosynthesis.

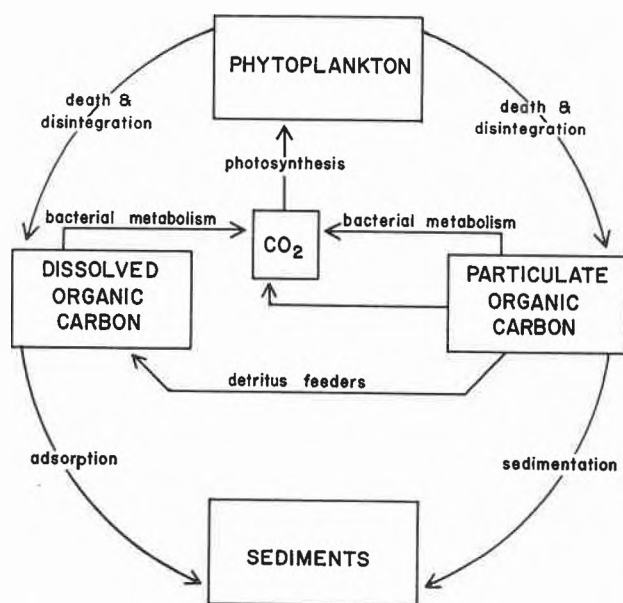


Fig. 1. Organic carbon cycle in sea water, old version

Upon the death and disintegration of the phytoplankton, some of this fixed carbon was released into the water as dissolved organic carbon, while the remains of the organisms formed the particulate fraction. This detritus formed the diet of marine bacteria and of various detritus feeders, both in the water column and at the sea floor. Further components of the dissolved fraction might come from the excretion of urea and other such products by fish and zooplankton, and by bacterial breakdown of particulate material. It was generally considered that the pathway from particulate to dissolved components was unidirectional, and that the major, and perhaps the only, users of the dissolved fraction were the marine bacteria. From both the dissolved and particulate fractions, metabolic processes finally oxidized the organic material to CO₂, and the cycle was closed. It was also generally considered that all of the steps were biologically controlled. The main issues in question were the rates of these processes; we had the cycle, but we didn't know how fast it revolved. With the advent of the C¹⁴ productivity method, basically a measurement of the rate of incorporation of HC¹⁴O₃ into phytoplankton organisms, we felt that we had an estimate of at least the first step of the cycle, and that in a few more years we might have it all. The results of the last fifteen years of research have shown us how oversimplified our cycle was, and how far, indeed, we were from "having it all".

First of all, a number of investigators demonstrated, almost simultaneously, that many phytoplankton organisms release a portion of the organic carbon as it is

being fixed by the processes of photosynthesis. The release seems to be proportionately greater in less productive areas, as in the open sea, than it is in the enriched media used in laboratory cultures. The details of this release are still being debated, and there are several opinions concerning its importance in nature. However, it does furnish another pathway from the phytoplankton to the dissolved state, one not involving the destruction of the organisms. It also complicates the calculation of productivity by the C¹⁴ method; if productivity is defined in terms of rate of carbon fixation, then the amount of carbon excreted in this fashion must also be measured.

At about the same time, a number of investigators also demonstrated that some phytoplankton species, particularly the dinoflagellates, could not synthesize vitamin B₁₂, and required a source of this vitamin for growth and reproduction. Some species were found to be able to use organic nitrogen compounds, such as urea, as sources of nitrogen when concentrations of nitrate, nitrite, and ammonia were very low. Further work demonstrated that some species could use small organic molecules as carbon sources, and could therefore survive without photosynthesizing. A return pathway, from DOC to phytoplankton, was thus described, and a way of removing DOC from solution without the mediation of bacteria was found. This heterotrophy also helped to explain the existence of apparently healthy phytoplankton organisms below the compensation depth.

A question naturally arose as to whether the ability to utilize the DOC in sea water was limited to phytoplankton. In 1909, PÜTTER¹⁰, on the basis of some very high DOC values, had suggested that some marine organisms, and especially larval forms, might derive such of their food by absorption of DOC. While this particular argument was crushed by KROGH's¹¹ demonstration of the inadequacy of PÜTTER's analytical method, the hypothesis has re-emerged every few years. In the last few years, several investigators, most notably STEPHENS¹² and FERGUSON¹³, have demonstrated that all soft-bodied and many hard-bodied, marine invertebrates are able to absorb simple organic compounds at sea water concentrations, and incorporate them immediately into body structures. At least at the sea floor, then, still another mechanism for the removal of organic carbon exists. Whether this mechanism also appears in larval forms is still unknown.

The absorption of organic materials on suspended inorganic particles has always been considered a possible mechanism for the removal of DOC from the water column. Little research was performed on this mechanism until CHAVE's¹⁴ demonstration that much of the suspended calcium carbonate in sea water was protected from solution by a coating of organic material. Subsequently, CHAVE and SUESS¹⁵ have shown that such a coating is rapidly accumulated in the presence of surface-active compounds like the stearates. While no one has yet

examined the surfaces of suspended clays, I would be very surprised if they did not also absorb such a layer. Here we have a physical mechanism for the removal of DOC from solution, and for its incorporation into particles. This is especially important, since most of the smaller animals in the ocean are particle-feeders, and since marine bacteria are found in greatest concentration on particle surfaces. In this manner, at least part of the great reservoir of DOC is concentrated, and put into a readily available form.

Perhaps the most exciting of the new directions in this research could be described as an excellent example of serendipity. The original interest of the investigators¹⁶ was in the mechanism by which the phosphate in an aerated culture flask accumulated at the surface. They soon discovered that aeration appeared to be the necessary condition for this concentration. Both the inorganic and organic phosphorus compounds were apparently collected on the surfaces of bubbles, and concentrated in the surface layer of the medium as the bubbles burst. If aeration was discontinued, the inorganic phosphate quickly redistributed itself through the medium, in accord with the normal laws of diffusion. The organic phosphorus, however, remained in the surface layer in the form of aggregated particles of organic material.

While the concentration of phosphorus was interesting, the concentration of carbon was even more so. BAYLOR and SUTCLIFFE¹⁷ quickly demonstrated that particles made in this manner would support the growth of *Artemia*, the brine shrimp, and presumably could do the same for other particle-feeders. This was a tremendously important discovery, since it furnished another physical mechanism for the transfer of material from the DOC reservoir, where the amount of organic carbon was immense but diffuse, to the POC, where the amount was small but concentrated into packets. The mechanism is continuous, since it is driven by the breaking of waves. The winter maximum in POC reported by RILEY⁶ is now easy to understand; this is the period of storms on the Sound, and therefore of greatest bubble formation.

The exact mechanism of aggregate formation has been a matter of some dispute. It has been demonstrated that both triple filtration through 0.5 μ filters¹⁸ and filtration through 0.22 μ filters to remove bacteria¹⁹ result in great reduction in particle formation. This finding has been interpreted as evidence that bacteria must be present in order for particles to be formed. While such filtration would, in fact, remove most of the bacteria, it would also remove much of the material of colloidal dimensions. SHARP⁵ has since demonstrated particle formation in bacteria-free systems, and has suggested that the actual mechanism is the aggregation of smaller particles of colloidal size into the larger, visible particles.

A much more difficult matter to explain is the apparent equilibrium between DOC and POC. If the particles present in normal sea water are removed by filtration, within a short period new particles appear until about the

original concentration is reached. If a sample of sea water is bubbled and filtered, usually only a small yield of particles is found. If the water is filtered continuously while it is being bubbled, a much greater harvest of particles results. We know very little about the mechanisms involved in this equilibrium, although KHAILOV and FINENKO²⁰ have suggested a process of adsorption on existing particles followed by bacterial or enzymatic degradation of the adsorbed material to account for the apparent stability of the POC in any water sample.

While the bubbling mechanism is important in surface waters, it can only work effectively in the upper ten meters or so of the sea. It also seems to function primarily as a collecting or concentrating device. Once the organic matter is present in the surface film, it is subjected to normal daylight, and many reactions, including the denaturation of proteins and the formation of polymers from fatty acids²¹, are driven either directly by ultraviolet light or indirectly by reactions with solvated electrons or the byproducts of solvated electron reactions with sea water. Thus dissolved organic materials which have been brought to the sea surface may be altered there into forms which will not go back into solution.

Very early in the study of particle formation we found that almost any energy input, including shaking, stirring, or even simple inversion of the sample flask, would result in particle formation. Some samples would even form particles spontaneously on standing. This was a very heartening discovery, since the bubbling mechanism is limited to surface water, and we really need a way to get at the reservoir of DOC in deep water. SHARP'S⁵ work indicates a loss of DOC with depth, but much more work is needed before we can state with any certainty that there is a shift of carbon out of the dissolved fraction at depth.

Another question raised by this work is the nature of the inorganic portion of the aggregates. The particles average only about 30% organic material; the composition of the remaining 70% is as yet unknown. We have found²² that the particulate fraction usually contains about as much calcium carbonate as organic material,

¹⁰ A. PÜTTER, *Die Ernährung der Wassertiere und der Stoffhaushalt der Gewässer*, Jena 1909.

¹¹ A. KROGH, *Ecol. Monogr.* 4 (1934) 430.

¹² G. C. STEPHENS, *Amer. Zool.* 8 (1968) 95.

¹³ J. C. FERGUSON, *Biol. Bull.* 132 (1967) 161.

¹⁴ K. E. CHAVE, *Science* 148 (1965) 1723.

¹⁵ K. E. CHAVE and E. SUESS, *Trans. N. Y. Acad. Sci.* 29 (1967) 991.

¹⁶ W. H. SUTCLIFFE jr., E. R. BAYLOR, and D. W. MENZEL, *Deep-Sea Res.* 10 (1963) 233.

¹⁷ E. R. BAYLOR and W. H. SUTCLIFFE jr., *Limnol. Oceanogr.* 8 (1963) 369.

¹⁸ D. W. MENZEL, *Deep-Sea Res.* 13 (1966) 963.

¹⁹ R. T. BARBER, *Nature* 211 (1966) 257.

²⁰ K. M. KHAILOV and Z. Z. FINENKO, *Okeanol.* 8 (1968) 776.

²¹ J. WHEELER, unpublished Ph.D. thesis, Dalhousie University, (1972).

²² P. J. WANGERSKY and D. C. GORDON jr., *Limnol. Oceanogr.* 10 (1965) 544.

and that there is enough Mn^{++} present to account for all of the manganese content of oceanic sediments. Almost everything still remains to be done in this area.

It would seem, then, that at least some fraction of the DOC can be converted to particulate form by physical and chemical mechanisms, and thus made available to organisms larger than bacteria. This aggregation also renders the material more accessible to bacteria; many particles are heavily bacterized. The main effect of these reactions would be to increase the rate of cycling, by keeping the organic material in its most available form. However, the cycle has now become considerably more complicated (Fig. 2).

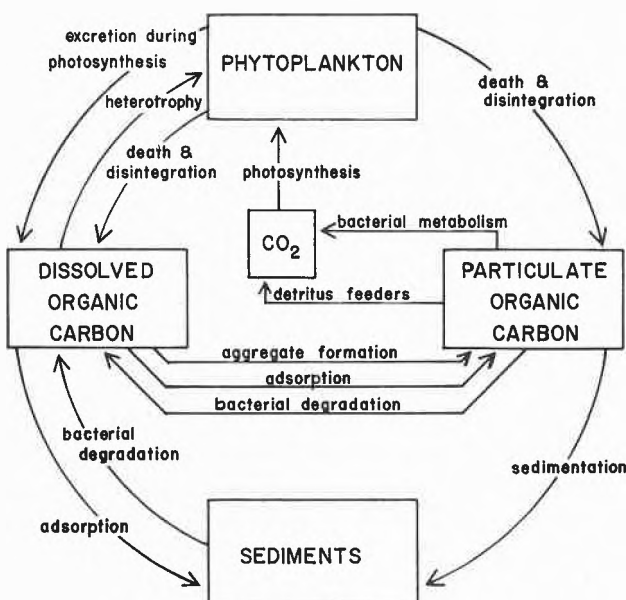


Fig. 2. Organic carbon cycle in sea water, new version

Future work

The details of the mechanisms involved in all of these pathways certainly need further investigation; we know almost nothing of the nature of the compounds involved, or of their distribution in sea water. Newer techniques,

such as gas chromatography and mass spectrometry, may enable us to identify and measure compounds even at the low concentrations characteristic of sea water. More important, however, is the study of the kinetics of these reactions. In the past, this study has been considered to be entirely a biological problem. It is becoming evident that physical and chemical equilibria take part in, and perhaps control, important steps in the degradation of organic compounds to CO₂. Understanding the mechanisms and kinetics of these pathways may permit us to predict how long a given pollutant will remain in the system, and whether it will tend to accumulate at any given step.

There is also a possibility that reactions leading to the synthesis of new compounds can take place at or above the sea surface, under the influence of ultraviolet light. Particles of sea salt thrown into the air by breaking waves and bursting bubbles usually contain an organic component. Those particles reaching the upper atmosphere are subjected to intense ultraviolet radiation, as well as increased concentrations of ozone and other reactive species. It would be remarkable if the organic materials were not altered by this stringent environment. Thus the compounds returning to the sea surface in rain may be quite different from those formed in the sea. The effect of these mechanisms on the lighter hydrocarbons and on other pollutants which normally stay in the surface layer must also be investigated.

The solution of problems of this sort calls for a different array of skills than those of the pure chemist. The problems cut across the boundaries of physics, chemistry, biology, and geology, usually involving several sub-fields in each discipline. While much can be done with research teams containing representatives of each of the disciplines involved, the statement of the problem and the synthesis of results are most likely to be carried out successfully by a single mind, rather than by the decision of a committee. If we hope to solve these problems, we must in the future search out and encourage those scientists willing and able to work in a variety of fields, in spite of the longer period of apprenticeship required. We must also change the course structure of our universities, in order to train these people properly, but that is another sermon.

Intramolekulare Beweglichkeit und chemische Reaktivität bootförmiger Siebenringsysteme*

Von WERNER TOCHTERMANN

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg**

Summary

10.11-dehydro-5 H-dibenzo | a. d | cycloheptenone-5 (1a, X = CO) and similar heterocyclic systems with a carbon-carbon triple bond (1c, X = SO₂; 1d, X = O) are useful intermediates for the synthesis of substituted di- and tribenzocycloheptenes and corresponding heterocycles. The energy parameters for the ring inversion of the boat-shaped seven-membered ring of di- and tri-benzocycloheptenes can be determined using temperature-dependent ¹H-NMR-spectroscopy. Seven-membered ring systems with three annelated benzene rings show high energy barriers for conformational inversion ($\Delta G^\ddagger \geq 20$ kcal/mol), so that conformational isomers or enantiomers of suitable model substances can be isolated at room temperature. In these cases the corresponding energy parameters are obtained from classical equilibration studies or from racemisation kinetics. For 1.2.3.4-tetraphenyl-9H-tribenzo | a. c. e | cycloheptenes (27) to (47) the boat conformation is completely "frozen" at room temperature ($\Delta G^\ddagger > 30$ kcal/mol for ring inversion). Such conformational rigid compounds are thus suitable for a study of the reactivity of diastereotopic substituents on the tetrahedral C-9 of the system and permit predictions about the relation between conformation and reactivity among benzologous cycloheptatrienes. Remarkable differences are found in many reactions with conformational isomers of type A (quasi-equatorial C-X bond) and type B (quasi-axial C-X bond). In general the isomers B react much faster than the isomers A; these reactivity differences are discussed on the basis of model considerations. - Finally the syntheses and spectral properties of the flattened tribenzotropone-derivatives (49) and (50) are mentioned briefly.

I. Einleitung

Seit mehr als 80 Jahren beschäftigen sich die Chemiker mit dem Cycloheptatrien¹ und seinen Derivaten. Dabei standen in den beiden letzten Jahrzehnten vor allem die Frage nach dem aromatischen Charakter von Tropylium-Ionen, Troponen und Tropolonen², Studien über das Cycloheptatrien/Norcaradien-Valenztautomerie-Problem³ sowie Arbeiten über die Konformation dieser Siebenringe und deren Beweglichkeit⁴ im Vordergrund des Interesses. Ähnliches gilt auch für die in der jüngeren Vergangenheit ebenfalls besonders intensiv untersuchten heterozyklischen Analoga (Oxepine, Thiepine, Azepine usw.)^{4,5}.

Weitere Impulse erfuhr die Chemie solcher carbo- und heterozyklischer Siebenringsysteme mit anellierten Benzolkernen durch die Entdeckung der wertvollen pharmakologischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse⁶.

Hier soll zusammenfassend von unseren Arbeiten über benzologe Cycloheptatriene, insbesondere über Di- und Tribenzocycloheptatriene (5 H-Dibenzo | a. d | cycloheptene und 9 H-Tribenzo | a. c. e | cycloheptene)⁷ und verwandte Heterozyklen berichtet werden.

II. Darstellung von Di- und Tribenzocycloheptatrienen und verwandten Heterozyklen über Zwischenstufen mit C≡C-Dreifachbindung

Im Rahmen einer Studie über o-Terphenyle⁸ stellte sich 1962 das Problem einer einfachen und allgemein anwendbaren Synthese für Tribenzotropen-Derivate⁹, die auf folgendem Wege verwirklicht werden konnte: Aus dem leicht zugänglichen 10-Brom-5 H-dibenzo | a. d | cycloheptenon-5¹⁰ läßt sich durch Bromwasserstoff-Eliminierung mittels Kalium-tert.-butanolat bei Raumtemperatur 10.11-Dehydro-5 H-dibenzo | a. d | cycloheptenon-5 (1a) erzeugen, welches z.B. mit anwesenden Furanen in hoher Ausbeute zu Oxanorbornadienen (2) (X = CO) abreagiert¹¹.

Entsprechend erhielt man auch die heterozyklischen Zwischenstufen (1c) und (1d) aus den analogen Brom-

* Nach einem Vortrag im Organisch-Chemischen Kolloquium der Universität Zürich am 6. Juni 1972.

** Adresse: Im Neuenheimer Feld 7, 69 Heidelberg 1 (BRD).

¹ H. KESSLER in HOUBEN-WEYL, *Methoden der Organischen Chemie*, Band V/1 d, herausgegeben von E. MÜLLER, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1972.

² Zusammenfassungen: a) W. v. E. DOERING und H. KRAUCH, *Angew. Chem.* 68 (1956) 661. b) T. NOZOE, Tropones and Tropolones in D. GINSBURG, *Non-benzenoid Aromatic Compounds*, Interscience Publishers, New York 1959, S. 339. c) H. A. STAAB, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1962, S. 123 ff. d) D. M. G. LLOYD, *Carbocyclic Non-benzenoid Aromatic Compounds*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1966.

³ G. MAIER, *Angew. Chem.* 79 (1967) 446; *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* 6 (1967) 402.

⁴ a) G. BINSCH, *Topics in Stereochemistry*, Vol. 3, herausgegeben von N. L. ALLINGER und E. L. ELIEL, Interscience Publishers, New York 1968, S. 97. b) W. TOCHTERMANN, *Fortschr. chem. Forsch.* (Verlag Springer, Heidelberg) 15 (1970) 378. c) I. O. SUTHERLAND in *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Vol. 4, herausgegeben von E. F. MOONEY, Academic Press, London 1971, S. 71.

⁵ E. VOGEL und H. GÜNTHER, *Angew. Chem.* 79 (1967) 429; *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* 6 (1967) 385.

⁶ Übersichten: a) E. JUCKER, *Angew. Chem.* 75 (1963) 524; *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* 2 (1963) 493. b) F. HÄFLIGER und V. BURCKHARDT in *Psychopharmacological Agents*, Vol. 1, herausgegeben von M. GORDON, Academic Press, New York 1964, S. 35. c) L. H. STERNBACH, L. O. RANDALL und S. R. GUSTAFSON, ebenda S. 137. d) W. SCHMITT, *Vademecum psychopharmacologicum*, Verlag Braun, Karlsruhe 1968.

⁷ Nomenklatur und Bezifferung nach A. M. PATTERSON, L. T. CAPELL und D. F. WALKER, *The Ring Index*, 2nd Edition, American Chemical Society, 1960.

⁸ G. WITTIG, E. HAHN und W. TOCHTERMANN, *Chem. Ber.* 95 (1962) 431.

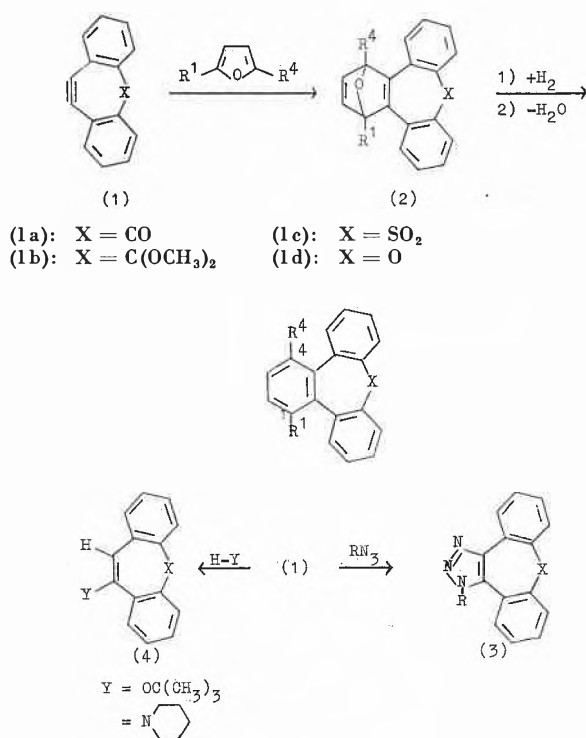
⁹ Frühere Synthesen: M. STILES und A. J. LIBBEY jr., *J. Org. Chem.* 22 (1957) 1243; E. D. BERGMANN und J. KLEIN, ebenda 23 (1958) 512.

¹⁰ W. TREIBS und H.-J. KLINKHAMMER, *Chem. Ber.* 84 (1951) 671.

¹¹ W. TOCHTERMANN, *Angew. Chem.* 74 (1962) 432; *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* 1 (1962) 403; W. TOCHTERMANN, K. OPPENLÄNDER und U. WALTER, *Chem. Ber.* 97 (1964) 1318, 1329.

thiepin-S,S-dioxid- bzw. Brom-oxepin-Derivaten¹². Die Geschwindigkeit der Bromwasserstoff-Eliminierung mit Kalium-tert.-butanolat hängt außerordentlich stark vom Substituenten X ab und verläuft am schnellsten im Fall des Brom-dibenzothiepin-S,S-dioxids¹².

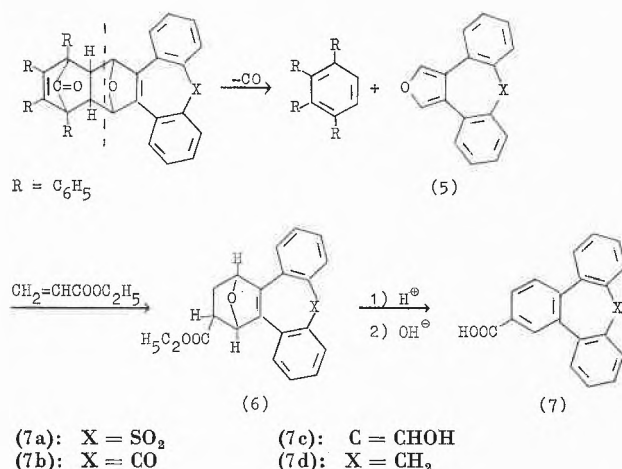
Die Bedeutung von (1a) bis (1d), deren intermediäres Auftreten¹³ durch kinetische Versuche gestützt wird^{11,12}, liegt vor allem darin, daß die bekannten Additionsreaktionen¹⁴ der Dehydroaromaten und der niedergliedrigen Cycloalkine hier unter milden Bedingungen in meist vorzüglichen Ausbeuten ablaufen, so daß eine Vielfalt neuer Verbindungen leicht zugänglich ist. Aus den durch Diels-Alder-Reaktion erhältlichen Oxa-norbornadienen (2) können die angestrebten Tribenzo-Verbindungen hergestellt werden; die Abfangreaktion von (1a) oder (1d) mit Tetracyclon liefert direkt 1.2.3.4-Tetraphenyl-tribenzotropen oder -tribenzooxepin^{11,12}; 1.3-dipolare Cycloaddition von Alkyl- und Arylaziden führt zu Triazolen (3); Enoläther und Enamine des allgemeinen Typus (4) sind durch Anlagerung von Carbinolen oder sekundären Aminen an (1) zugänglich^{11,12,15}.



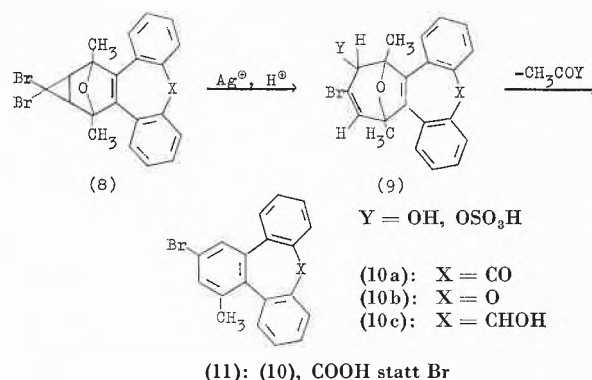
Die Reaktionsfolgen (1) → (3)¹⁶ und (1) → (4)¹⁷ eignen sich auch zur Synthese pharmakologisch interessanter Verbindungen, wobei im Rahmen dieser Arbeiten über weitere zu (1a) bis (1d) analoge Zwischenstufen berichtet wurde (X = CH₂, S, SO und N-R).¹⁷

Die für unsere stereochemischen Untersuchungen (s. Abschnitte III und IV) benötigten chiralen Siebenringe mit drei anellierten Benzolringen sind auch über (2) zugänglich. So erleiden Primäraddukte aus (2) und Tetracyclon in der Hitze einen Retro-Diels-Alder-Zerfall zu

1.2.3.4-Tetraphenylbenzol, Kohlenmonoxid und Furanen (5), die mit zugesetztem Acrylsäureäthylester im Eintopfverfahren zu (6) weiterreagieren. (6) geht durch Dehydratisierung und Verseifung in (7) über, wobei so (7a), (7b) und daraus durch Reduktion (7c) und (7d) gewonnen werden können^{18,19}.

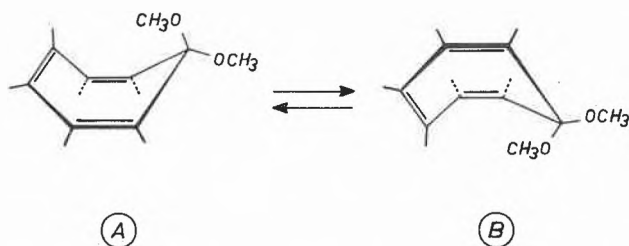


1-Methyl-3-brom-tribenzotropen und -oxepin (10a) und (10b) erhält man über die Dibromcyclopropane (8), die mit Silbersulfat/Schwefelsäure eine Cyclopropyl-Allyl-Umlagerung zu (9) erleiden; (9) geht unter dem Einfluß des gleichen Reagenzes oder mit Polyphosphorsäure eine Ringverengungsreaktion unter CH_3COY -Abspaltung zu (10) ein²⁰. Umsetzung von (10b) und (10c) mit *n*-Butyllithium und nachfolgende Carboxylierung liefert schließlich die analogen Carbonsäuren.

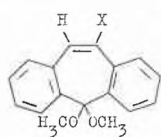


III. Intramolekulare Beweglichkeit von benzologen Cycloheptatrienen und verwandten Heterozyklen⁴

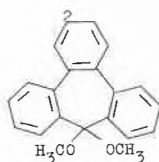
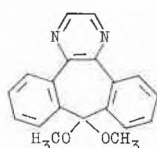
Die Frage der Konformation von Cycloheptatrienen und verwandten Heterozyklen⁴ konnte ebenso wie das Cycloheptatrien/Norcaradien-Problem erst in den letzten zehn Jahren mit Hilfe physikalischer Methoden (vor allem NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse) systematisch untersucht werden¹⁻⁵.



Ab 1964²¹ studierten wir zahlreiche, durch die vorstehend beschriebenen Verfahren zugängliche Verbindungen im Hinblick auf ihre konformative Beweglichkeit. Die temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektren mehrerer Dimethylacetale, z.B. von (12) bis (15) zeigen mit Ausnahme von (15) stets die gleiche Erscheinung: Während bei erhöhten Temperaturen jeweils ein scharfes Singulett für alle sechs Methoxylprotonen bei $\tau = 6,8$ bis 6,9 auftritt, erhält man beim Abkühlen zunächst ein verbreitertes Signal, das bei der Koaleszenztemperatur T_c aufspaltet und schließlich in zwei scharfe Signale bei $\tau_a = 7,2$ bis 7,5 und $\tau_e = 6,4$ bis 6,6 übergeht^{4b, 15, 21}. Zur Erklärung darf man annehmen, daß diese Acetale ebenso wie Cycloheptatrien^{4, 22} in den nicht-ebenen Bootkonformationen A und B vorliegen. Diese wandeln sich bei relativ niedriger Temperatur durch Umklappen des Siebenringes so langsam ineinander um, daß die diastereotopen, quasi-axialen (a) und quasi-äquatorialen (e) Methoxylprotonen getrennt erscheinen. Bei höherer Temperatur erfolgt dagegen die «Ringinversion» $A \rightleftharpoons B$ so rasch, daß nur eine mittlere Absorption bei $\bar{\tau}$ für alle sechs Protonen erhalten wird. Bei (15) erfolgt jedoch der Umklappvorgang so langsam, daß bis 180° zwei verschiedene, noch nicht merklich verbreiterte Methoxylresonanzen sichtbar sind.



(12): X = H ($\Delta G_{30^\circ}^\ddagger = 14,9$ kcal/Mol) (14): ($\Delta G_{123^\circ}^\ddagger = 19,7$ kcal/Mol)
 (13): X = Br ($\Delta G_{47^\circ}^\ddagger = 15,8$ kcal/Mol)



(15): ($\Delta G_{>180^\circ}^\ddagger = > 23$ kcal/Mol)

Ein Vergleich von (12) bis (15) mit Cycloheptatrien ($\Delta G_{150^\circ}^\ddagger$ etwa 6 kcal/Mol)^{4, 22}, 5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten (16)⁷ [(12), CH₂ statt C(OCH₃)₂; $\Delta G_{85^\circ}^\ddagger = 9,2$ kcal/Mol]²³, 9H-Tribenzo[a,c,e]cyclohepten⁷ (17) [(15), CH₂ statt C(OCH₃)₂, $\Delta G_{202^\circ}^\ddagger = 24,0$ kcal/Mol]²³ und 2-Carbomethoxy-9H-tribenzo[a,c,e]cyclohepten

(18)⁷ [(15), CH₂ statt C(OCH₃)₂ und COOCH₃ statt H am C-2, $\Delta G_{190^\circ}^\ddagger = 23,6 \pm 0,5$ kcal/Mol]¹⁹ zeigt, daß sowohl anellierte Benzolkerne am Cycloheptatrien-Gerüst als auch geminale Substituenten am tetraedrischen C-Atom die Umklappbarriere merklich erhöhen. Die beim Übergang von Cycloheptatrien zum Acetal (12) beobachtete Differenz von etwa 9 kcal/Mol kann näherungsweise zu 1/3 auf die Benzolringe und zu 2/3 auf die Methoxylgruppen zurückgeführt werden.

Bedeutungsvoll ist der Befund, daß die Energieschwelle beim Übergang von den Dibenzo- zu den Tribenzocycloheptatrienen nochmals drastisch auf Werte über 20 kcal/Mol ansteigt, was auf eine enorme sterische Wechselwirkung der zum Siebenring ortho-ständigen Wasserstoffe in einem planaren Übergangszustand der Ringinversion hinweist^{24, 25}. Bereits das Pyrazin (14) besitzt einen erheblich niedrigeren $\Delta G^\ddagger$ -Wert als (15), demnach erfolgt dort das für die Ringinversion notwendige Vorbeigleiten der N-Atome mit freiem Elektronenpaar an den C-H-Gruppen benachbarter Ringe schon merklich leichter.

Die Ergebnisse über die Versteifung der Bootkonformation bei Tribenzocycloheptatrienen führten 1964²¹ zu den Voraussagen der Spaltbarkeit chiraler Derivate in Konformationsenantiomere und am C-Atom-9⁷ verschie-

¹² W. TOCHTERMANN, K. OPPENLÄNDER und M. NGUYEN-DUONG HOANG, *Liebigs Ann. Chem.* 701 (1967) 117.

¹³ Neuerdings konnten Siebenring-Acetylene isoliert werden: A. W. KREBS und H. KIMLING, *Tetrahedron Letters* (London) 1970, 761; *Angew. Chem.* 83 (1971) 540; *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* 10 (1971) 509.

¹⁴ R. W. HOFFMANN, *Dehydrobenzene and Cycloalkynes*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße; Academic Press, New York 1967.

¹⁵ W. TOCHTERMANN, G. SCHNABEL und A. MANNSCHRECK, *Liebigs Ann. Chem.* 705 (1967) 169.

¹⁶ DBP Offenlegungsschriften 1938583 und 1938584 (30.7.1969) Farbenfabriken Bayer AG (Erfinder: W. TOCHTERMANN, K. ZELLERHOFF und W. HOFFMEISTER); W. WUTTKE, K. ZELLERHOFF und W. TOCHTERMANN, in Vorbereitung.

¹⁷ Beispiele: Brit. Pat. 1119909 (17.7.1968); Franz. Anm. 29.3.1966, Rhône-Poulenc S.A. (Erfinder: J. C. L. FOUCHE) *Chem. Abstr.* 69 (1968) 96772b; Südafrik. Pat. 6801774 (19.8.1968); Ital. Anm. 28.3.1967, Richardson Merrell S.p.A. (Erfinder: M. MASTURSI, S. LEMBO und R. VITERBO), *Chem. Abstr.* 70 (1969) 96823 g.

¹⁸ W. TOCHTERMANN und C. FRANKE, *Angew. Chem.* 79 (1967) 319; *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* 6 (1967) 370; W. TOCHTERMANN, C. FRANKE und D. SCHÄFER, *Chem. Ber.* 101 (1968) 3122.

¹⁹ W. TOCHTERMANN und G. H. SCHMIDT, *Liebigs Ann. Chem.* 754 (1971) 90.

²⁰ W. TOCHTERMANN und C. FRANKE, *Angew. Chem.* 81 (1969) 32; *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* 8 (1969) 68; W. TOCHTERMANN, D. SCHÄFER und C. ROHR, *Chem. Ber.* 104 (1971) 2923.

²¹ W. TOCHTERMANN, U. WALTER und A. MANNSCHRECK, *Tetrahedron Letters* (London) 1964, 2981.

²² F. A. L. ANET, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 458; F. R. JENSEN und L. A. SMITH, ebenda 86 (1964) 956.

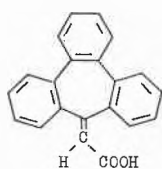
²³ M. NOGRADI, W. D. OLLIS und I. O. SUTHERLAND, *Chem. Commun.* 1970, 158.

²⁴ S. dazu G. NAVILLE, H. STRAUSS und E. HEILBRONNER, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 1221; E. HEILBRONNER und H. BOCK, *Das hmo-Modell und seine Anwendung*, Band I, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1968, S. 347-62.

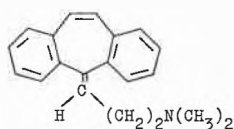
²⁵ Eine gewisse Ausnahme macht hierbei 1-Äthyltribenzotropon ($\Delta G_{125^\circ}^\ddagger = 20$ kcal/Mol, bei dem ein planarer Übergangszustand durch Konjugation im Siebenring offenbar merklich stabilisiert wird, s. dazu Literatur 4b, 4c, 23).

den disubstituierter Abkömmlinge in Konformationsisomere.

Die erste Voraussage konnte bei der 9H-Tribenzo- $[\text{a.c.e}]$ -cycloheptenyliden-9-essigsäure (19) verwirklicht werden, deren recht beständige Enantiomere erst zwischen 100° und 140° meßbar langsam racemisieren ($\Delta G_{110}^\ddagger = 32 \text{ kcal/Mol}$, $E_a = 30 \pm 2 \text{ kcal/Mol}$, $\Delta S_{110}^\ddagger = -7 \pm 5 \text{ e.u.}$)²⁶. Hier wird somit die Energieschwelle im Vergleich zu (17) oder (18) nochmals um etwa 8 kcal/Mol erhöht. Dieser versteifende Einfluß von substituierten semizyklischen Doppelbindungen wird auch durch die Arbeiten von EBNÖTHER, JUCKER und STOLL²⁷ eindrucksvoll belegt, denen 1964 sogar die Racematspaltung bei solchen Dibenzocycloheptatrienen [z. B. (20)] gelang.



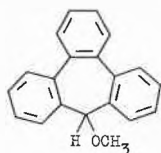
(19)



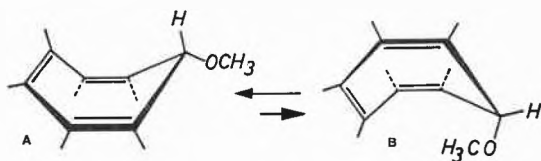
(20)

Weitere Enantiomerentrennungen gelangen uns bei der Tribenzothiepin-S. S. dioxid-2-carbonsäure (7 a) [$\Delta G_{80}^\ddagger = 29,5 \text{ kcal/Mol}$, $\Delta S_{80}^\ddagger = +5 (\pm 5) \text{ e.u.}$; $E_a = 32 \pm 1,5 \text{ kcal/Mol}$ in Diglyme]¹⁸ und der allerdings recht schnell racemisierenden 1-Methyl-tribenzoxepin-3-carbonsäure [(11), X = O] [$\Delta G_{20,5}^\ddagger = 20,8 \text{ kcal/Mol}$; $t_{1/2} = 195 \text{ sec}$ bei $20,5^\circ$ in Aceton]^{4b,20}.

Beispiele für die zweite Voraussage stellen die Reinisolierung von 9e- und 9a-Methoxy-9H-tribenzo- $[\text{a.c.e}]$ -cyclohepten 21 A und 21 B dar, deren Gleichgewichtseinstellung durch die Zeitabhängigkeit des NMR-Spektrums verfolgt werden kann ($t_{1/2}$ (21 B $\rightarrow$ 21 A) = 43 min $\Delta G^\ddagger = 24,2 \text{ kcal/Mol}$; $t_{1/2}$ (21 A $\rightarrow$ 21 B) = 580 min, $\Delta G^\ddagger = 25,9 \text{ kcal/Mol}$; $K = [21 \text{ A}] : [21 \text{ B}]$ etwa 15 : 1 bei $+50^\circ$ in Hexachlorbutadien). Eine Methoxygruppe bewirkt somit im Vergleich zu (17) oder (18) nochmals eine gewisse Erhöhung der Umklappbarriere des Siebenringes²⁸.



(21)



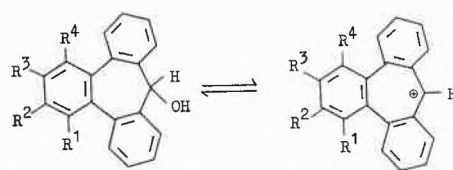
Erwartungsgemäß (vgl. S. 569) beobachtet man bei den in *ortho*-Stellung (z. B. in den Positionen 1 und 4) zum Siebenring alkyl- oder arylsubstituierten Verbindungen

eine weitere drastische Erschwerung der Ringinversion^{4b,4c,23,29}. So lassen sich die in zahlreichen Fällen rein erhaltenen konformationsisomeren 1.2.3.4-Tetra-phenyl-9H-tribenzo- $[\text{a.c.e}]$ -cycloheptene⁷ (s. Abschnitt IV) erst oberhalb 100° äquilibrieren²⁹.

Besitzen C-9 monosubstituierte Tribenzocycloheptatriene etwa in 2-Stellung einen weiteren Substituenten, so liegen chirale Verbindungen vor, bei denen zwei Racemate (jeweils eines mit quasi-axialem und -äquatorialem Substituenten) möglich sind. Einen solchen Fall stellt die durch Natriumborhydrid-Reduktion von (7b) zugängliche 9e-Hydroxy-9H-tribenzo- $[\text{a.c.e}]$ -cyclohepten-2-carbonsäure (7c) mit äquatorialer Hydroxylgruppe dar. Das eine vorliegende Racemat konnte in Enantiomere gespalten werden, die thermisch nicht racemisieren, sondern lediglich mit ihren Diastereomeren äquilibrieren (Drehwertsänderung). Durch das Umklappen des Siebenringes ändert sich eben nur die Konformation ($e \rightleftharpoons a$), nicht aber die Konfiguration am asymmetrischen C-Atom 9^{19,28}.

IV. Chemische Reaktivität von Tribenzocycloheptatrienen

Aus den hohen Energieschwellen für die Ringinversion und die Einebnung folgt die Frage nach den Auswirkungen dieser Stabilisierung der Bootkonformation auf die chemische Reaktivität von Tribenzocycloheptatrienen. Die Isolierung von Konformationsisomeren eröffnet außerdem die Möglichkeit der Suche nach konformativ bedingten Reaktivitätsunterschieden bei quasi-axialen und -äquatorialen Derivaten. Daher studierten wir die Bildung einiger substituierten Tribenzotropylium-Ionen (22) bis (26) aus den entsprechenden Pseudobasen²⁴.



- (22): $R^1 - R^4 = \text{H}$
 (23): $R^1, R^3, R^4 = \text{H}$; $R^2 = \text{COOH}$
 (24): $R^1 = R^4 = \text{CH}_3$; $R^2 = R^3 = \text{H}$
 (25): $R^1 = \text{CH}_3$; $R^2 - R^4 = \text{H}$
 (26): $R^1 - R^4 = \text{C}_6\text{H}_5$

Geht man dabei von den Carbinolen mit quasi-äquatorialer Hydroxygruppe aus, so beobachtet man mit konz. Schwefelsäure noch die Bildung der farbigen Ionen (22)^{24,30} und (23), die jedoch anscheinend relativ langsam erfolgt [laut UV-Spektrum $t_{1/2}$ etwa 25 min bei 24° für die Bildung von (23)]²⁸. Befinden sich dagegen in den 1- und 4-Stellungen Alkyl- oder Arylgruppen, so lassen sich die Carbonium-Ionen (24) bis (26) unter gleichen Bedingungen nicht mehr nachweisen (keine Halochromie mit konz. Schwefelsäure; keine Verätherung mit Methanol/Schwefelsäure). Somit wird die Reaktivität der quasi-äquatorialen Carbinole durch die sich vier

Kohlenstoffe vom Reaktionszentrum entfernt befindlichen Substituenten außerordentlich stark beeinflusst, da sich diese Gruppen in den für die intramolekulare Beweglichkeit entscheidenden Positionen befinden^{4b,28,29}.

Dementsprechend bleibt auch die Umsetzung des durch Hydrid-Reduktion des Ketons zugänglichen 9e-Hydroxy-1.2.3.4-tetraphenyl-9H-tribenzo | a.c.e | cycloheptens (27A)⁷ mit Thionylchlorid auf der Stufe des Chlorsulfits (28A) stehen. (28A) ist thermisch recht beständig und zersetzt sich erst ab etwa 100° in Xylol zu einem Gemisch der beiden konformen Chloride (29A) und (29B). Ebenso erweisen sich das äquatoriale Chlorid (29A) und das Tosylat (30A) in Solvolysenversuchen als außerordentlich reaktionsträge (keine Umsetzung bis +80°). Auf das bemerkenswerte Verhalten von (28A) bis (30A), die ja formal Diphenylmethyl-Derivate sind, sei besonders hingewiesen!

Im Gegensatz dazu gehen die quasi-axialen Derivate (27B), (29B) und (34B) leicht nukleophile Substitutionen ein, die unter ganz bevorzugter Erhaltung der Konformation ablaufen [(29B) → (27B), (29B) → (31B), (29B) → (32B), (34B) → (27B), (27B) → (31B)]²⁹.

Im Unterschied zu (27A) läßt sich (27B) mit Methanol/Schwefelsäure veräthern.

Die konformative Zuordnung für die jeweiligen Isomeren A und B stützt sich auf die ¹H-NMR-Spektren sowie auf eindeutige Synthesen [z. B. (27A) → (30A), (31A) und (32A)] und ist im Einklang mit entsprechenden Zuordnungen anderer Autoren bei ähnlichen Verbindungen^{4b,29,31}. So absorbieren etwa die quasi-axialen OH-, OCH₃- und OAc-Protonen von B bei deutlich höherer Feldstärke als bei A, da nur in B eine Lage oberhalb der Benzolringe des Tribenzocycloheptatriens möglich ist^{4b,29}. Alle rein isolierten Konformeren A und

B sind bis mindestens 80° stabil und äquilibrieren erst bei höheren Temperaturen [z. B. für (27A) und (27B) $t_{1/2} \geq 1$ Stunde bei 140° in *o*-Xylol, $\Delta G^\ddagger \geq 31$ kcal/Mol]²⁹.

Somit erweisen sich alle Isomeren A bei Umsetzungen, die über das Tetraphenyltribenzotropylium-Ion (26) als kationoide Zwischenstufe³² verlaufen sollten, als sehr reaktionsträge, während umgekehrt alle Derivate B ohne Schwierigkeiten unter Konformationserhaltung reagieren.

Eine mögliche Erklärung geben Modellbetrachtungen, die zeigen, daß ein in die ursprünglich quasi-axiale Richtung weisendes Orbital in B – bei Annahme einer gewissen Abflachung des Siebenringes – durchaus in einer Bootkonformation mit den π -Elektronen benachbarter Benzolringe in Wechselwirkung treten kann. Die Heterolyse einer quasi-äquatorialen C–X-Bindung ist dagegen recht ungünstig, da diese Bindung und die Richtung der p_z -Achsen benachbarter Benzolringe eher senkrecht als parallel zueinander stehen (s. Abb. 1).

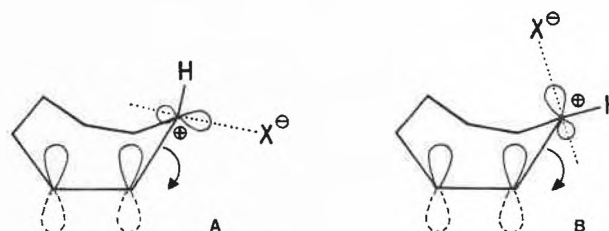
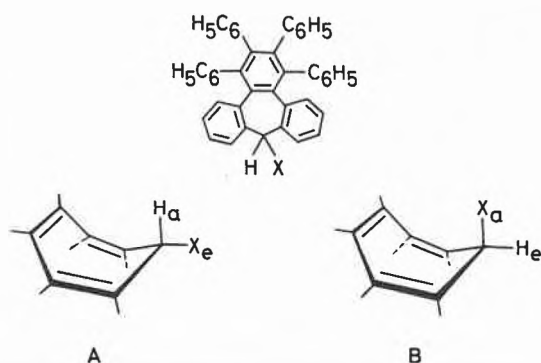


Abb. 1. Schematische Darstellung von drei Orbitalen im Übergangszustand der C–X-Ionisation

Der bevorzugte Angriff des eintretenden Nukleophils auf eine bootförmige Zwischenstufe (26) wäre dann auch von der quasi-axialen Seite her begünstigt, da er gleichfalls über einen durch partielle Orbitalüberlappung stabilisierten Übergangszustand verlaufen könnte wie die C–X-Ionisation. Ob außerdem auch die sterischen Verhältnisse einen axialen, zu B führenden Angriff begünstigen, sei dahingestellt.

Neuere Versuche zeigen, daß das durch Desaminierung des äquatorialen Amins (27A, NH₂ statt OH) erzeugte



A	X	B
27 A	OH	27 B
28 A	OSCl	
	O	
29 A	Cl	29 B
30 A	OTs	
31 A	OCH ₃	31 B
32 A	OAc	32 B
33	H	
	Br	34 B
	D	35 B

²⁶ W. TOCHTERMANN und H. KÜPPERS, *Angew. Chem.* 77 (1965) 173; *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* 4 (1965) 156; W. TOCHTERMANN, H. KÜPPERS und C. FRANKE, *Chem. Ber.* 101 (1968) 3808.

²⁷ A. EBNÖTHER, E. JUCKER und A. STOLL, *Chimia* 18 (1964) 404; *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 1237.

²⁸ W. TOCHTERMANN und K. H. STECHER, *Tetrahedron Letters* (London) 1967, 3847; W. TOCHTERMANN und K. GIEGER, unveröffentlichte Versuche.

²⁹ W. TOCHTERMANN und H. O. HORSTMANN, *Tetrahedron Letters* (London) 1969, 1163; *Chem. Ber.* 104 (1971) 365; W. TOCHTERMANN und R. STRICKLER, unveröffentlichte Versuche.

³⁰ M. STILES und A. J. LIBBEY jr., *J. Org. Chemistry* 22 (1957) 1243.

³¹ R. F. CHILDS und S. WINSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 6348; R. F. CHILDS, M. A. BROWN, F. A. L. ANET und S. WINSTEIN, ebenda 94 (1972) 2175.

³² Zur Definition siehe: J. L. FRY, C. J. LANCELOT, L. K. M. LAM, J. M. HARRIS, R. C. BINGHAM, D. J. RABER, R. E. HALL und P. V. R. SCHLEYER, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 2538.

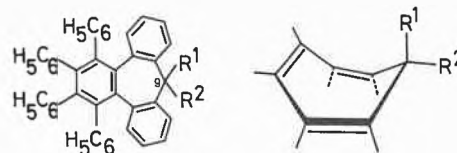
Carbonium-Ion (26) allerdings nicht-stereospezifische Folgereaktionen zu Konformeren-Gemischen A und B eingeht²⁹.

Für die kationoide Zwischenstufe (26) ist ein bootförmiger oder ein planarer Siebenring zu diskutieren. Da die großen 1.4-ständigen Phenylgruppen sicher auch hier der Einebnung Widerstand entgegensetzen, scheint uns eine (möglicherweise relativ flache) Bootkonformation wahrscheinlicher²⁹. Hierfür sprechen auch die Solvolysereaktionen der optisch aktiven Säure (7c) und des analogen Tosylats, die unter partieller Konfigurationserhaltung neben teilweise beträchtlicher Racemisierung zu noch optisch aktiven Folgeprodukten führen, wodurch bereits für (23) eine achirale koplanare Konformation wenig wahrscheinlich wird¹⁹. Allerdings ist schwierig zu entscheiden, inwieweit asymmetrische Solvationseffekte von (23) für die beobachtete Stereochemie verantwortlich sind. Aus ähnlichen Gründen wie bei (27) bis (30) treten derartige Reaktivitätsunterschiede auch zwischen den diastereotopen Wasserstoffen der Methylengruppe des konformativ starren 1.2.3.4-Tetraphenyl-9H-tribenzo[a.c.e]cycloheptens (33) auf. So führen sowohl die radikalische Bromierung mit N-Bromsuccinimid als auch der basenkatalysierte H/D-Austausch mit Kalium-tert.-butanolat in Dimethylsulfoxid-D₆ zu einem axial monosubstituierten Derivat [(33) → (34B), (33) → (35B)]^{33,34}.

Besonders reizvoll erschienen uns Reaktionen, in denen stereoselektiv Organolithium-Verbindungen gebildet werden können^{33,35}. So führt die Umsetzung von 9.9-Dichlor-1.2.3.4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a.c.e]cyclohepten (36) mit *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran/Äther bei -100° offenbar ganz bevorzugt zum Carbenoid³⁶ (37A) mit quasi-axialem Lithium. Die anschließende Deuterolyse liefert nämlich das aus (37A) zu erwartende «hydrolysebeständige» 9a-Deutero-9e-chlor-Derivat (38A), während das aus 37B über (38B) zu erwartende deuterierte axiale Carbinol (39B) nicht aufgefunden werden konnte³⁷. Auch das als Hauptnebenprodukt entstehende 9*n*-Butylen-1.2.3.4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a.c.e]cyclohepten [(36), C=CH-C₃H₇ statt CCl₂] dürfte aus (37A) durch Kupplung mit *n*-Butylchlorid zur 9-Butyl-9-chlor-Verbindung und anschließende Chlorwasserstoff-Eliminierung entstanden sein.

Die Umsetzung des Carbenoids (37A) mit anderen Elektrophilen wie Kohlendioxid, Chlorameisensäure-äthylester und Methylhalogeniden führt gleichfalls zu axial substituierten 9e-Chlor-Derivaten [(40A): R¹ = COOCH₃, R² = Cl; (41A): R¹ = CH₃, R² = Cl]³⁵.

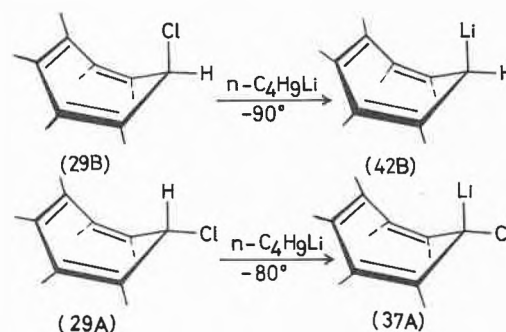
Somit ist hier dasjenige Carbenoid (37A)³⁶ mit quasi-axialem Lithium begünstigt, vermutlich auch wegen der besseren Überlappung des metallbindenden Elektronenpaares mit den π -Elektronen der benachbarten Benzolringe. Allerdings könnten sterische Effekte (37A) zusätzlich stabilisieren, da möglicherweise eine quasi-äquatoriale Lage (37B) für das Lithium mit seiner



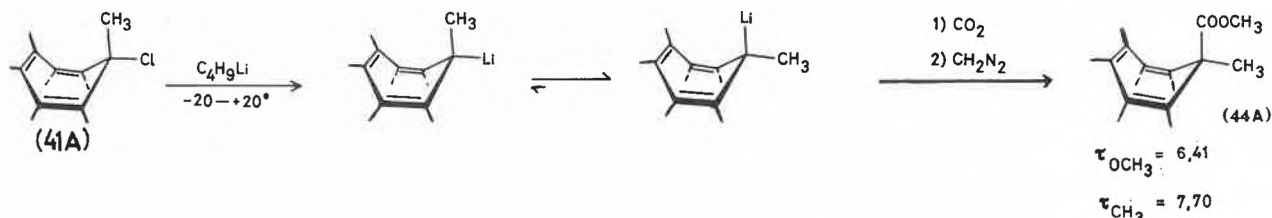
	R ¹	R ²
36	Cl	Cl
37 A	Li	Cl
37 B	Cl	Li
38 A	D	Cl
38 B	Cl	D
39 B	OH	D
40 A	COOCH ₃	Cl
41 A	CH ₃	Cl
42 B	Li	H
43 B	COOCH ₃	H
44 A	COOCH ₃	CH ₃
46 A	Li	<i>n</i> -C ₃ H ₁₁
47 A	COOCH ₃	<i>n</i> -C ₆ H ₁₁

großen Solvathülle wegen der benachbarten Wasserstoffe H⁸ und H¹⁰ recht ungünstig ist³⁸. Wegen der von KÖBRICH und GOYERT³⁹ nachgewiesenen leichten Isomerisierung konfigurationsisomerer Carbenoide am Norcaran-System können wir nicht entscheiden, ob die bisherigen Befunde die kinetische oder thermodynamische Bevorzugung von (37A) gegenüber (37B) widerspiegeln.

Folgende Versuche sprechen jedoch für einen schnelleren Austausch quasi-axialer Liganden durch *n*-Butyllithium. Das axiale Monochlorid (29B) reagiert bei -90° bis -100° rasch unter bevorzugter Bildung der chlorfreien Lithium-Verbindung (42B), die als Methylester (43B) nachgewiesen wurde, das äquatoriale Konformere (29A) dagegen tritt bei -80° nur zögernd zum Carbenoid (37A) in Reaktion und liefert in schlechten Ausbeuten den Chloresther (40A) als Hauptprodukt. Somit wird jeweils der quasi-axiale Ligand schneller abgelöst, Chlor im Fall von (29B), Wasserstoff bei (29A).



Die weitaus geringere Bereitschaft des quasi-äquatorialen Chlors, sich einem Chlor-Lithium-Austausch zu unterziehen, wird auch durch das Verhalten von (41A) demonstriert, das erst oberhalb von -20° langsam mit *n*-Butyllithium reagiert; das NMR-Spektrum des erhaltenen Esters (44) spricht dafür, daß die primär entstandene quasi-äquatoriale Lithiumverbindung unter



den Versuchsbedingungen Inversion am C-Atom-9 erlitten hat^{35, 40}.

Bei der Darstellung aller axialen Lithiumorganyle beobachtet man das Auftreten tieffarbener Lösungen; als Konkurrenz zur Abfangreaktion durch zugesetzte Elektrophile (D_2O , CO_2 usw.) tritt jeweils die Kuppelungsreaktion mit dem beim Chlor-Lithium-Austausch zwangsläufig entstehenden *n*-Butylchlorid zu einem 9-Butyl-Derivat ein. Setzt man das axiale Bromid (34 B) mit *n*-Butyllithium bei -70° um, so gelingt der Nachweis von (42 B) durch Carboxylierung nicht mehr; aus (42 B) und dem durch Brom-Lithium-Austausch resultierenden, reaktionsfreudigen *n*-Butylbromid bildet sich offenbar sehr schnell das Butylierungsprodukt³⁵.

Wie bereits K. ZIEGLER und Mitarbeiter⁴¹ fanden, ist ein solches Verhalten gegenüber Alkylhalogeniden für die farbigen, mesomeriestabilisierten Lithiumorganyle vom Typ des Diphenylmethylolithiums ganz charakteristisch. Diese Ähnlichkeit ist ein guter Hinweis auf die Bedeutung der Überlappung zwischen metallbindendem Elektronenpaar mit den π -Elektronen benachbarter Benzolringe bei den bootförmigen Tribenzocycloheptatrienylmetall-Verbindungen [(37 A), (42 B), (46 A)].

Die Organolithium-Verbindungen wurden hier vereinfacht mit einer kovalenten C-Li-Bindung (tetraedrisches C-Atom-9) formuliert. Als Alternative sind Ionenpaare $\text{C}^\ominus \text{Li}^\oplus$ (z. B. in Äther/Tetrahydrofuran) mit einem planaren C-Atom-9 zu diskutieren. Der axiale Angriff von Elektrophilen auf ein solches Carbanion wäre dann ebenso wie derjenige von Nukleophilen auf ein Carbonium-Ion von «oben» her aus elektronischen (s. S. 569) und vielleicht auch aus sterischen Gründen günstiger. Wir kennen die Feinstruktur unserer Organolithium-Verbindungen und deren Hybridisierung am C-Atom-9 noch nicht. Da dem carbanionischen α -Kohlenstoff von Benzyllithium und auch 1,1-Diphenylhexyllithium in Tetrahydrofuran noch ein merklicher sp^3 -Charakter zugeordnet wird⁴², dürfte unsere vereinfachte Formulierung zumindest derzeit vertretbar sein.

Daß die starre Bootkonformation auch eine Einschränkung der Anionbildung zur Folge hat, zeigt sich etwa an dem im Vergleich zum Diphenylmethan deutlich langsameren H/D-Austausch beim 1,2,3,4-Tetraphenyl-9H-tribenzo[a.c.e]cyclohepten (33) und bei analogen konformativ fixierten Derivaten³⁵. Ebenso ist die Addition von *n*-Butyllithium an 9-Methylen-1,2,3,4-tetraphenyl-9H-tribenzo[a.c.e]cyclohepten (45) [(36), $\text{C}=\text{CH}_2$ statt CCl_2] im Vergleich zum 1,1-Diphenyläthylen erheblich verlangsamt. Während im ersten Fall

nur bei Raumtemperatur ein Additionsprodukt [(46), $\text{R}^1 = \text{Li}$, $\text{R}^2 = n\text{-C}_5\text{H}_{11}$] als Ester [(47 A), $\text{R}^1 = \text{COOCH}_3$, $\text{R}^2 = n\text{-C}_5\text{H}_{11}$] überhaupt nachweisbar ist³⁵, verläuft die gleiche Reaktion mit 1,1-Diphenyläthylen bereits bei -80° rasch und quantitativ⁴³. Die Annahme von quasi-axialen Carbomethoxygruppen in (40 A), (43 B), (44 A) und (47 A) stützt sich auf die gesicherte Konformation von (40 A) und die sehr ähnlichen Verschiebungen der OCH_3 -Protonen in allen Estern ($\tau = 6.3$ bis 6.4).

V. Schluß

Die Versteifung des normalerweise flexiblen Cycloheptatrien-Bootes bietet somit nicht nur die Möglichkeit zur Trennung von Konformationsisomeren, sondern liefert darüber hinaus auch Modelle zum Studium von konformativ bedingten Reaktivitätsunterschieden. Es ist reizvoll, daß solche benzologen Cycloheptatriene, die vielleicht einmal unter dem Aspekt ihres potentiellen nicht-benzoiden aromatischen Charakters von Interesse erschienen, aufgrund ihrer nachgewiesenen Nichtplanarität als Modelle für stereochemische Studien dienen können. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage nach den Auswirkungen einer möglichst weitgehenden Einbeziehung solcher Systeme. Mit den jüngst synthetisierten

³³ W. TOCHTERMANN, H.-O. HORSTMANN, C. DEGEL und D. KRAUSS, *Tetrahedron Letters* (London) 1970, 4719.

³⁴ Über ähnliche Befunde bei einem starren Dihydropleiaden s. P. T. IANBURY, *Accounts Chem. Res.* 2 (1969) 210.

³⁵ W. TOCHTERMANN, *Angew. Chem.* 83 (1971) 336; *Angew. Chem.* (Internat. Ed.) 10 (1971) 357; C. DEGEL, Dissertation Universität Heidelberg, 1971.

³⁶ Neueste Übersicht: G. KÖBRICH, *Angew. Chem.* 84 (1972) 557.

³⁷ Hierbei wird vorausgesetzt, daß die als elektrophile Substitution an der C-Li-Bindung aufzufassende Deuterolyse von (37 A) unter Retention erfolgt. S. dazu W. H. GLAZE und C. M. SELMAN, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 1987; *J. Organomet. Chem.* 11 (1968) P3; W. H. GLAZE, C. M. SELMAN, A. L. BALL jr. und L. E. BRAY, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 641.

³⁸ Zur Diskussion dieses Problems bei metallierten Dihydroanthracenen s. R. G. HARVEY, L. ARZADON, J. GRANT und K. URBERG, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 4535; R. LAPOUYADE, P. LABANDIBAR und H. BOUAS-LAURENT, *Tetrahedron Letters* (London) 1971, 979; *J. Organomet. Chem.* 34 (1972) C 25.

³⁹ G. KÖBRICH und W. GOYERT, *Tetrahedron* (London) 24 (1968) 4327.

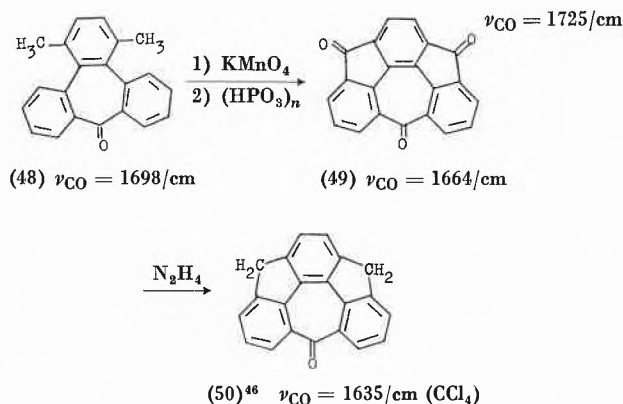
⁴⁰ Vom Halogen-Lithium-Austausch kann angenommen werden, daß er sich unter Retention vollzieht: G. WITTIG und U. SCHÖLLKOPF, *Tetrahedron* (London) 3 (1958) 91; G. WITTIG und W. TOCHTERMANN, *Liebigs Ann. Chem.* 660 (1962) 23.

⁴¹ K. ZIEGLER, F. CRÖSSMANN, H. KLEINER und O. SCHÄFER, *Liebigs Ann. Chem.* 473 (1929) 1.

⁴² L. D. MCKEEVER und R. WAACK, *J. Organomet. Chemistry* 28 (1971) 145; R. WAACK, M. A. DORAN, E. B. BAKER und G. A. OLAH, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 1272; R. WAACK, L. D. MCKEEVER und M. A. DORAN, *Chem. Commun.* 1969, 117.

⁴³ G. KÖBRICH und I. STÖBER, *Chem. Ber.* 103 (1970) 2744.

Ketonen (49) und (50)⁴⁴ stehen uns Modelle für planare Siebenringe⁴⁵ zur Verfügung. Beim Übergang vom bootförmigen (48) zu den eingeebneten Verbindungen (49) und (50) wird dabei die C=O-Valenzschwingung stark nach niederen Wellenzahlen verschoben; erwartungsgemäß²⁴ wird jedoch der noch niedrigere Wert des unsubstituierten Tropons (etwa 1580 bis 1600/cm) nicht erreicht⁴⁴.



Benzologe Cycloheptatriene und verwandte Heterozyklen können unter den verschiedensten Aspekten für Chemiker und Pharmakologen ein interessantes Betätigungs-

feld sein; vielleicht erweisen sich stereochemische Arbeiten auf diesem Gebiet eines Tages auch als nützlich zur Klärung der Frage, inwieweit konformative Faktoren die Wirksamkeit von Psychopharmaka beeinflussen^{4b, 6d, 47}.

Danksagung

Die hier besprochenen eigenen Arbeiten wurden im Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg durchgeführt. Meinen in den Literaturzitierten aufgeführten Mitarbeitern und Kollegen sowie vielen anderen Angehörigen des Institutes gilt mein herzlicher Dank für jahrelange erfreuliche Zusammenarbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen/Rhein und den Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, schulde ich Dank für die Unterstützung unserer Arbeiten durch Sachbeihilfen und Chemikalien-spenden.

⁴⁴ C. DEGEL, Dissertation, Universität Heidelberg, 1971; W. TOCHTERMANN, C. DEGEL und G. H. SCHMIDT, *Chem. Ber.* 105 (1972) 1431.

⁴⁵ Andere eingeebnete Tribenzocycloheptatrien-Derivate wurden dargestellt von M. B. GROEN, H. SCHADENBERG und H. WYNBERG, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 2797; J. H. DOPPER und H. WYNBERG, *Tetrahedron Letters* (London) 1972, 763.

⁴⁶ Die $^1\text{H-NMR}$ -Signale von (50) zeigen in CDCl_3 eine starke Konzentrationsabhängigkeit.

⁴⁷ D. BENTE, H. HIPPIUS, W. PÖLDINGER und K. STACH, *Arzneimittelforsch. (Drug Research)* 14 (1964) 486.

Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen. Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen)

1-N-Morpholino-3,4-dihydro-naphthalin und 2-N-Morpholino-3,4-dihydro-naphthalin (Literaturberichtigung)*

1961¹ wurde in einer Arbeit über die Reaktion von Arylaziden mit verschiedenen Enaminen 1-Morpholino-3,4-dihydro-naphthalin (II) beschrieben; die Arbeit inkl. II wurde in *Chem. Abstr.* 56 (1962) 14019g referiert. Es hat sich bei der Nachbearbeitung ergeben, daß durch ein Versehen die früher¹ angegebenen Daten sich nicht auf II, sondern auf das entsprechende Derivat I des β -Tetralons beziehen². Dies soll hiemit richtiggestellt sein; II wurde aus α -Tetralon hergestellt; die physikalisch-chemischen Daten sind in der Tabelle zusammengestellt. Für die Herstellung von I und II aus den entsprechenden Tetralonen und Morpholin wurde die Methode mit TiCl_4 ³ eingesetzt.

* Eingegangen am 20. September 1972.

¹ R. FUSCO, G. BIANCHETTI und D. POCAR, *Gazz. Chim. Ital.* 91 (1961) 849.

² I wurde seither auch beschrieben von U. K. PANDIT, S. A. G. DE GRAAF, C. T. BRAAMS und J. S. T. RAAPHORST, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 91 (1972) 799.

³ W. A. WHITE und H. WEINGARTEN, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 213.

		Smp	Kp.	UV-Abs.-Spektrum in Alkohol (E)	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ (CH_2Cl_2 -Lösung)
I		56-58°	214°/15 Torr	213 nm (13 500) 226 nm (12 200) 296 nm (18 900)	1619 cm^{-1}
II		53-55°	186°/15 Torr	231 nm (10 600) 277 nm (4 095)	1625 cm^{-1}

2-N-Morpholino-3,4-dihydro-naphthalin (I): Zu einer Lösung von 14,8 g β -Tetralon und 44,4 g Morpholin in 135 ml Benzol wurden unter Rühren innerhalb von 15 min 10,95 g TiCl_4 gelöst in 15 ml Benzol getropft. Die Reaktionstemperatur stieg dabei auf 70°. Die braunrot gefärbte Suspension wurde 18 Std. unter Rühren gekocht. Nach dem Abkühlen auf 20° wurden 50 ml Wasser zugesetzt und die ungelösten Anteile durch ein Hyflofilter abgenutscht. Nach dem Eindampfen der benzolischen Phase des Filtrats destillierte man im Claisen-Kolben;

Kp. 211 bis 214°/15 Torr (Badtemperatur 240 bis 260°); Ausbeute 13,42 g (56% der Theorie, bezogen auf β -Tetralon). Aus Äther-Hexan 10,98 g gelbliche Prismen, Smp. 56 bis 58°.

$C_{14}H_{17}NO$ Ber. C 78,1 H 8,0 N 6,5 O 7,4%
(215,3) Gef. C 78,3 H 8,0 N 6,5 O 7,6%

1-N-Morpholino-3,4-dihydro-naphthalin (II): Aus 10 g α -Tetralon, 30 g Morpholin in 90 ml Benzol wurden mit 7,4 g $TiCl_4$ in 10 ml Benzol unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen 12,5 g Enamin II (86% der Theorie, bezogen auf α -Tetralon) erhalten; Kp. 186°/15 Torr (Badtemperatur 210°); aus Hexan gelbliche Prismen, Smp. 52 bis 55°.

$C_{14}H_{17}NO$ Ber. C 78,1 H 8,0 N 6,5%
(215,3) Gef. C 77,9 H 8,1 N 6,3%

Die Smp. wurden auf dem Kofler-Block bestimmt und sind nicht korrigiert. Die UV-Spektren wurden auf einem Zeiß-Gerät PMQ-2 (Absorptionsmaxima) und einem Perkin-Elmer-Gerät 137-UV (Gesamtspektren) ausgemessen. Die IR-Spektren wurden auf einem Perkin-Elmer-Gerät PE 21 (NaCl-Prisma) aufgenommen.

R. FUSCO, H. P. HÄRTER, U. STAUSS und O. SCHINDLER
Istituto di Chimica industriale organica dell'Università, Milano,
und Forschungsinstitut Wander AG, 3001 Bern

Transient Nutations in $^1H\{^{14}N\}$ Nuclear Magnetic Double Resonance*

Summary

Transient nutations in $^1H\{^{14}N\}$ nuclear magnetic double resonance are described. The high symmetry of the ammonium, tetramethylammonium and tetraethylammonium cations allowed the detection of two different types of transient nutations. One is produced by the INDORE technique with fast passage of the $\{^{14}N\}$ frequency, the other by a sudden increase of the decoupling field H_2 . The influence of the quadrupole relaxation prevents the observation of $^1H\{^{14}N\}$ transient nutations in larger and less symmetrical ammonium cations.

Introduction

As a phenomena of transient nature in nuclear magnetic resonance TORREY¹ described transient nutations by applying radio frequency power in the form of pulses in the neighbourhood of resonance. The nature of the nutations is explained by the transient solution of the BLOCH equations.

Such transient nutations may be observed whenever the monitoring field H_1 is rapidly changed. The nutation frequency ν_T is given by

$$\nu_T = [(\gamma_1 H_1 / 2\pi)^2 + (\nu_0 - \nu_1)^2]^{1/2} = \gamma_1 H_{\text{eff}} / 2, \quad [1]$$

where ν_0 is the resonance frequency and γ_1 the gyromagnetic factor of the observed nucleus.

Under the condition of exact resonance these nutations furnish a simple method for the measurement of the effective intensity of the radio frequency field H_1 .²

In a frame of reference rotating with the frequency ν_1 the magnetization vector precesses about the effective field H_{eff} and is subject to both spin-spin and spin-lattice relaxation, being damped with a time constant given by

$$T^{-1} = 1/2 [T_1^{-1} + T_2^{-1}]. \quad [2]$$

This characteristic damped oscillation is readily distinguished from the "wiggles" in many conventional spectra by virtue of constant frequency.

FERRETTI and FREEMAN³ observed similar transient nutations in $^1H\{^1H\}$ double resonance experiments. A characteristic decaying oscillation is detected whenever

the double resonance frequency ν_2 passes through a line that shares an energy level with the monitored transition. The sign of the transient oscillation provides a clear distinction between progressively and regressively connected transitions.

Further examples of transient nutations were demonstrated in $^1H\{^{13}C\}$ heteronuclear double resonance experiments and have supplied accurate ^{13}C shift determinations^{4,5}.

This paper describes transient nutations in $^1H\{^{14}N\}$ double resonance experiments.

Results and Discussion

Transient nutations in nuclear magnetic resonance are only feasible if the condition of adiabatic passage through resonance is approached but not adequately fulfilled³. The extensive broadening of the ^{14}N resonance under the influence of the quadrupole relaxation⁶ virtually precludes the satisfaction of the fast adiabatic passage conditions. The NH_4^+ cation with its symmetrical environment about the nitrogen and its large ^{14}N - 1H coupling ($J_{^{14}N-^1H} = 52.8$ Hz) only is suitable for $^1H\{^{14}N\}$ transient double resonance experiments. BAKER⁷ has investigated the NH_4^+ system by means of the $^1H\{^{14}N\}$ INDORE technique. Since he made use of the tickling effect, he observed dips in the monitored line.

The $^1H\{^{14}N\}$ INDORE spectrum shown in Fig. 1 was recorded with the monitoring radio frequency maintained at exact resonance for the central line of the proton triplet of NH_4^+ with the level H_1 set well above

* Received October 10, 1972.

¹ H. C. TORREY, *Physic. Rev.* 76 (1949) 1059.

² J. S. LEIGH, *Rev. Sci. Instr.* 39 (1968) 1594.

³ J. A. FERRETTI and R. FREEMAN, *J. Chem. Physics* 44 (1966) 2054.

⁴ F. W. WEHRLI and W. SIMON, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 1612.

⁵ D. ZIESSOW and E. LIPPERT, *J. Mol. Struct.* 2 (1968) 248.

⁶ E. W. RANDALL and D. G. GILLIES, *Progr. NMR Spectrosc.* 6 (1971) 119.

⁷ E. B. BAKER, *J. Chem. Physics* 37 (1962) 911.

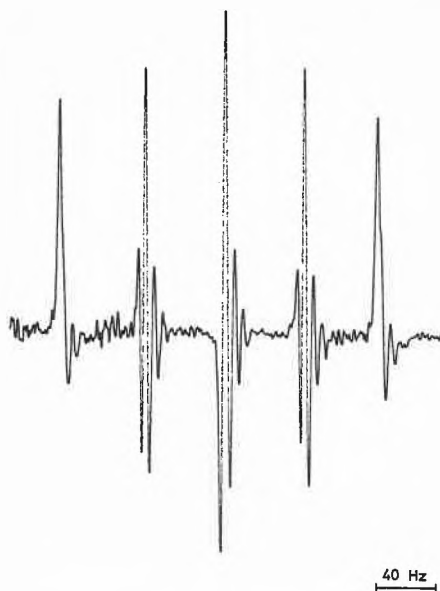


Fig. 1. ${}^1\text{H}\{^{14}\text{N}\}$ INDOR spectrum of NH_4NO_3 ;
 $\gamma_1\text{H}\cdot\text{H}_1/2\pi = 0.69\text{ Hz}$, $\gamma_1^{14}\text{N}\cdot\text{H}_2/2\pi = 2\text{ Hz}$, $d\nu_2/dt = 6\text{ Hz/sec}$

saturation ($\gamma_1\text{H}\cdot\text{H}_1/2\pi = 0.69\text{ Hz}$), and the second radio frequency swept through the ${}^{14}\text{N}$ spectrum.

This spectrum is explained by the superposition of the effect of tickling and transient nutation. No pure transient nutations could be obtained. The intensities of the five lines largely depend on the amplitudes of the radio frequency fields H_1 and H_2 and the sweep rate $d\nu_2/dt$. Only if pure tickling conditions are observed (low saturation level of H_1 , H_2 at medium power, slow passage of ν_2) a real replica of the ${}^{14}\text{N}$ spectrum with intensities 1 : 4 : 6 : 4 : 1 is produced^{6,7}.

The ${}^1\text{H}\{^{14}\text{N}\}$ INDOR technique was widely employed for the indirect detection of ${}^{14}\text{N}$ resonances^{6,8,9,10}. In all these cases (except NH_4^+) the irradiation amplitude H_2 was kept as high as required for spin decoupling. The ${}^1\text{H}\{^{14}\text{N}\}$ decoupling INDOR experiment of $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ showed that only a slight increase of the sweep rate of ν_2 caused some oscillation in the tail of the INDOR signal. A properly resolved transient nutation could be recorded by further increasing the strength of H_1 and the sweep rate of the decoupling frequency. In Fig. 2 the two forms of ${}^1\text{H}\{^{14}\text{N}\}$ INDOR spectra of $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ are shown. In Fig. 2a the experiment was performed in a quasi-stationary way with moderate intensity of H_1 and slow passage of the decoupling frequency ν_2 ; whereas in Fig. 2b conditions of fast passage were approached.

The $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ cation was the only example which enabled the detection of the described ${}^1\text{H}\{^{14}\text{N}\}$ transient nutation. The influence of the quadrupole relaxation prevented fast passage in a series of tetraalkylammonium iodides⁸ as well as in substituted N-alkylpyridinium cations^{9,10}.

Further ${}^1\text{H}\{^{14}\text{N}\}$ transient nutations were produced in a manner which is more similar to the type of oscillations

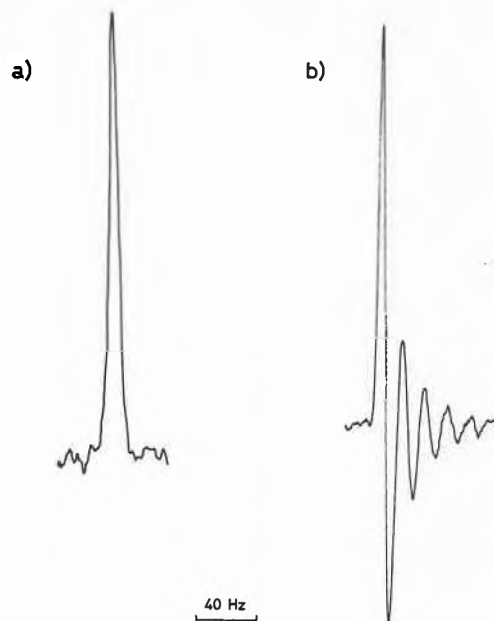


Fig. 2. ${}^1\text{H}\{^{14}\text{N}\}$ INDOR spectra of $\text{N}(\text{CH}_3)_4$
 a) $\gamma_1\text{H}\cdot\text{H}_1/2\pi = 0.36\text{ Hz}$, $\gamma_1^{14}\text{N}\cdot\text{H}_2/2\pi = 8\text{ Hz}$, $d\nu_2/dt = 1.2\text{ Hz/sec}$
 b) $\gamma_1\text{H}\cdot\text{H}_1/2\pi = 1.06\text{ Hz}$, $\gamma_1^{14}\text{N}\cdot\text{H}_2/2\pi = 2\text{ Hz}$, $d\nu_2/dt = 6\text{ Hz/sec}$

described by TORREY¹. The monitoring frequency ν_1 was kept at a saturating value of radio frequency power and was maintained at resonance of the centre of the proton signal split or broadened by ${}^{14}\text{N}$ - ${}^1\text{H}$ coupling. The irradiating frequency ν_2 , adjusted exactly to the ${}^{14}\text{N}$ resonance in question, was rapidly increased to decoupling power. The transient signal was drawn by the recorder of the spectrometer driven with a speed of 5 mm/sec. Fig. 3 shows the recorder traces of four typical oscillations. Following the transient signal the base line is raised because the intensity of the monitored proton signal is enhanced by spin decoupling.

These transient phenomena may be explained by the precession of the magnetization vector about the effective field H_{eff} modified by the decoupling field H_2 . The relaxation times of the monitored protons are responsible for the time constants of the damped oscillations. The influence of the spin-lattice relaxation time of the ${}^{14}\text{N}$ nucleus on the relaxation of the neighboring protons is evidenced as postulated for a nucleus with an electric quadrupole moment¹¹.

Fig. 3a and 3b indicate the temperature effect on the quadrupole relaxation given by the formula

$$T_1^{-1} = \frac{3}{8} e^4 \hbar^{-2} q^2 Q^2 \tau_c \quad [3]$$

for a nucleus of spin 1¹².

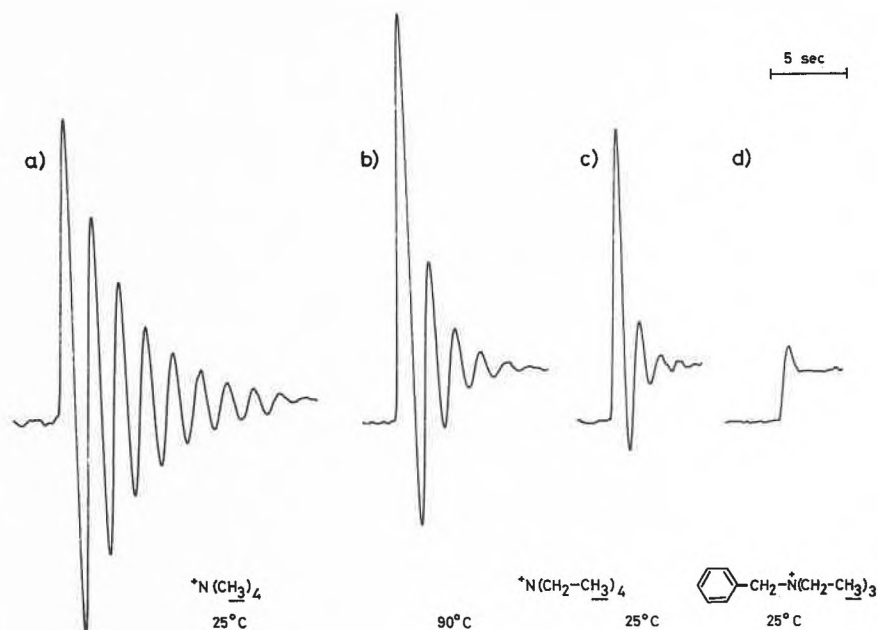
⁸ W. GIGER, Diss. ETH Zürich, 1971.

⁹ F. W. WEHRLI, W. GIGER, and W. SIMON, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 229.

¹⁰ W. GIGER, P. SCHAUECKER, and W. SIMON, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 2488.

¹¹ A. ABRAGAM, *The Principles of Nuclear Magnetism*, p. 331, Clarendon Press, Oxford (England) 1961.

¹² J. A. POPLE, *Molec. Physics* 1 (1958) 168.

Fig. 3. $^1\text{H}\{^{14}\text{N}\}$ transient nutations

The correlation time τ_c , which is a measure for the time required for molecular reorientation, may be expressed as,

$$\tau_c = \frac{4\pi\eta a^3}{3kT}, \quad [4]$$

where η is the viscosity of the solution and a the radius of the considered particle.

An increase of temperature, as deduced from Equations [3] and [4], results in an increase of the relaxation time T_1 , because of the lower viscosity η and the inverse temperature $1/T$ in Eq. [4].

Considering the fact that the expression for the correlation time τ_c contains the cube of the ionic radius (Eq. [4]), a vastly different appearance of the decay functions of $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ and $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$ is to be expected. This is clearly demonstrated in Fig. 3a and 3c.

The slower relaxation of the ^{14}N nucleus in $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ is also expressed in the proton spectrum. Whereas the proton signal of $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ is split due to the small ^{14}N - ^1H coupling ($J_{^{14}\text{N}-^1\text{H}} = 0.5$ Hz), the corresponding coupling between ^{14}N and the methylene protons in $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$ is not resolved.

In the benzyl-triethyl-ammonium cation, finally, the quadrupole relaxation is so efficient that no oscillation is observed (Fig. 3d).

The larger size of the cation as well as the increased electric field gradient at the nitrogen contribute to the faster relaxation. Simultaneously the larger coupling between the ^{14}N and the methyl protons ($J_{^{14}\text{N}-^1\text{H}} \approx 2$ Hz) only broadens the signal of the methyl protons in $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$.

The method of $^1\text{H}\{^{14}\text{N}\}$ transient nutations supplies a simple opportunity to detect indirectly the relaxation time τ_1 of the ^{14}N nucleus by using a continuous wave

spectrometer equipped with heteronuclear INDOOR facilities.

Experimental

The $^1\text{H}\{^{14}\text{N}\}$ heteronuclear double resonance experiments were performed with a Bruker-Spectrospin HFX-10 spectrometer operating at 90 MHz for ^1H and at 6.49 MHz for ^{14}N . $^1\text{H}\{^{14}\text{N}\}$ INDOOR spectra were obtained by sweeping the double resonance frequency⁹. A sudden increase of radio frequency power (H_1 or H_2) was achieved by switching the radio frequency attenuation to the desired value.

The field strength of H_1 was determined by using TORREY oscillations of the resonance line of chloroform². The amplitude of the irradiating field H_2 , on the other hand, was measured by $^1\text{H}\{^{14}\text{N}\}$ tickling experiments of NH_4^+ ¹³.

Commercially available NH_4NO_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{J}$ and $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$ (Fluka AG, Buchs, Switzerland) were used without further purification. $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$ was prepared by reacting $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ and ethyl iodide in nitromethane. Recrystallization from acetone and ethyl acetate yielded a product of m.p. 163 to 164°C.

A saturated solution of NH_4NO_3 in H_2O acidified with HNO_3 (to minimize proton exchange) was examined. Field/frequency stabilization was effected via the water signal. 1 M solutions of the tetraalkylammonium iodides in D_2O were investigated with DSS as internal lock signal.

Acknowledgment

This work was carried out with the financial support of the Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung.

The authors would like to thank Professor R. R. ERNST for valuable discussions.

WALTER GIGER and WILHELM SIMON

Laboratory for Organic Chemistry,
Swiss Federal Institute of Technology, Zurich (Switzerland)

¹³ W. McFARLANE and D. H. WHIFFEN, *Molec. Physics* 17 (1969) 603.

Modellreaktionen zum Mechanismus der Asparaginase aus *E. coli*

Summary

A molecular mechanism for the reactions catalyzed by asparaginase (EC3.5.1.1) was proposed, the essential features of which are the participation of the α -carboxyl-group of the substrates in the catalytic process and the intermediate formation of aspartic acid anhydride. As a nonenzymatic model reaction following essentially the same mechanisms we found the hydrolysis of monoamides of 1,8-naphthalenedicarboxylic acid which is considerably facilitated by the neighbouring COOH-group. The kinetics of the formation of 1,8-naphthalenedicarboxylic acid anhydride from different monoamides and of the hydrolysis of the anhydrides as well as its formation from the acid was investigated. This reaction is an outstanding example of the efficiency of approximation and orientation in a COOH-catalyzed intramolecular amide hydrolysis. The rate of hydrolysis of 1,8-naphthalenedicarboxylic acid propylamide is more than two orders of magnitude greater than for phthalic acid monoamide.

Für den molekularen Ablauf der durch Asparaginase (EC3.5.1.1) katalysierten Reaktionen haben wir einen Mechanismus vorgeschlagen¹, der im Gegensatz zu den Vorstellungen von SCHWARTZ und Mitarbeitern² nicht die intermediäre Bildung eines Acylenzyms annimmt, sondern durch die Beteiligung der α -Carboxylgruppe der Substrate an der Katalyse und das Auftreten von enzymgebundenem Asparaginsäureanhydrid als Zwischenprodukt gekennzeichnet ist (Abb. 1).

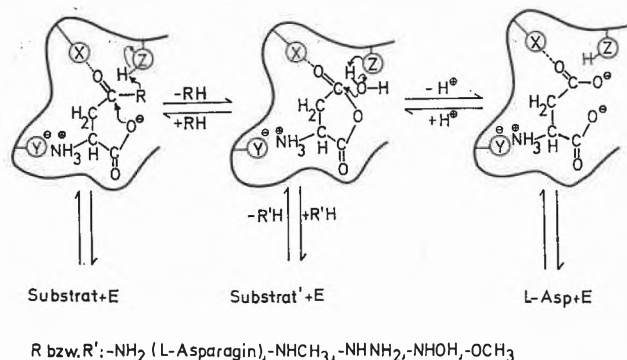


Abb. 1. Möglicher Mechanismus der *E. coli*-Asparaginase. Die Gruppen X, Y und Z des Enzyms sind noch nicht eindeutig identifiziert

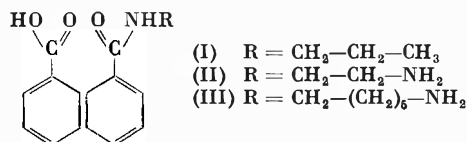
Dieser Vorschlag basiert:

1. auf den Ergebnissen kinetischer Studien mit einer Reihe von Substraten und Substratanalogen¹
2. auf Untersuchungen über die chemische Modifizierung von Aminosäuren des Enzyms und ihren Einfluß auf die katalytische Aktivität³
3. auf Modellreaktionen zur Carboxylgruppen-katalysierten Hydrolyse von Säureamidbindungen

Wir berichten in der vorliegenden Arbeit über unsere Modellstudien zur Asparaginase-Katalyse.

Bereits 1925 war BISTRZYCKI und RISI⁴ die Labilität von Halbamiden der Naphthalin-1,8-dicarbonsäure aufgefallen, die schon beim Stehen in kalter wäßriger Lösung in Naphthalsäureanhydrid übergehen. Wir haben

die Kinetik und pH-Abhängigkeit dieser Reaktion an drei Derivaten, dem N-Propyl-naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoamid (I), dem N-(2-Aminoäthyl)amid (II) und dem N-(6-Aminohexyl)-amid (III) untersucht. Das präparativ schwer zugängliche Naphthalsäuremonoamid ($R = H$) wurde nicht berücksichtigt.



Material und Methoden

Naphthalsäureanhydrid (Schuchardt, München) wurde unter Zusatz von Aktivkohle zweimal aus Eisessig umkristallisiert.

Naphthalsäure und Naphthalimid wurden nach l.c.⁵ aus dem Anhydrid hergestellt.

N-Propyl-naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoamid (I), N-(2-Aminoäthyl)-naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoamid (II) und N-(6-Aminohexyl)-naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoamid (III) wurden aus Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid und den entsprechenden Aminen in Aceton dargestellt⁴. Amid I wurde als Propylammoniumsalz erhalten.

Wegen ihrer Labilität und schlechten Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln außer 2,2,2-Trifluoräthanol lassen sich die Verbindungen nicht umkristallisieren. Bis auf Spuren des Anhydrids waren sie jedoch dünnschichtchromatographisch (Laufmittel: *n*-Butanol/Eisessig/Methanol/Pyridin/Methylenchlorid/Wasser = 4:1:1:1:2:1) einheitlich. Sie zersetzen sich oberhalb 150°C. Ihre IR-Spektren und Elementaranalyse bestätigen die Struktur.

UV-Spektren in wäßriger Lösung; Naphthalsäure: $\lambda_{\text{max}} = 295 \text{ nm}$, $\epsilon = 6,8 \cdot 10^3 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$. Dianion $\epsilon = 7,6 \cdot 10^3 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$. Naphthalsäurehalbamide: $\lambda_{\text{max}} = 296 \text{ nm}$, $\epsilon = 8,2 \cdot 10^3 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$. Naphthalsäureanhydrid: $\lambda_{\text{max}} = 339 \text{ nm}$, $\epsilon = 12,9 \cdot 10^3 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$. N-(2-Aminoäthyl)-naphthalimid: $\lambda_{\text{max}} = 344 \text{ nm}$, $\epsilon = 14 \cdot 10^3 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$.

Auf Grund der verschiedenen Lage der Absorptionsmaxima ist es möglich, sowohl die Hydrolyse der Halbamide als auch des Anhydrids spektrophotometrisch zu verfolgen.

Kinetische Messungen

Alle Messungen wurden mit dem Spektralphotometer Beckman Acta III mit temperierbarem Küvettenhalter bei $40^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$ durchgeführt. Bei pH-Werten unter 3,2 wurden 0,05 m Citrat/HCl-Puffer, sonst 0,01 m Dimethylglutarsäure/NaOH-Puffer (0,1 m an NaCl) verwendet. Die Anhydridbildung aus den Halbamiden kann unter pH 4 mit guter Näherung als Reaktion 1. Ordnung behandelt werden, da in diesem Bereich die Hydrolyse des Anhydrids zur Säure sowie die bei höheren pH-Werten auftretende Bildung zyklischer Imide nur wenig ins Gewicht fallen. Die Geschwindigkeitskonstanten k_b dieser Reaktion wurden aus der Extinktionszunahme bei 339 nm nach der Methode von GUGGENHEIM⁶ ermittelt. Die Auswertung nach diesem Verfahren bietet den Vorteil, daß man die durch die Folgereaktionen nicht eindeutig festzulegenden E_∞ -Werte nicht benötigt. Die Geschwindigkeitskonstanten k_2

und k_{-2} der Reaktion $\text{Anhydrid} \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} \text{Säure}$ wurden aus der

Gleichgewichtseinstellung zwischen vorgelegtem Anhydrid und der Dicarbonsäure bei 339 nm bestimmt⁷.

Ergebnisse und Diskussion

Die Spektralkinetik der Spaltung des Amids II unter Bildung des Anhydrids ist in Abb. 2 dargestellt. Bei fortschreitender Abnahme der Amidextinktion bei 296 nm steigt die Anhydridextinktion bei 339 nm unter Ausbildung eines isosbestischen Punktes bei 306 nm. Endprodukt der Reaktion ist bei pH 2,2 fast ausschließlich das Anhydrid, da das Gleichgewicht zwischen Säure und Anhydrid bei pH-Werten unter 4 weit auf Seiten des letzteren liegt.

Die pH-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_2 , der Hydrolyse des Anhydrids, sowie von k_{-2} , der Bildung des Anhydrids aus der Säure, ist in Abb. 3 dargestellt. Die pH-Abhängigkeit der Konstanten k_2 gibt die Katalyse der Anhydridhydrolyse durch Hydronium- bzw. Hydroxylionen wieder; die Geschwindigkeit der spontanen Anhydridbildung aus der freien Säure und damit die pH-Abhängigkeit von k_{-2} wird dagegen vom Dissoziationszustand der Carboxylgruppen bestimmt. Die pK -Werte dieser Gruppen haben wir durch potentiometrische Titration bei 25°C in 20% Methanol zu $3,7 \pm 0,2$ für die erste und $6,2 \pm 0,1$ für die zweite Dissoziationsstufe bestimmt. Legt man die bei der Phthalsäure gefundene Temperaturabhängigkeit der pK -Werte zugrunde⁸, ergeben sich für 40°C Werte von etwa 3,8 bis 3,9 bzw. 6,5 bis 6,6 und damit gute Übereinstimmung mit den kinetisch ermittelten Größen. Bemerkenswert ist, daß bereits die einfach protonierte Säure zu Anhydridbildung in der Lage ist.

Die pH-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung der Anhydridbildung aus den von uns untersuchten Halbhamiden I, II und III geht aus Abb. 4 hervor. Der Verlauf der Kurven weist eindeutig auf Be-

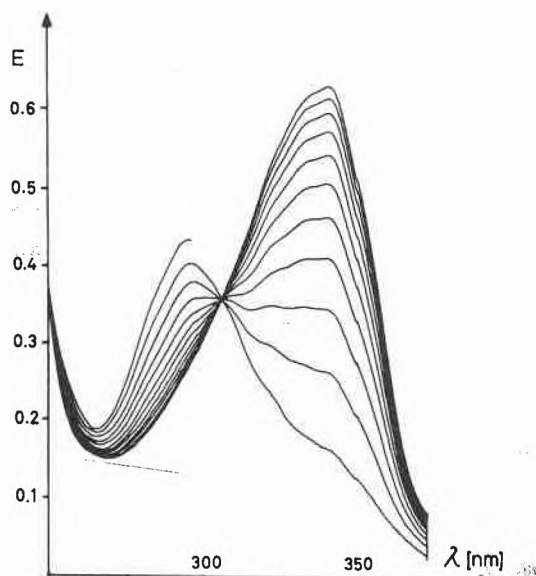


Abb. 2. Spektralkinetik der Hydrolyse des N-(2-Aminoäthyl)-naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoamids unter Bildung des Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrids, pH 2,2, $T = 40^\circ\text{C}$, Ausgangskonzentration des Amids $5,2 \cdot 10^{-5}\text{m}$ in 0,05m Citrat/HCl-Puffer. Die Messung der Kurven erfolgte im Abstand von 5 min

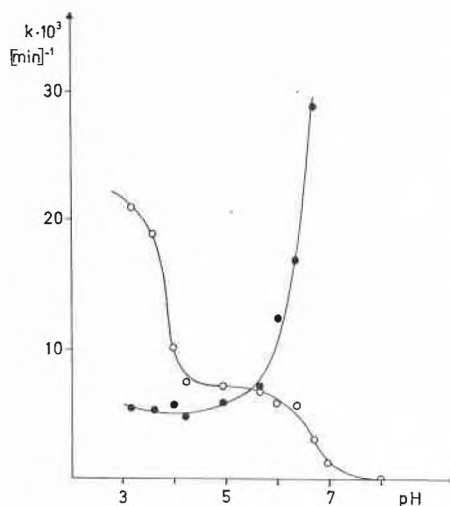


Abb. 3. pH-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung k_2 der Anhydridhydrolyse $\bullet$ — $\bullet$ und der Anhydridbildung k_{-2} aus der Säure $\circ$ — $\circ$. Weitere Einzelheiten s. Methoden

teilung der Carboxylgruppen an der Amidspaltung hin. Wegen der Schwerlöslichkeit der Halbamide in wäßriger Lösung und ihrer Labilität im sauren Bereich war eine potentiometrische Bestimmung des pK -Wertes der freien Carboxylgruppe nicht möglich. Die kinetischen pK -Werte der Amide I und III stimmen aber gut mit dem pK_1 der Naphthalsäure überein. Überraschend ist der Effekt der Aminogruppe in Amid II. Hier beobachtet man eine Erniedrigung des kinetischen pK -Wertes der Carboxylgruppe, die wahrscheinlich auf eine Wech-

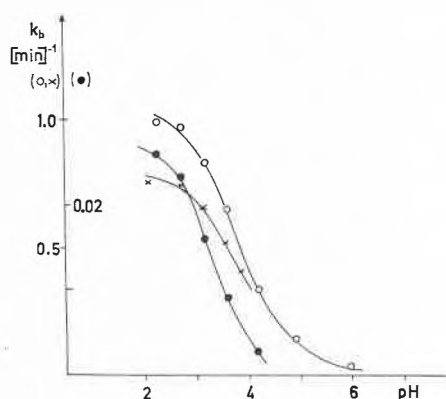
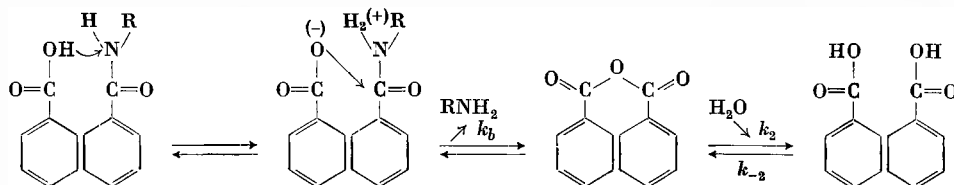


Abb. 4. Geschwindigkeitskonstanten k_1 der Bildung von Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid aus den Amiden I ($\circ$), II ($\bullet$) und III ($\times$) in Abhängigkeit vom pH-Wert

- ¹ K.H.RÖHM und F.SCHNEIDER, *Z. physiol. Chem.* 352 (1971) 1739.
- ² M.EHRMAN, H.CEDAR und J.H.SCHWARTZ, *J. Biol. Chem.* 246 (1971) 88.
- ³ K.H.RÖHM, Dissertation, Marburg 1972.
- ⁴ A.BISTRZYCKI und J.RISI, *Helv. Chim. Acta* 8 (1925) 810.
- ⁵ A.BEHR und W.A.VAN DORP, *Liebigs Ann. Chem.* 172 (1874) 263.
- ⁶ E.A.GUGGENHEIM, *Phil. Mag.* 2 (1926) 538.
- ⁷ A.A.FROST und R.G.PEARSON, *Kinetics and Mechanism*, Wiley, New York 1961.
- ⁸ R.A.ROBINSON und R.H.STOKES, *Elektrolyte Solutions*, 2. Auflage, London 1959.

selwirkung zwischen dem Carboxylat-Ion und der protonierten Aminogruppe zurückzuführen ist. Die Folge ist eine Art Hemmung der Katalyse, was sich dadurch bemerkbar macht, daß das Amid II etwa 30 mal langsamer zum Anhydrid reagiert als I; dieser Effekt ist wegen des Abstandes der Aminogruppe in Amid III erwartungsgemäß viel weniger deutlich.

Unsere Messungen führen zu einem Mechanismus der Amidhydrolyse, der dem von uns vorgeschlagenen Mechanismus der *E. coli*-Asparaginase (Abb. 1) in wesentlichen Punkten völlig analog ist:



Wie bei allen bisher untersuchten COOH-katalysierten Amidhydrolysen ist auch bei den Naphthalsäurehalbamiden die undissoziierte Carboxylgruppe die katalytisch aktive Spezies. Wie THANASSI und BRUCE⁹ an einer Reihe von Halbestern der Phthalsäure gezeigt haben, wird intramolekulare Katalyse durch das Carboxylat-Anion nur dann beobachtet, wenn die Basizität der austretenden Gruppe gering ist, wie z. B. bei Phenylestern. Bei weniger reaktiven Estern und bei Amiden wird die Acylgruppe zunächst in einem vorgelagerten Gleichgewicht durch die Carboxylgruppe protoniert, worauf der nukleophile Angriff durch das Carboxylat-Ion unter Bildung eines Anhydrids erfolgt. Bei der enzymkatalysierten Reaktion nehmen wir an, daß die Übertragung eines Protons von einer Gruppe Z-H (vgl. Abb. 1) des Enzyms erfolgt, die nach vorliegenden Indizien ein Tyrosinrest sein könnte³. Dieselbe Gruppe würde im nächsten Reaktionsschritt wieder ein Proton vom Wasser übernehmen und im Sinne einer Basenkatalyse die Hydrolyse des Anhydrids beschleunigen.

Die spontane Zyklisierung der Naphthalsäure zum Anhydrid in wäßriger Lösung demonstriert besonders deutlich die außerordentlich günstige Orientierung und Fixierung der Carboxylgruppen in 1,8-Stellung des Naphthalins. Die Anhydridbildung ist bei dieser Ver-

bindung so begünstigt, daß ihre Geschwindigkeit im Säuren die der Anhydridhydrolyse weit übersteigt. Dieser Teil unserer Modellreaktion macht den durch Asparaginase katalysierten schnellen ¹⁸O-Austausch zwischen Asparaginsäure und H₂¹⁸O sowie die enzymatische Synthese des Hydroxamats aus Asparaginsäure und Hydroxylamin² verständlich.

Intramolekulare Katalyse der Hydrolyse von Estern und Amiden durch Carboxylgruppen ist in der Literatur an mehreren Beispielen beschrieben, die von JENCKS¹⁰ sowie BRUCE und BENCovic¹¹ kritisch verglichen wur-

den. Das vorliegende Beispiel stellt einen besonders günstigen Fall für eine solche Katalyse dar. So weist das Amid I bei pH-Werten unter drei und 40°C Halbwertszeiten von weniger als einer Minute auf und zerfällt damit um mehr als zwei Zehnerpotenzen schneller als das Halbamid der Phthalsäure¹². Die Bedeutung des Orientierungs- und Fixierungsfaktors für die hohe Effektivität der Enzymkatalyse, auf die BRUCE¹³ neuerdings wieder besonders hingewiesen hat, wird durch diese Modellreaktion erneut bewiesen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

K. H. RÖHM und FR. SCHNEIDER

Physiologisch-Chemisches Institut der Universität Marburg
D-355 Marburg/Lahn (BRD)

⁹ J. W. THANASSI und T. C. BRUCE, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 747.

¹⁰ W. P. JENCKS, *Catalysis in Chemistry and Enzymology*, McGraw-Hill, New York 1969.

¹¹ T. C. BRUCE und S. J. BENCovic, *Bioorganic Mechanisms*, Benjamin, New York 1966.

¹² M. L. BENDER, Y. L. CHOW und F. CLOUPEK, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1958) 5380.

¹³ T. C. BRUCE, in *Cold Spring Harbor Symposium on Quantitative Biology* 36 (1971) 21.

Über
2000 Artikel
aus Kunststoff
sind im neuen
Semadeni-
Katalog!



GRATIS

Senden Sie uns/mir
Ihren neuen Katalog

Firma

Strasse

PLZ/Ort

Einsenden an:
A. Semadeni+Co., Postfach
3027 Ostermündigen

Praxis Technik Industrie

Der Ausdruck Petrochemie, ursprünglich aus dem englischen Sammelnamen Petrochemicals stammend, tritt erst während des Zweiten Weltkrieges auf. Eigentlich ist es eine Fehlbezeichnung, die für das Gebiet der Gesteinschemie gelten sollte. Im deutschsprachigen Gebrauch hat sich für die

Erdölchemie

der vorgeschlagene korrektere Begriff Petrolchemie kaum durchgesetzt.

Wie ausgedehnt und vielseitig das Gebiet ist, dürfte aus den nachfolgenden Ausführungen, die dem nicht spezialisierten Chemiker zur Auffrischung und dem Interessierten eine Übersicht verschaffen wollen, besonders deutlich werden. Die Erweiterung der Erkenntnisse über die natürlichen Kohlenwasserstoffe schreitet stetig fort. Die Arbeit über Eiweißgewinnung weist darauf hin, daß sie auch in der Sparte der Ernährung zu gewichtigen Ergebnissen führen können.

Die letzte Nummer des 26. Jahrganges der *Chimia* (Dezember 1972) wird sich mit dem Gebiet der Photographie befassen.

Die Petrochemie

Von P. Amgwerd *

Unter Petrochemie versteht man jenen Zweig der Chemie, der seine Rohstoffe direkt aus Erdöl und Erdgas bezieht. So wie die klassische Steinkohlenteer-Chemie sich im letzten Jahrhundert in Europa aus der Verwertung der zahlreichen, hauptsächlich aromatischen Verbindungen aus der Kohledestillation entwickelte, entstand die Petrochemie in den zwanziger Jahren unseres Jahrhunderts in den USA aus der Verwertung von Abfallgasen der Raffinerien. Nicht zuletzt als Folge der gewaltigen Kriegsanstrengungen der amerikanischen Industrie im Zweiten Weltkrieg hat dann die Petrochemie einen raschen Aufschwung erlebt, der sich in den Nachkriegsjahren fortsetzte. Heute deckt diese Industrie bereits über 90 % des Rohstoffbedarfs der gesamten organischen Chemie, die ihrerseits in kaum geahntem Ausmaß gewachsen ist.

Es ist im Rahmen eines kurzen Beitrags nicht möglich, auf alle, wenn auch noch so interessanten Fragen der Petrochemie einzugehen, und man muß sich gezwungenermaßen auf wenige wesentliche Aspekte beschränken. Es soll zuerst kurz die Entstehung und Entwicklung der Petrochemie bis heute skizziert werden, um dann etwas ausführlicher auf die Rohstoffe einzugehen. In einem weiteren Kapitel werden die vielfältigen Einsatzgebiete dieser Rohstoffe aufgezeigt und zum Schluß noch die Struktur, die spezifischen Aspekte und die Zukunft dieser mächtigen Industrie kurz gestreift.

1. Die Petrochemie – geschichtlicher Rückblick

Die Fortschritte der Naturwissenschaften seit Beginn des 20. Jahrhunderts ermöglichten es, schrittweise den Geheimnissen der Natur auf die Spur zu kommen. Man entdeckte, daß selbst die komplizierten Naturstoffe oft aus verhältnismäßig einfachen Bausteinen zusammengesetzt sind. Diese Erkenntnisse, gefördert vor allem in Deutschland durch die Autarkiebestrebungen vor dem Zweiten Weltkrieg, führten zu Versuchen, wichtige Rohstoffe für die Wirtschaft synthetisch aufzubauen. In Europa wurde der Weg über den reichlich vorhandenen Rohstoff Kohle eingeschlagen, und es wurden Synthesen unter Vermittlung von Katalysatoren aus-

gearbeitet, oft mit Hilfe hoher Temperaturen und Drucke (Ammoniaksynthese, Fischer-Tropsch-Verfahren).

In den USA hatte inzwischen die Erdölindustrie einen raschen Aufschwung erlebt. War anfänglich fast nur die Kerosinfraction des Erdöls als Lampenpetrol verwendet worden, wobei die Gase und leichten Fraktionen als lästige Beiprodukte verbrannt wurden, so brachte die Entwicklung des Automobils eine ungeahnte Nachfrage nach Benzin. Sehr bald war die im Erdöl natürlich vorhandene Benzinfraction nicht mehr ausreichend, um quantitativ wie auch qualitativ der Nachfrage nach Autobenzin zu genügen. Schon vor den zwanziger Jahren wurden thermische Spaltverfahren entwickelt, welche aus schweren Erdölfraktionen Benzin erzeugten. Neben dem Benzin entstanden aber bedeutende Mengen an gesättigten und ungesättigten gasför-

* Dr. P. Amgwerd, Shell (Switzerland) / Chemie, 8021 Zürich



Abb. 1. Shell-Raffinerie Berre bei Marseille. Ansicht der Raffinerie bei Nacht

migen Kohlenwasserstoffen. Es dauerte nicht lange, bis man entdeckte, daß diese wertvolle Bausteine für die Synthese chemischer Produkte sind. Das erste petrochemische Produkt war Isopropylalkohol, entstanden aus der Wasseranlagerung an Propylen.

Die Petrochemie hat also ihren Ursprung und ihre erste Entwicklung in den USA. In *Europa* begann der Aufschwung erst in den fünfziger Jahren, als mehr und mehr Erdölraffinerien in den Verbrauchszentren errichtet wurden und somit auch die Raffineriegase als Grundstoffe in der Nähe der Zentren der chemischen Industrie anfielen. Der Bedarf stieg als Folge der beinahe stürmischen Entwicklung der chemischen Industrie immer rascher, und als die Gase aus den Ölraffinerien nicht mehr genügten, wurde mit der thermischen Spaltung von Naphtha begonnen, welche den wichtigen Baustein Äthylen in immer größeren Mengen zu liefern vermochte. Ungefähr zur gleichen Zeit fanden Verfahren zur katalytischen Reformierung (Platforming) von Naphtha-Fractionen Eingang, womit eine Dehydrierung der im Benzin enthaltenen Naphthene zu Aromaten und damit eine wesentliche Verbesserung der Klopfestigkeit von Autobenzin erreicht wurde. Sehr bald trug dieser Prozeß auch zur Deckung des rasch wachsenden Bedarfes an Aromaten für die Kunststoff- und Chemiefaserindustrie bei. Ein sehr erwünschter Nebeneffekt dieses Prozesses ist der Anfall von überschüssigem Wasserstoff, der die katalytische Umwandlung von Schwefelverbindungen des Erdöls in Schwefelwasserstoff und dessen extractive Entfernung und Umwandlung in elementaren Schwefel wirtschaftlich möglich machte. Dieser elementare Schwefel aus Erdöl

liefert heute einen ansehnlichen Teil des Weltbedarfes an Schwefel.

2. Die Rohstoffe der Petrochemie

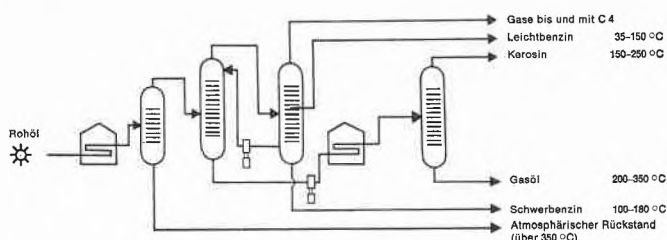
Zum besseren Verständnis der Zusammenhänge ist ein kurzer Exkurs in die Erdöltechnologie unumgänglich.

Rohöl ist ein kompliziertes Gemisch der verschiedensten Kohlenwasserstoffe, angefangen vom einfachsten – Methan – bis zu den kompliziertesten hochmolekularen Verbindungen. Neben den reinen Kohlenwasserstoffen kommen noch in geringeren Mengen organische Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelverbindungen vor. Die Ölleute haben versucht, etwas Ordnung in diese Vielfalt zu bringen, und teilen die je nach Provenienz sehr verschiedenartigen Rohöle in Kategorien ein. Die gebräuchlichste Einteilung nennt drei Hauptkategorien von Rohölen:

1. überwiegend paraffinische
2. gemischte
3. asphaltthenische Rohöle

Die asphaltthenischen Rohöle haben einen hohen Anteil an aromatischen und naphthenischen, d. h. gesättigten, ringförmigen Kohlenwasserstoffen, deren einfachster Vertreter Cyclohexan ist.

In jeder Ölraffinerie wird das ankommende Rohöl zuerst destilliert, dabei in Schnitte oder Fraktionen mit bestimmten, dem Bedarf angepaßten Siedebereichen zerlegt, etwa wie folgt:



Je nach Provenienz und Typ des Rohöls variiert der Anteil der verschiedenen Fraktionen. Andererseits kann die Raffinerie die Siedegrenzen und damit den Anteil der Fraktionen in gewissem Ausmaß verschieben und so dem Bedarf anpassen. Weiter stehen der Raffinerie in den sogenannten sekundären Prozessen noch Möglichkeiten einer Anpassung des Ausstoßes an den Bedarf des Marktes zur Verfügung.

Nun war seit je der Bedarf des europäischen Marktes weit eher dem durchschnittlichen Ausstoß der Raffinerien bei den gegebenen Rohölprovenienzen entsprechend, als dies in Amerika der Fall ist. Im Durchschnitt ist der Bedarf an den verschiedenen Produktgruppen in den beiden Markträumen ungefähr wie folgt (wobei wir zum Vergleich noch den Schweizer Markt hinzunehmen wollen):

Geschätzter Verbrauch an Erdölprodukten 1971

	Welt	USA	Westeuropa	Schweiz
Totalverbrauch				
Millionen Tonnen	2300	700	560	13,2
in Prozent	100	30	25	0,6
Wachstumsrate				
1971/1970 in %	+5,1	+3,4	+5,2	+6,0
Davon waren (in Gewichtsprozenten):				
Autobenzin	24	41	15	17,9
Naphtha	4	1	7	1,3
Kerosin	6	7	4	4,1
Gasöl/Diesel	23	19	32	52,1
Industrieheizöl	32	16	34	17,8
Übrige Produkte	11	16	8	6,8

Zur Korrektur des Mißverhältnisses zwischen Angebot und Nachfrage in Amerika war man schon sehr bald gezwungen, mittels sekundärer Prozesse (z. B. der schon erwähnten thermischen Spaltverfahren) den Anteil an leichten Fraktionen zu erhöhen, um den enormen Bedarf an Benzin zu decken. Auch mußte mit den Fortschritten der Technik im Motorenbau die Qualität des Benzins, vor allem die Klopfestigkeit, laufend verbessert werden.

Als der Bedarf an Benzin immer rascher anstieg, genügten die rein thermischen Verfahren mit ihren beschränkten Durchsatzmengen nicht mehr, und es wurden die katalytischen Spaltprozesse entwickelt. Diese Prozesse arbeiten mit geringem Druck bei Temperaturen um 500 °C. Im sogenannten Wirbelschichtverfahren wird der pulverförmige Katalysator in mächtigen Reaktoren durch das verdampfte Einsatzgut in Schwebe gehalten und kontinuierlich durch Abbrennen des sich allmählich bildenden Kohlenstoffbelages wieder regeneriert.

Bei diesen sekundären Raffinationsprozessen fallen auch die für die Petrochemie wichtigen Ausgangsstoffe, nämlich Äthylen, Propylen, die C₄-Olefine, höhere Olefine sowie die Aromaten aus dem Platformer-Prozeß an. Anfänglich genügte der Anfall aus den Raffinerien durchaus der Nachfrage. Sehr bald aber stieg der Bedarf der Petrochemie

rascher als das Angebot der Raffinerien. Vor allem in Europa, wo die Nachfrage nach zusätzlicher Benzinproduktion durch katalytisches Cracken viel weniger ausgeprägt ist, wurde nach neuen Quellen für Olefine umgesehen. Hier hatte man einen Überschuß an Naphtha, vornehmlich im unteren Siedebereich, dem sogenannten Leichtbenzin, das wegen zu geringer Klopfestigkeit nur teilweise im Autobenzin verwertet werden konnte. Das ist nun ein ideales Material für die Erzeugung von Olefinen mittels des sogenannten Dampfspaltverfahrens (Steam Cracking). Die ersten Anlagen hatten eine bescheidene Kapazität von vielleicht 10 000 bis 20 000 Tonnen Äthylen pro Jahr. Heute werden Anlagen von 400 000 Tonnen pro Jahr und mehr gebaut.

In Amerika dagegen hatte man kaum überschüssiges Naphtha, und die ergiebigste Quelle für petrochemische Rohstoffe wurde dort das Erdgas, welches seit je in enormen Mengen zur Verfügung stand. In Europa ist Erdgas bekanntlich erst in den letzten zehn Jahren in bedeutenden Mengen gefunden worden und besteht zudem hauptsächlich aus Methan, welches sich nur zur Acetylen-Erzeugung eignet. Das amerikanische Erdgas hingegen enthält in der Regel bedeutende Anteile an Äthan und höheren Kohlenwasserstoffen, wodurch es ausgezeichnet geeignet ist für die Äthylen-Erzeugung durch Pyrolyse.



Abb. 2. Shell-Raffinerie Pernis, Rotterdam. Anlage zur Erzeugung von synthetischem Gummi (Butadien-Styrol-Kautschuk). Kolonnen im Vordergrund gehören zur Butadien-Anlage, diejenigen im Hintergrund zur Styrol-Anlage

Acetylen, ein seit jeher wichtiger Rohstoff der chemischen Industrie, wurde früher ausschließlich aus Calcium-Carbid hergestellt. Dieses Verfahren wurde auch von der Lonza in Visp angewandt. Es sei besonders auf die Ausführungen im Artikel «Die Benzinspalanlage der LONZA AG» (Seite 586) hingewiesen. Bald aber wurden Verfahren entwickelt, welche unter Anwendung sehr hoher Temperaturen (1200 bis 1600 °C) Acetylen aus Methan und höheren Kohlenwasserstoffen erzeugen. Diese Verfahren haben sich als wirtschaftlich erwiesen und sind im Begriff, das Carbid-Verfahren weitgehend zu verdrängen. Trotzdem ist das Acetylen wegen der erforderlichen hohen Temperaturen und relativ geringer Ausbeute immer noch ein verhältnismäßig teurer Ausgangsstoff und wurde immer mehr von dem sehr viel wirtschaftlicheren Äthylen oder Propylen verdrängt.

3. Einsatzgebiete der petrochemischen Bausteine

Um eine Übersicht über die Vielfalt der Einsatzmöglichkeiten petrochemischer Bausteine zu erhalten, seien einige wichtige Gebiete herausgegriffen, nämlich Industriechemikalien, Detergentien, synthetischer Kautschuk, Kunststoffe, Chemiefasern und Agrochemikalien.

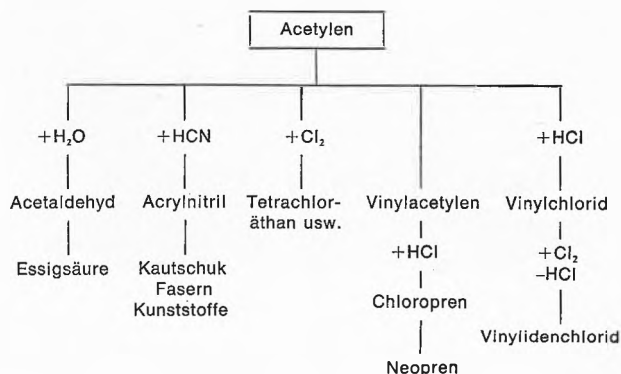
3.1. Industriechemikalien

Von den *anorganischen* Chemikalien haben wir Schwefel bereits erwähnt, von dem sich wieder eine ganze Reihe von Chemikalien ableiten. Ein weiteres wichtiges Produkt ist Ruß, oder «Carbon Black», welcher aus der unvollständigen Verbrennung von z. B. Erdgas entsteht und Verwendung als Füllmittel (z. B. in Autoreifen), als Pigment usw. findet. Für den wachsenden Bedarf an Ammoniak ist der Wasserstoff von großer Bedeutung, welcher durch Spaltung von Erdgas und Wasserdampf erzeugt wird. In ähnlicher Weise wird in großem Maßstab Synthesegas, eine Mischung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff, erzeugt, welches wiederum dem Aufbau zahlreicher Verbindungen dient, u. a. Methylalkohol. Cyanwasserstoff wird aus Methan, Ammoniak und Luft durch Überleiten über einen Katalysator bei hoher Temperatur erzeugt.

Bei den *organischen* Industriechemikalien handelt es sich um eine Vielzahl von Produkten, die teils als solche verwendet werden, teils als Ausgangsprodukte für weitere Verarbeitung dienen. Es ist vielleicht am zweckmäßigsten, hier sozusagen die Stammbäume der wichtigsten Bausteine zu betrachten.

Acetylen

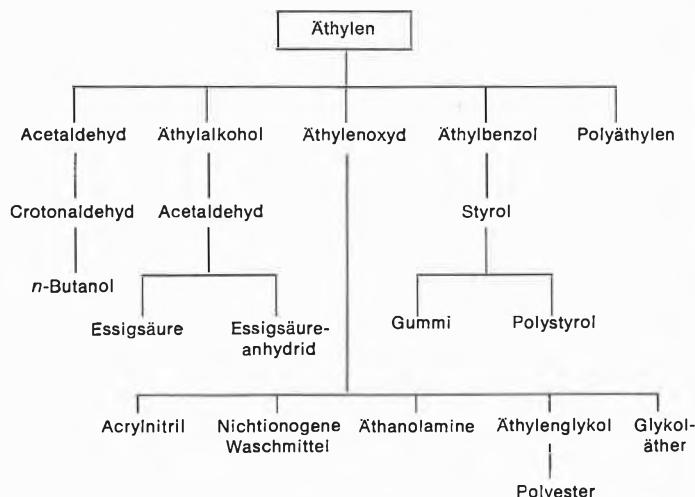
Acetylen ist infolge seiner großen Reaktionsfähigkeit ein sehr vielseitiger Baustein, und noch vor wenigen Jahren



wurden alle erdenklichen Produkte direkt oder indirekt daraus hergestellt. Nachteilig für diesen Weg sind, wie schon erwähnt, die hohen Gesteungskosten des Acetylens, so daß der größte Teil der ursprünglichen Acetylen-Chemie vom Äthylen übernommen wurde, was durch den etwa dreimal billigeren Ausgangsstoff, verbesserte Verfahrenstechnik und neue Katalysatoren ermöglicht wurde.

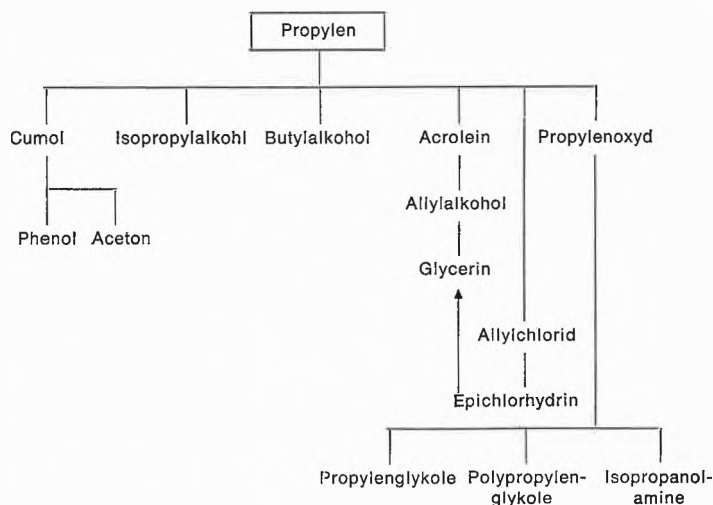
Äthylen

Dieser heute wichtigste Baustein der Petrochemie ist Ausgangspunkt einer großen Zahl von Verbindungen, von denen mengenmäßig die polymeren Kunststoffe am bedeutendsten sind.



Propylen

Neben seiner Beutung als Monomer für Polypropylen hat in letzter Zeit die Anlagerung an Benzol zu Cumol stark zugenommen. Durch Oxidation entsteht ein Peroxid, das in Phenol und Aceton gespalten werden kann und damit eine vorteilhafte Route zu diesen beiden Grundstoffen ergibt.



3.2. Detergentien

Als Folge der Knappheit an natürlichen Rohmaterialien wurde während des Zweiten Weltkrieges die Produktion von synthetischen Waschmitteln auf breiter Basis aufge-

nommen. Ursprünglich als Ersatzprodukte betrachtet, eroberten sich diese Detergentien dank technischen Vorzügen rasch den Markt und bilden heute, wie folgende Tabelle zeigt, den überwiegenden Teil aller Waschmittel.

Detergentien

Weltproduktion (in 1000 Tonnen)

	1960	1966	1969
Seifen	6886	6763	6440
in %	63,1	47,4	40,0
Synthetische Waschmittel	3433	5957	8050
in %	31,4	41,8	50,0
Übrige Produkte (Scheuerpulver usw.)	600	1542	1640
in %	5,5	10,8	10,0
Total	10 919	14 261	16 130

Verbrauch in Westeuropa (in 1000 Tonnen)

	1960	1970	1980 (geschätzt)
Seifen	1383	965	770
Synthetische Waschmittel	1216	2195	5000

Bei den Detergentien beruht die Wirkung einerseits auf einer hydrophilen Gruppe des Moleküls, welche dieses wasserlöslich macht, und andererseits auf einer hydrophoben Gruppe, welche große Affinität zu den meisten Verschmutzungsbestandteilen, wie Fett und Öl, hat. In den anionischen Detergentien wird die Wasserlöslichkeit durch ionisierbare Gruppen, z. B. Sulfate, Sulfonate usw., verursacht, während bei den nichtionogenen Detergentien Polyäthergruppen die Wasserlöslichkeit bedingen. Der hydrophobe Teil wird meist durch mehr oder weniger langkettige Kohlenwasserstoffgruppen gebildet.

Der wohl meistverbreitete Typ anionischer Detergentien ist immer noch der Typ der Alkylarylsulfonate, namentlich Dodecylbenzolsulfonat. Früher wurde das Alkylat aus Propylentetrameren und Benzol hergestellt, was eine verzweigte Kette des Alkylrests ergab. Die biologische Abbaubarkeit war wegen dieser verzweigten Kette schlecht.

Später alkylierte man mit geradkettigen Alpha-Olefinen, womit man eine über 90prozentige Abbaubarkeit des Moleküls erreichte. Diese Alpha-Olefine werden durch thermisches Cracken geradkettiger Paraffine erzeugt. Die geradkettigen Paraffine wiederum werden durch selektive Absorption an Harnstoff aus dem Gemisch von geradkettigen und verzweigten Paraffinen im Wachs aus der Schmierölraffination extrahiert oder durch Molekularsiebmethoden abgetrennt.

Bei den nichtionogenen Detergentien sind immer noch die Alkylphenoläthoxylate am meisten verbreitet, bei denen Phenol mit einer Seitenkette mit Äthylenoxid reagiert wird, bis eine Ätherkette von genügender Länge an der Phenolgruppe hängt, um die Verbindung wasserlöslich zu machen. Leider ist die biologische Abbaubarkeit dieser Phenoläthoxylate nicht sehr gut, so daß man zunehmend auf geradkettige Alkoholäthoxylate oder Sulfate höherer Fettalkohole (C_{12} – C_{18} -Kettenlänge) übergeht, obwohl diese wesentlich teurer sind. Auch die Fettalkohole werden heute weitgehend aus petrochemischen Grundstoffen erzeugt, entweder durch den Ziegler-Aufbauprozess aus Äthylen oder durch die Oxo-Synthese unter Anlagerung von Synthesegas an Olefine. Shell hat im Hydroformylierungsprozess eine Verfeinerung dieser Methode gefunden, indem die Synthese in einer Stufe bis zum Alkohol durchgeführt werden kann.

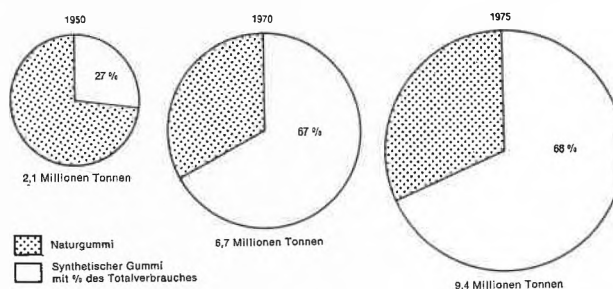
3.3. Künstlicher Kautschuk

Als in den Jahren des Zweiten Weltkrieges die kriegführenden Parteien weitgehend von der Versorgung mit Naturgummi abgeschnitten waren, wurde die Erzeugung von synthetischem Kautschuk mit höchster Priorität aufgenommen. Die Untersuchungen von Professor Staudinger an der ETH und anderen hatten dazu die wissenschaftliche Basis gelegt, und die Arbeiten der früheren IG Farben hatten die technischen Grundlagen geschaffen.

Aber auch nach dem Krieg, als Naturgummi wieder frei erhältlich war, konnte er doch die immer steigende Nachfrage bald nicht mehr allein decken, und heute hat der Kunstkautschuk den Naturgummi anteilmäßig weit überflügelt, wie das nachfolgende Bild zeigt:

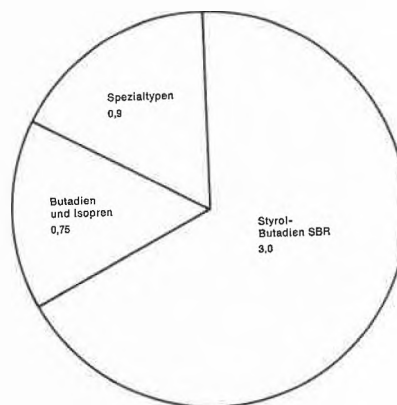
Weltverbrauch an Gummi 1950–1970

(ausgenommen Ostblockstaaten)



Synthesekautschuk

Produktion der Haupttypen im Jahre 1970



Total 4,65 Millionen Tonnen

Beim synthetischen Kautschuk kann man zwei Haupttypen unterscheiden:

- Mehrzwecktypen: welche vor allem als Ersatz für Naturgummi eingesetzt werden, und
- Spezialtypen: welche dem Naturgummi in gewissen Eigenschaften überlegen sind

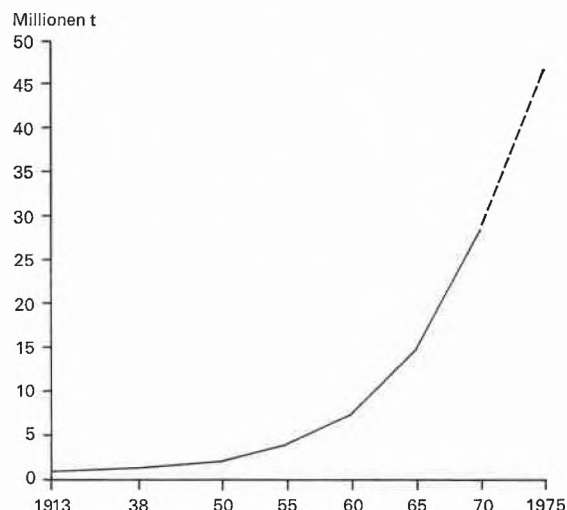
Von den Mehrzwecktypen ist Styrol-Butadien-Kautschuk der bedeutendste, seine Produktion war im Jahr 1968 größer als die gesamte Naturgummiproduktion. Hauptverwendung sowohl für Naturgummi wie Synthesekautschuk ist die Produktion von Autoreifen, wofür etwa 70 % des Gummis gebraucht werden. Für Lastwagen- und Flugzeugreifen zieht man Naturgummi vor, während für Personenwagenreifen vorwiegend Styrol-Butadien-Kautschuk verwendet wird.

Von den Spezialtypen sei Butylgummi erwähnt (z. B. für Schläuche) sowie Neopren-Gummi für Klebstoffe usw. Eine interessante Entwicklung der Shell ist ein thermoplastischer Kautschuk, der nicht vulkanisiert werden muß und wie ein thermoplastischer Kunststoff verarbeitet werden kann.

3.4. Kunststoffe und synthetische Fasern

Dieses Gebiet ist wohl der spektakulärste Zweig der Petrochemie. Aus dem folgenden Diagramm sehen wir, daß sich die Produktion an Kunststoffen innert der letzten dreißig Jahre ungefähr verzwanzigfacht hat.

Die Entwicklung der Kunststoffproduktion in der westlichen Welt



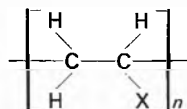
Die meisten Thermoplasten leiten sich in ihrer Grundstruktur von Äthylen ab, wobei durch Polymerisation Ketten mit dem Grundbaustein



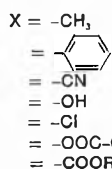
entstehen.

Der einfachste Typ, Polyäthylen, hat dem früher meistverbreiteten Kunststoff PVC den Rang abgelassen und ist heute der mengenmäßig bedeutendste Thermoplast, welcher zur Herstellung von Folien, Haushaltartikeln, Kabeln, Flaschen usw. Verwendung findet.

Durch Ersatz eines Wasserstoffatoms, welches wir mit X bezeichnen wollen, im Elementarbaustein



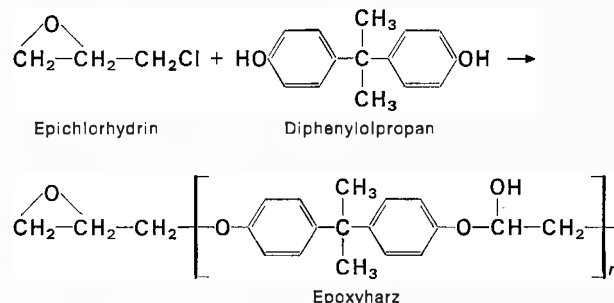
entstehen eine ganze Reihe verwandter, aber in den Eigenschaften spezifischer Thermoplasten:



Polypropylen
 Polystyrol
 Polyacrylnitril
 Polyvinylalkohol
 Polyvinylchlorid PVC
 Polyvinylacetat
 Polyacrylat

Die wichtigsten Vertreter der Duroplasten sind:

- **Phenolformaldehydharze** (das altbekannte Bakelit), entstanden durch mehrstufige Kondensation von Phenol und Formaldehyd zu einer vernetzten Struktur.
- **Polyurethane**, entstanden aus der Addition von Isocyanaten (TDI) und Polyalkoholen, wobei mit zweiwertigem Alkohol Thermoplasten entstehen und mit höherwertigen Alkoholen Duroplasten.
- **Epoxyharze**, deren typische Vertreter Kondensationsprodukte von Epichlorhydrin und Diphenylolpropan sind:

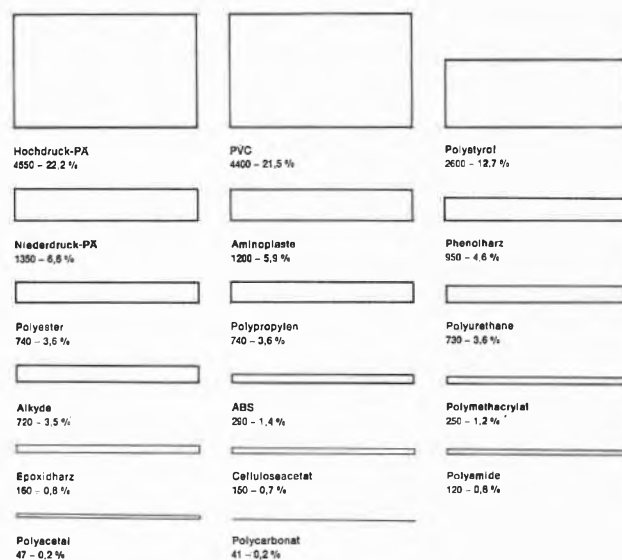


Durch Vernetzung mit Härtern, welche reaktionsfähige Wasserstoffgruppen enthalten, z. B. Diaminen, entsteht ein dreidimensionales Netz, das Harze mit hervorragenden Eigenschaften ergibt.

Das folgende Diagramm zeigt den Anteil der verschiedenen Kunststofftypen an der Gesamtproduktion im Jahre 1968.

Aufteilung der Kunststoffproduktion in der Welt nach Typen

Mengen in 1000 Tonnen / % an der Welt

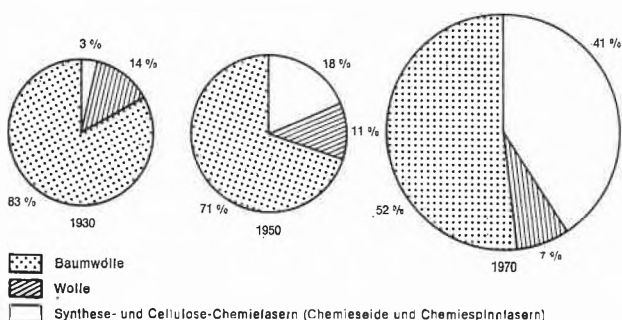
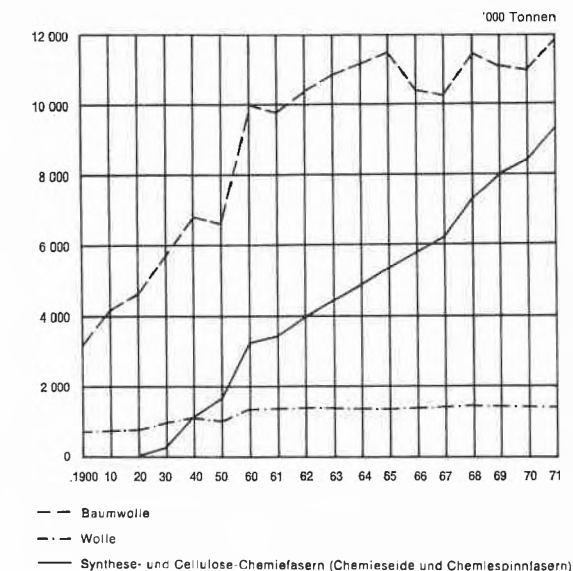


Die wichtigsten Anwendungsgebiete in der Reihenfolge ihrer Bedeutung sind:

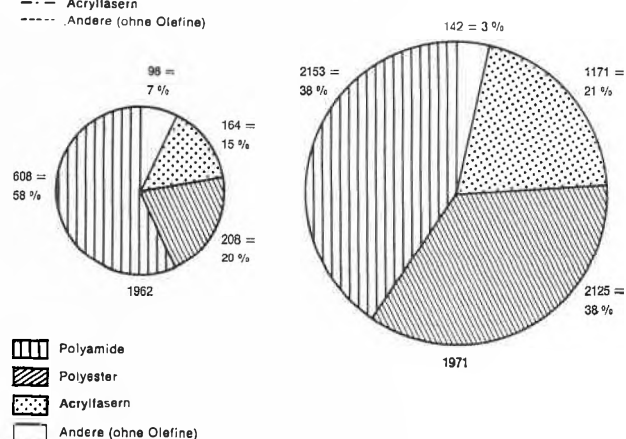
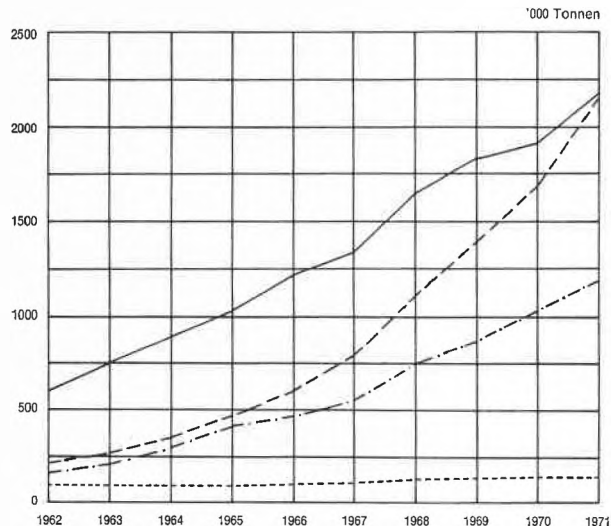
1. Bauindustrie
2. Verpackungsindustrie
3. Elektrotechnik
4. Maschinenbau/Autoindustrie
5. Übrige Anwendungsgebiete

Auch bei den *synthetischen Fasern* hat innert etwa zehn Jahren eine Verhundertfacherung der Produktion stattgefunden.

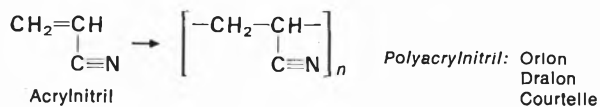
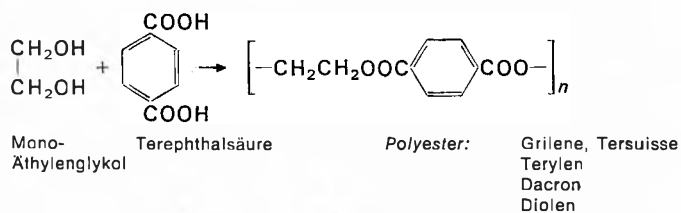
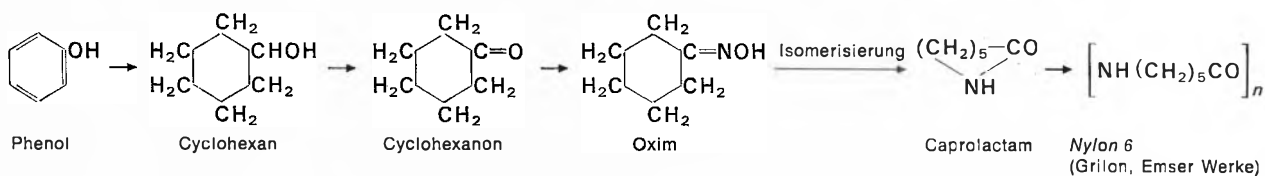
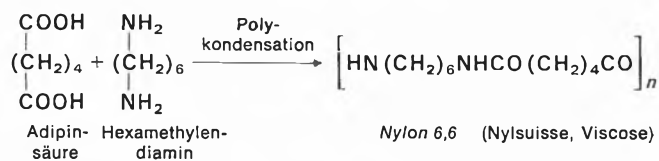
Weltproduktion von Baumwolle, Wolle und Chemiefasern



Weltproduktion von Synthese-Chemiefasern



Wichtige Synthesefasern



Die Produktion der Chemiefasern insgesamt (unter Ein-schluß der regenerierten Cellulose, welche aber als nicht-petrochemischen Ursprungs nicht näher besprochen werden soll), wird innert weniger Jahre diejenige der Naturfasern, Baumwolle und Wolle übertreffen.

An erster Stelle unter den synthetischen Fasern stehen immer noch die verschiedenen Polyamidtypen, vornehmlich Nylon 6 und Nylon 66, an zweiter Stelle und mit größerer Zuwachsrates kommen die Polyesterfasern und an dritter Stelle die Polyacrylfasern. Die Technik des Texturierens, wobei den Fasern durch Kräuselung der Wolle nahekommende Eigenschaften gegeben werden, hat den Aufschwung der Synthesefasern sehr gefördert. Die Tabelle auf Seite 585 zeigt die Ausgangsstoffe und einige bekannte Handelsnamen dieser Synthesefasern.

Daneben gibt es weitere Fasertypen, von denen z. B. Polypropylenfasern eine ziemliche Zukunft haben. Sie eignen sich vor allem für widerstandsfähige Gewebe, z. B. als Ersatz für Jute und für die Teppichfabrikation.

3.5. Chemikalien für die Landwirtschaft

Obwohl hier an letzter Stelle erwähnt, sind die Agrochemikalien doch von großer Bedeutung für die Menschheit, denn auch der engagierte Naturfreund wird zugeben müssen, daß ohne künstliche Düngung und Schädlingskontrolle die Versorgung der Menschheit mit Nahrung nicht mehr zu bewältigen wäre. Mit der rasanten Bevölkerungszunahme wird dieses Problem noch dringlicher werden.

Für die Kunstdünger spielen Ammoniak und dessen Derivate eine wichtige Rolle. Ammoniak wird aus Stickstoff der Luft und Wasserstoff hergestellt. Der Wasserstoff wird heute meist aus dem Methan des Erdgases durch Dampfspaltung hergestellt, und so werden gewaltige Mengen Ammoniak und Harnstoff auf petrochemischem Wege erzeugt.

Der Schwefel aus der Entschwefelung der Erdölprodukte wird zu Schwefelsäure verbrannt und kommt als Ammoniumsulfat in den Düngern.

Die Benzinspaltanlage der LONZA AG

Von A. M. Egger und R. Brändli *

Für das Fabrikationsprogramm der LONZA AG stellen bereits seit etwa fünfzig Jahren Acetylen und Wasserstoff, welche durch Carbidvergasung bzw. Wasserelektrolyse gewonnen wurden, die wichtigsten Rohstoffe dar. Mit der steigenden Nachfrage für organische Produkte wuchs der Bedarf an Acetylen so sehr, daß die Carbidherstellung trotz des höheren Energiepreises auch in den Wintermonaten aufrechterhalten werden mußte. Dadurch blieben die auf elektrischer Energie basierenden Verfahren für die Rohstoffbeschaffung nicht ohne ungünstigen Einfluß auf die Preisentwicklung der LONZA-Produkte. Ende der fünfziger Jahre wurde daher beschlossen, in den Bereich der Petrochemie einzutreten und die thermische Spaltung von Benzin als neue Basis für die Rohstoffherstellung heranzuziehen. Dieser Entschluß wurde noch erleichtert durch das Vorrücken des Äthylens auf Kosten des Acetylens als Schlüsselprodukt der organischen Chemie. Von den bekannten Crack-Verfahren wurde der Montecatini-Prozeß ausgewählt. Dieser zeichnet sich durch die gleichzeitige Herstellung von Acetylen, Äthylen und Wasserstoff bei hoher Ausbeute bezüglich des eingesetzten Benzins, durch den Wegfall von flüssigen Nebenprodukten sowie durch einen ausgeglichenen Wärmehaushalt aus.

Nach einer Bauzeit von etwa zweieinhalb Jahren konnte die Anlage im Herbst 1964 dem Betrieb übergeben werden. Bereits beim Einfahren zeigten sich jedoch prinzipielle Mängel. Erst die im Winter 1965/66 nach LONZA-Ideen durchgeführten technischen Änderungen und Ergänzungen brachten die Anlage zur Produktionsreife.

Das Grundprinzip des Verfahrens

besteht in der Hochtemperaturpyrolyse von Leichtbenzin, wobei als Hauptprodukte Äthylen, Acetylen, Methan, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserstoff sowie in geringen Mengen Teer und verschiedene leicht polymerisierbare Verbindungen entstehen.

Die Benzinspaltanlage kann in die drei funktionell verschiedenen Teile Rohgaserzeugung, Rohgaskompression und Gaszerlegung gegliedert werden. Für die Rohgaserstellung stehen drei voneinander unabhängige Cracker-Einheiten zur Verfügung, von denen jedoch nur zwei gleichzeitig im Betrieb sind. Im folgenden wird die einzige in der Schweiz bestehende Spaltanlage dieser Art, deren Kapazität nach internationalen Maßstäben relativ klein ist, näher beschrieben.

Das Ausgangsprodukt des Prozesses

ist eine hauptsächlich aus Pentan und Hexan zusammengesetzte Leichtbenzinfraction. Der Rohstoff Benzin, das Brenngas und der in einer Lufttrennanlage gewonnene reine Sauerstoff werden in Vorwärmern (1, 2, 3) auf 400 bis

500 °C erhitzt. In der Brennkammer des Crackers (4) vermischt sich das Brenngas, welches bei der Gaszerlegung als Methanfraktion anfällt, mit annähernd stöchiometrischen Mengen Sauerstoff und verbrennt bei Flammentemperaturen bis zu 3000 °C. Der Energieeinsatz pro kg zu spaltendes Leichtbenzin beträgt etwa 3200 kcal. Die Temperatur wird durch Eindüsen von Dampf auf 2000 bis 2300 °C reduziert, um die Konzentration an Radikalen im Flammgas zu verringern. Ein Teil des Dampfes wird längs der metallischen Brennkammerwand geführt, um sie vor Überhitzung zu schützen. Eine zusätzliche Heißwasserzirkulation hält die Wandtemperaturen in zulässigen Grenzen. In das Flammgasdampfgemisch wird das verdampfte Leichtbenzin unter Druck eingedüst. Nach einer Reaktionszeit von 2 bis $3 \cdot 10^{-3}$ s ist die endotherme Spaltreaktion bis zum gewünschten Gleichgewicht fortgeschritten. Dadurch hat sich die Temperatur des Gasgemisches auf etwa 1100 °C gesenkt. Durch Einspritzen von Wasser wird die Temperatur rasch weiter

* A. M. Egger, LONZA AG, Werk Visp, Betriebsgruppenleiter Benzinspaltanlage
R. Brändli, LONZA AG, Verwaltung Basel, Sachbearbeiter Stabsstelle Produktion

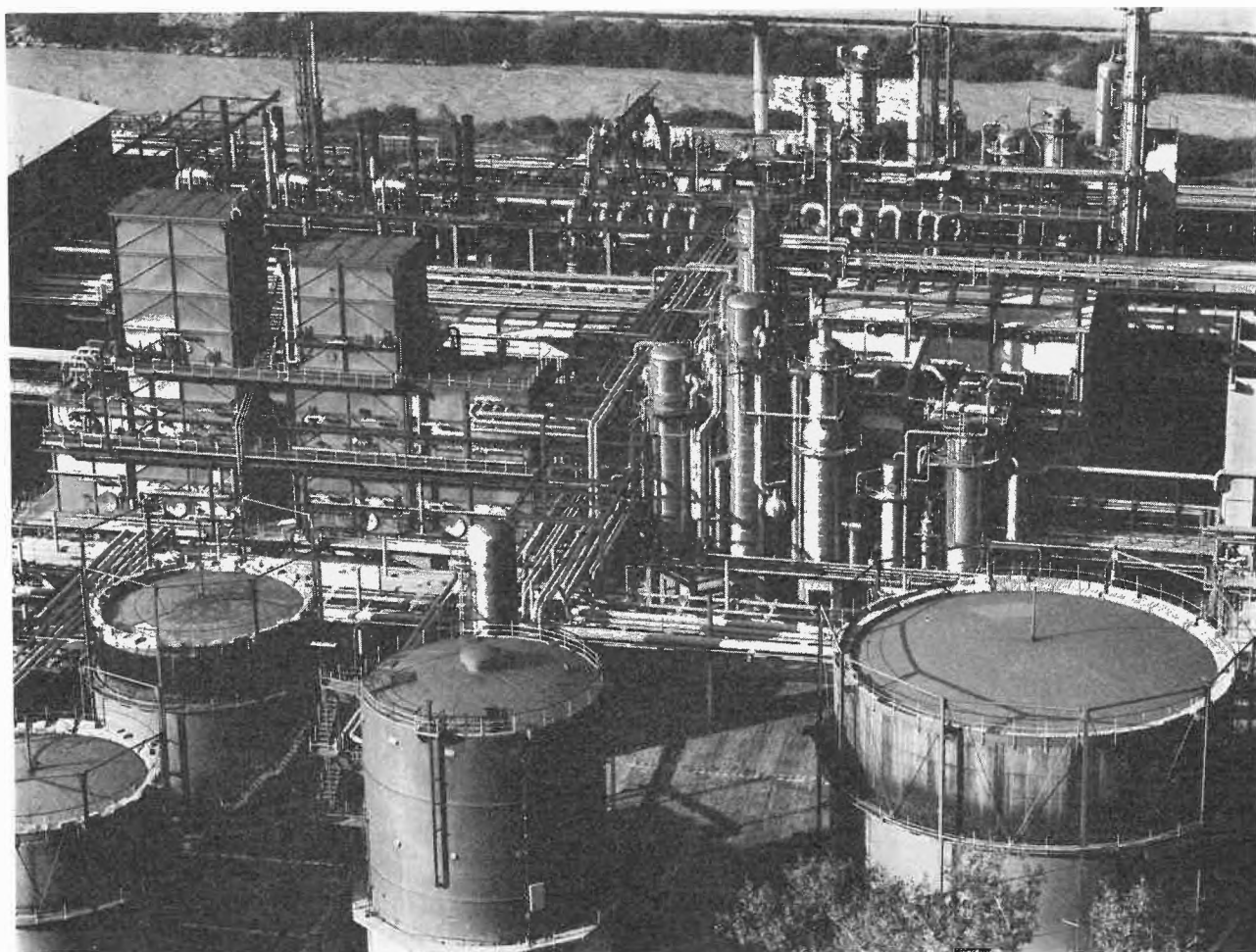


Abb. 1. Teilansicht der LONZA-Benzinspaltanlage

erniedrigt (Quenchung), um das Gleichgewicht einzufrieren bzw. den Zerfall von Acetylen zu Ruß und Wasserstoff zu verhüten. Das Reaktionsgas ist nunmehr mit Wasserdampf gesättigt und verläßt den Cracker mit etwa 125 °C. Das unverdampfte Wasser wird abgeschieden (5) und rezirkuliert. Ein kleiner Teil davon wird abgeschlämmt (6) und aus Gründen des Umweltschutzes von festen und flüssigen

Kohlenwasserstoffen, die der Dampferzeugungsanlage zugeführt werden, befreit.

Das Rohgas,

das neben Wasserdampf zur Hauptsache Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan, Äthylen und Ace-

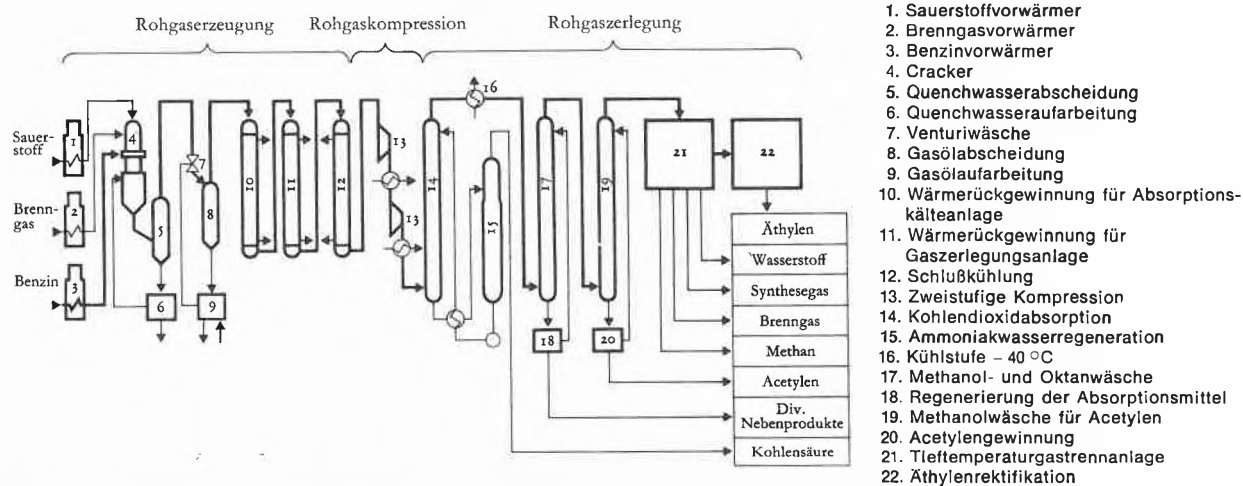


Abb. 2. Prinzipschema der Benzinspaltanlage

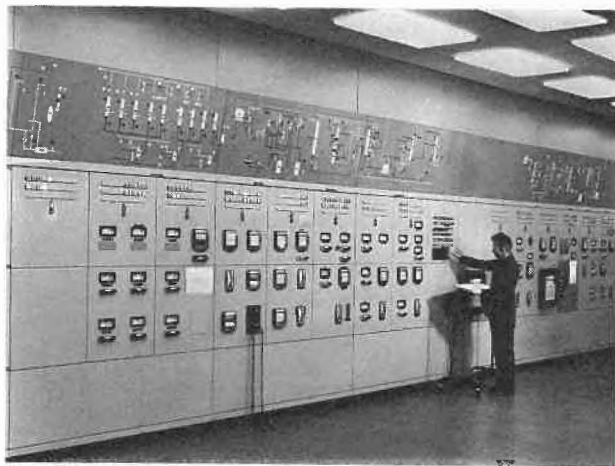


Abb. 3. Ausschnitt aus der Kommandozentrale

tylen enthält, wird in Venturiwäschern (7) mit heißem, versprühtem Gasöl, einer speziellen Erdölfraktion, gewaschen, um teerartige, schwere Kohlenwasserstoffe zu entfernen (8, 9).

Das Rohgas der beiden jeweils in Betrieb stehenden Cracker wird nun vereinigt und der Wärmerückgewinnungsanlage zugeführt. Etwa 40 % der in den Brennern eingesetzten kalorischen Energie kann durch Kondensation des Wasserdampfes bei einem Temperaturniveau zwischen 125 und 90 °C verwertet werden. Sie dient dem Betrieb einer Absorptionskälteanlage (10) mit einer Leistung von $2 \cdot 10^6$ kcal/Std. bei -45 °C sowie der Regenerierung der Absorptionsmittel (11) für Kohlendioxid, Nebenproduktgase und Acetylen der Gastrennanlage. Die Restwärme wird durch indirekte Kühlung mit Wasser (12) abgeführt. Aus Gründen der wirtschaftlichen Wärmerückgewinnung erfolgt die Erzeugung des Rohgases unter einem Druck von 3 atü, obwohl dadurch die Ausbeute des Prozesses etwas leidet.

Das auf etwa 20 °C abgekühlte Rohgas wird in zwei Stufen (13) auf 15 atü komprimiert, da die nachgeschalteten Wasch- und Trennstufen bei erhöhtem Druck wirksamer arbeiten. Eine Beschränkung des Gesamtdruckes ist jedoch durch den Acetylengehalt gegeben, da der Partialdruck des Acetylens einen bestimmten Wert nicht überschreiten darf (Acetylenzerfall).

Die bei der Gaszerlegung anfallenden Strippgase, die Äthylen und Acetylen enthalten (Rückföhrgas), werden separat verdichtet und dann dem Hauptstrom nach der Kohlendioxidabsorption wieder zugeführt.

Die Auftrennung des Rohgases

In die einzelnen Komponenten erfolgt auf den Temperaturniveaus 20 °C, -40 °C und -100 °C bis -210 °C. Das Kohlendioxid wird mit Ammoniakwasser bei 20 °C absorbiert (14). Das kohlendioxidhaltige ammoniakalische Waschwasser wird zuerst durch Strippen mit inerten Gasen von gelöstem Acetylen und Äthylen befreit und durch Erhitzen (Wärmerückgewinnung bei Rohgasherstellung) regeneriert (15). Das vom Rohgas mitgerissene Ammoniak wäscht man in einer Kolonne aus.

Das kohlendioxidfreie Gas wird nun in der mit Ammoniak betriebenen Absorptionskälteanlage (16) auf etwa -40 °C abgekühlt und der Linde-Gastrennanlage zugeführt.

In verschiedenen Waschsäulen (17) werden zuerst mit beschränkten Mengen Methanol die höheren Acetylene, Benzol und ungecrackte Benzinanteile und dann mit Oktan, einem Waschbenzin, die C₃- und C₄-Olefine absorbiert.

Da die Selektivität dieser Waschmittel nicht ausgesprochen gut ist, wird auch ein Teil Acetylen und Äthylen mitabsorbiert. Aus beiden Waschmitteln müssen deshalb vor der Regenerierung die C₂-Anteile durch Strippen mit inerten Gasen zurückgewonnen werden (Rückföhrgas). Die Regenerierung des Methanols (18) erfolgt durch Mischen mit Wasser und Ausblasen der höheren Kohlenwasserstoffe bei erhöhter Temperatur. Nach einer Rektifizierung wird der Alkohol wieder im Waschprozeß verwendet. Die im Waschbenzin gelösten C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffe werden durch Strippen mit Methan bei 80 bis 90 °C (18) entfernt und das so regenerierte Waschmittel dem Prozeß wieder zugeführt. Das Strippgas wird als Brenngas im Cracker eingesetzt.

Im Anschluß an die Methanol- und Oktanwäsche absorbiert man das Acetylen mit einem Teil des Äthylens mittels Methanol bei -40 °C (19). Das gelöste Äthylen wird in einer Kolonne mit Acetylen ausgeblasen (Rückföhrgas). Aus dem Methanolsumpf kann durch Entspannen in einem Flüssigkeitsabscheider und Erhitzen in einer Regeneriersäule reines Acetylen desorbiert werden (20). Das zurückgewonnene reine Methanol wird wieder als Absorptionsmedium eingesetzt.

Das acetylenfreie Gas, welches sich zur Hauptsache aus Äthylen, Methan, Kohlenmonoxid und Wasserstoff zusammensetzt, gelangt nun in die Tieftemperaturtrennanlage (21), die in einer Kältebox untergebracht ist. In verschiedenen Gegenströmern wird das Gas durch die zurückfließenden kalten Fraktionen und flüssigen Stickstoff abgekühlt, wodurch bei Temperaturen von -104 bis -210 °C nacheinander aus dem Hauptstrom Äthylen, Methan sowie Kohlenmonoxid auskondensieren. Das Äthylen wird nach verschiedenen Destillationen und einer Acetonwäsche rein gewonnen (22).

Trotz der weitgehenden Ausnützung der Kälte in Gegenströmern muß auch in dieser Anlage eine relativ große Kältemenge bei tiefem Temperaturniveau für die Deckung der Verluste eingesetzt werden.

Die benötigte Kälte wird durch zwei Stickstoffkreisläufe erzeugt. Der bis auf 200 atü verdichtete Stickstoff wird in Gegenstromwärmeaustauschern abgekühlt, durch Entspannung verflüssigt und als Kältemittel an den benötigten Stellen verdampft.

Das Kohlenmonoxid wird in einer Konversionsanlage mit Wasserdampf an einem Eisen/Chromkatalysator zu Kohlendioxid und Wasserstoff umgesetzt. Nach der Druckwasserabsorption des Kohlendioxids kühlt man das etwa 90 % Wasserstoff enthaltende Gas in der Kältebox ab, wodurch die Verunreinigungen auskondensieren, und führt es dem Wasserstoffhauptstrom nach der Kohlenmonoxidentfernung wieder zu. Dieser trennt sich nach einer Wäsche mit flüssigem Stickstoff wieder in zwei Stränge. Der eine verläßt mit Stickstoff vermischt die Kühlboxe als Synthesegas für die Ammoniakherstellung, der andere nach der Kondensation des Stickstoffs als reiner Wasserstoff.

Die Hauptprodukte

Äthylen, Acetylen, Synthesegas und Wasserstoff werden in der von den Abnehmern im Werk geforderten hohen Reinheit erhalten.

Die Anlage liefert Äthylen und Acetylen etwa im Verhältnis 2:1, wobei pro Tonne dieser C₂-Olefine 1800 bis 2000 Nm³ Wasserstoff anfallen.

Nach den erwähnten Schwierigkeiten zur Zeit der Produktionsaufnahme konnte in den letzten Jahren die Leistungsfähigkeit der Anlage durch verfahrenstechnische Verbesserungen soweit gesteigert werden, daß die ursprünglich zugrunde gelegte Nennleistung heute übertroffen wird.

Die ganze Benzinspaltanlage ist wärmetechnisch gesehen ein geschlossenes System. Mit Ausnahme des eingesetzten Leichtbenzins ist keine zusätzliche Wärmezufuhr notwendig, da die nicht anderweitig verwendbaren Produkte, wie z. B. Methan, sowie alle Abgase, Waschöle, Rückstände und Stripgase entweder als Brenngas, zur Vorwärmung oder Dampferzeugung herangezogen werden. Da alle aus den Sicherheitsventilen austretenden Gase sowie die Abgase in einem Kollektor gefaßt werden, dessen Inhalt der Dampferzeugung oder bei Betriebsstörungen der Fackel zugeführt werden kann, findet keine Emission von schädlichen Gasen statt. Diese Maßnahme ist nicht zuletzt auch aus Gründen des Umweltschutzes bemerkenswert.

Die zentrale Bedeutung der Benzinspaltanlage als Rohstofflieferant für den überwiegenden Teil der organischen und anorganischen LONZA-Produkte veranschaulicht die folgende Graphik.

Die organischen Zwischenprodukte, welche den Abnehmern vor allem zur Herstellung von Pharmazeutika, Farben und Agrochemikalien dienen, stellen die bedeutendsten

Erzeugnisse dar. Die übrigen Folgeprodukte der Spaltanlage werden hauptsächlich in der Kunststoff- und Sprengstoffindustrie sowie in der Landwirtschaft eingesetzt.

Abschließend sei festgestellt, daß die drei Hauptprodukte Äthylen, Acetylen und Wasserstoff der LONZA-Benzinspaltanlage einem großen Teil der Erzeugnisse der schweizerischen chemischen Industrie und den in der Landwirtschaft verwendeten Düngemitteln als Rohstoffe zugrunde liegen.

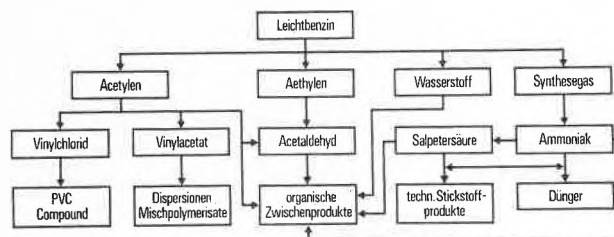


Abb. 4. Produkte-Stammbaum

Eiweiß für die Zukunft

Eine geniale Entdeckung – 12 Jahre Forschung und Entwicklung

Von W. Roth *

Ende der fünfziger Jahre war in den BP-Forschungslaboration von Lavéra bei Marseille ein Forscherteam damit beschäftigt, Erkenntnisse der Mikrobiologie für die Veredlung von Erdölprodukten auszuwerten.

Aus Arbeiten des Bakteriologen Professor J. Senez war ihnen bekannt, daß zahlreiche Arten von Mikroorganismen imstande waren, in einem Nährmedium aus Kohlenwasserstoffen zu leben und sich zu vermehren, und zwar nicht nur im Laboratorium, sondern auch am Boden von Lagertanks und Absetzbecken, in öldurchtränkten Böden, ja sogar unter dem Bitumenbelag von Straßen. Diese Erkenntnisse wurden schon damals angewandt, um in der biologischen Stufe von Abwasserkläranlagen Erdölverbindungen abzubauen.

Die ersten Arbeiten

Die BP-Forscher unter der Leitung von Alfred Champagnat interessierte vor allem die Eigenschaft gewisser Hefepilze, aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoffverbindungen, wie z. B. dem Gasöl, selektiv nur die Paraffine abzubauen; sie erhofften sich davon ein neues Entparaffinierungsverfahren. Bei den entsprechenden Versuchen fielen beträchtliche Mengen Hefe an, die zu vernichten ihnen widerstrebt, denn als vielseitige Biochemiker waren sie sich bewußt, daß dieses Material viel wertvolle Eiweißstoffe und Vitamine enthielt, und sie begannen sich zu fragen, ob man diese Hefemasse, die sich so unerhört rasch vermehrte, nicht für Ernährungszwecke verwenden könnte.

Diese Erkenntnis von ungeheurer Tragweite gab ihrer Arbeit eine ganz neue Richtung. Die Hefezucht mit Paraffinen als Nährmedium rückte ins Zentrum, und die Gasöl-Entparaffinierung wurde zur erwünschten Begleiterscheinung. In erster Linie ging es nun darum, die geeignetesten Hefearten zu finden und die optimalen Wachstumsbedingungen zu ermitteln.

Die ersten publizierten Ergebnisse aus Lavéra erregten weltweit Aufsehen, und die BP beschloß, in den Forschungszentren der BP-Raffinerien von Lavéra und Grangemouth (Schottland) ein groß angelegtes Forschungsprogramm zu starten mit dem Ziel, die Produktion von eiweißreichem Hefekonzentrat durch Fermentation von Paraffinen bis zum großindustriellen Maßstab weiterzuentwickeln.

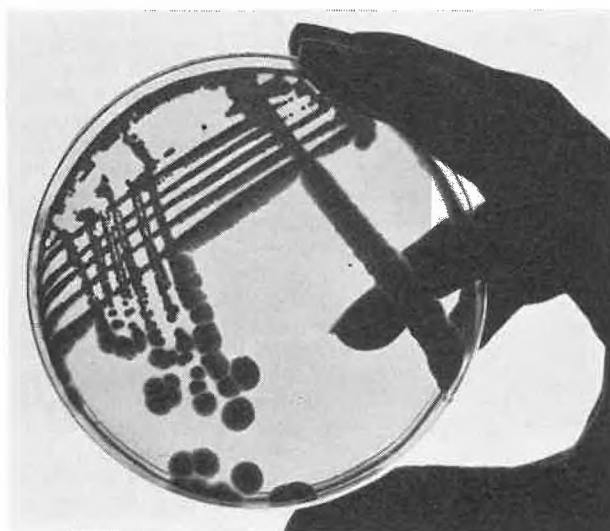


Abb. 1. Laborzucht von Hefezellen. Die heute in den BP-Anlagen von Lavéra und Grangemouth verwendete Hefeart ist das Ergebnis mehrjähriger, ununterbrochener Züchtung auf Kohlenwasserstoffsubstraten, in deren Verlauf verschiedene positive Mutationen und Selektionen eintraten. Sie hat deshalb einen für Hefe außergewöhnlich hohen Proteingehalt von mehr als 67 %

* W. Roth, BP Benzin & Petroleum AG, 8023 Zürich

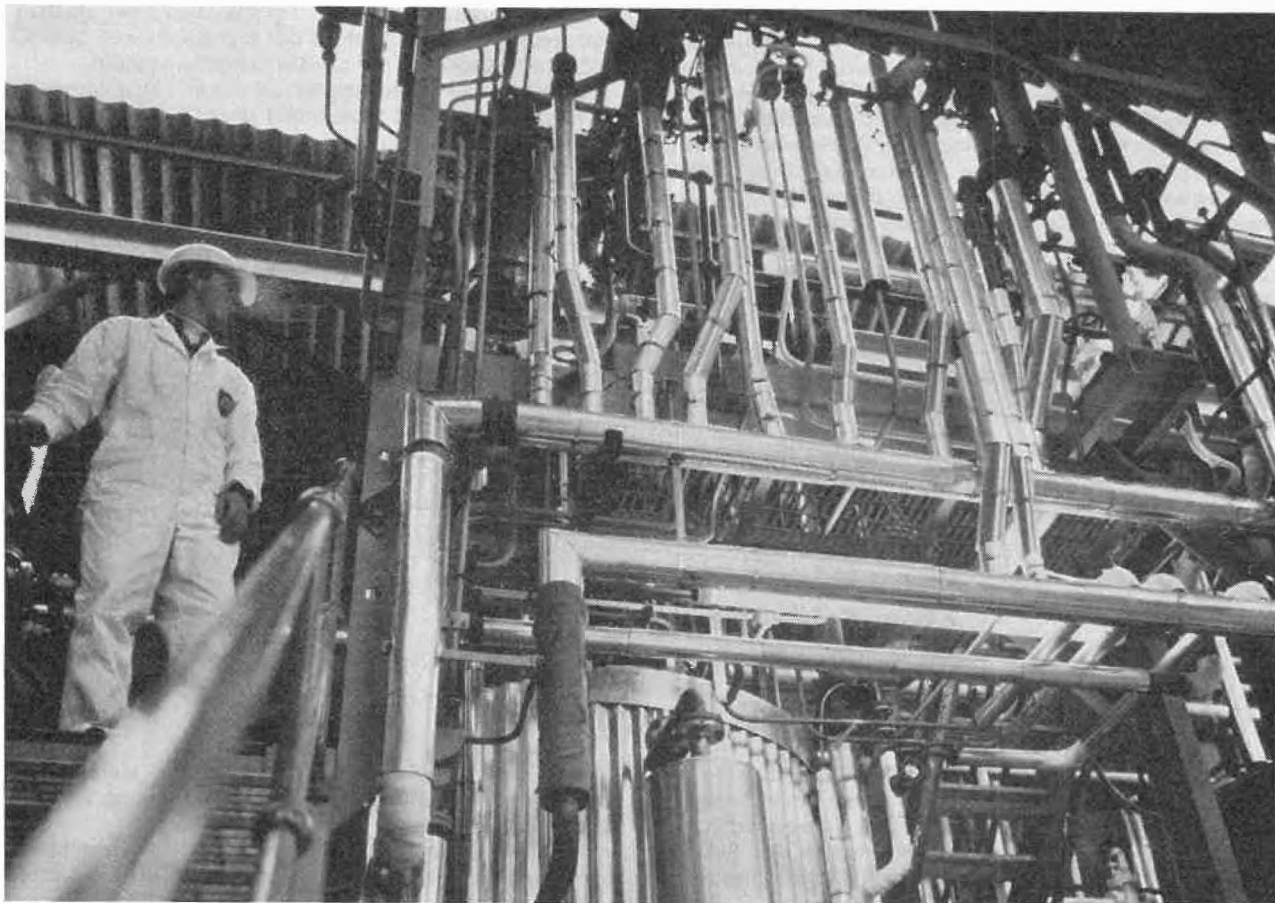


Abb. 2. Teilansicht der BP-Proteinfabrikationsanlage in Grangemouth (Schottland) mit einer Kapazität von 4000 Tonnen pro Jahr. Diese Anlage und eine zweite mit 16 000 bis 20 000 Jahrestonnen in Lavéra bei Marseille stehen bereits in Betrieb, und ein Werk der nächsten Generation (100 000 Tonnen pro Jahr) ist auf Sardinien geplant

Zwei Verfahren

Nach zwölfjähriger Forschungsarbeit stehen heute zwei ausgereifte Verfahren zur Verfügung, die ein hochwertiges Produkt von garantiert gleichbleibender Qualität liefern:

Bei dem in Grangemouth entwickelten Verfahren werden aus den mittleren Erdöldestillaten (mit Siedepunkt zwischen 200 und 400 °C) durch Trennung mit Molekularsieb oder Extraktionskristallisierung durch Harnstoff die Normalparaffine in sehr reiner Form ausgesondert.

Beim eigentlichen Fermentationsvorgang, der kontinuierlich abläuft, sind diese Normalparaffine oder Alkane sehr fein in einer wässrigen Lösung verteilt und dienen so den Hefezellen als Nahrung. Um ideale Wachstumsbedingungen zu schaffen, werden noch Mineralsalze, ein Stickstoffträger, Vitamine und verschiedene wachstumsfördernde Substanzen zugefügt. Das Ganze wird intensiv belüftet, so daß die Hefezellen den nötigen Sauerstoff erhalten und die Flüssigkeit kräftig durchmischt wird. Unter diesen idealen Bedingungen vermehren sich die Hefepilze durch Teilung so rasch, daß bei unbeschränkter Nahrungszufuhr die Nachkommenschaft einer einzigen Zelle in zwei Wochen die Masse unserer Erdkugel erreichen würde!

Diese Fermentation liefert eine cremefarbige Masse. Durch Zentrifugieren und Trocknen erhält man daraus ein goldfarbenes, geruch- und geschmackfreies Pulver, das in Säcke abgefüllt werden kann.

Das zweite, in Lavéra entwickelte Verfahren verläuft im Prinzip gleich, doch werden der Fermentationslösung nicht reine Paraffine, sondern paraffinhaltiges Gasöl beige-

mischt, aus dem die Hefezellen sich die Paraffinverbindungen herausuchen. Das solchermassen qualitativ verbesserte Gasöl wird nachher wieder ausgeschieden und in die Raffinerien zurückgeleitet.

Mit Lösungsmitteln werden vor dem Trocknen die letzten Spuren von Kohlenwasserstoffen aus der Hefemasse entfernt.

Vom Laboratorium zur industriellen Großproduktion

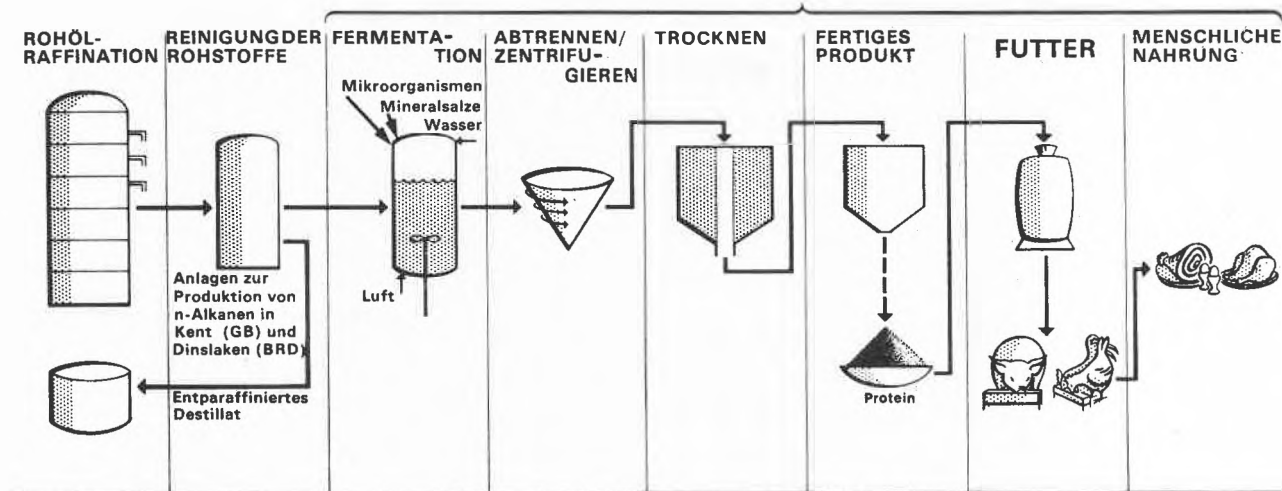
Bei der Entwicklung der Verfahrenstechnik hatten sich die BP-Wissenschaftler von Anfang an Großanlagen mit einer Kapazität von etwa 100 000 Tonnen Proteinhefe pro Jahr zum Ziel gesetzt. Doch die technischen Probleme waren enorm: eine Anlage dieser Größe entwickelt u. a. riesige Mengen Kohlendioxid und etwa gleichviel Wärme wie ein 150-Megawatt-Kraftwerk. Die wasserunlösliche Kohlenwasserstoffnahrung muß auch in den mächtigen Großtanks äußerst fein und gleichmäßig in der wässrigen Lösung verteilt sein, und der große Sauerstoffbedarf der Hefe erfordert eine sehr intensive Belüftung. Schon geringe Schwankungen in der Mineralsalzbeigabe führen zu einem unbrauchbaren Produkt.

Es zeigte sich, daß der Schritt von den Pilotanlagen im Labormaßstab zu so riesigen Werken zu groß war, und die BP beschloß, zuerst Übergangsanlagen mittlerer Größe zu erproben. Zwei solche Anlagen sind bereits im Betrieb; diejenige in Grangemouth (Schottland) arbeitet nach dem Normalparaffinverfahren und liefert 4000 Tonnen pro Jahr, das Werk in Lavéra erzeugt nach dem Gasölverfahren

HERSTELLUNG VON TOPRINA-EIWEISSKONZENTRAT IN GRANGEMOUTH

Durch Fermentierung von gesättigten Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe (n-Alkanen)

PROTEIN-FABRIKATIONSANLAGEN



16 000 bis 20 000 Tonnen jährlich. Diese Anlagen werden die Erfahrungsgrundlagen liefern für die industrielle Großproduktion. Auf Sardinien ist bereits eine Anlage von 100 000 Jahrestonnen geplant; erbauen und betreiben wird sie die Italproteine S.A., eine Gemeinschaftsgründung der BP und der italienischen Staatsgesellschaft ANIC. Eine japanische Firma hat ebenfalls den Bau einer Fabrik mit 100 000 Jahrestonnen angekündigt, die mit einer dem BP-Verfahren benachbarten Methode arbeiten wird.

Die BP hat bereits 1960 das erste Patent eingereicht. Eine Lizenz für das BP-Verfahren wurde nach Japan vergeben, und über weitere Lizenzverträge wird noch verhandelt. Unterdessen haben auch andere Unternehmen die Forschungsarbeit auf diesem Gebiet aufgenommen, doch hat die BP einen Vorsprung von etwa drei Jahren.

Umfassende und mehrjährige Prüfungen

Die Produktion aller erwähnten Anlagen wird einstweilen ausschließlich als Eiweißzusatz für Tierfutter verkauft werden, denn vorläufig garantiert nur dieser Verwendungszweck einen ausreichenden und wachstumsfähigen Markt, um den Bau von Fabriken zu rechtfertigen, die groß genug sind, um zu einem wettbewerbsfähigen Selbstkostenpreis produzieren zu können.

Die BP beauftragte unabhängige holländische Institute mit großangelegten Tierversuchen, die den Richtlinien der FAO (Food and Agricultural Organisation) und der WHO (World Health Organisation) entsprechen mußten. Das Zentralinstitut für Ernährungs- und Nahrungsmittelforschung in Zeist prüfte über sechs Jahre hinweg die biologische Verträglichkeit, wobei der 60prozentige Sojamehl-Anteil im Futter der Versuchstiere bis zu zwei Dritteln durch die neue, auf Paraffinbasis gezüchtete Hefe ersetzt wurde. An weit über 30 000 Tieren (Ratten, Mäusen, Wachteln, Hühnern und Fischen) – teils in mehreren aufeinanderfolgenden Generationen – konnte einwandfrei erwiesen werden, daß die neue Hefe organisch voll verträglich ist. Es konnten keine schädlichen Auswirkungen auf die Versuchstiere und die während der Versuche geborenen Jungen festgestellt werden, vor allem bildeten sich keine Tumoren. Weil Kohlenwasserstoffe als Ausgangsmaterial gedient hatten, waren

Spezialuntersuchungen besonders wichtig, die zeigten, daß das neue Produkt nicht krebserregend ist.

Das landwirtschaftliche Forschungsinstitut für biochemische Produkte in Wageningen erprobte gleichzeitig die neue Proteinhefe als Futterzusatz in der Tierzucht. Für die Mastversuche wurden Hühner und Schweine gewählt, weil sie das Futter bedeutend schneller in Fleisch umsetzen als Rindvieh; allerdings werden in England und Deutschland auch Versuche mit Kälbern gemacht. Es zeigte sich, daß die Tiere, die eine Mischung von konventionellem Eiweiß und dem neuen Hefepulver erhielten, mindestens ebenso gut gediehen wie die Kontrollgruppen, deren Futter nur herkömmliche Eiweißträger wie Soja- oder Fischmehl enthielt. Natürlich ist ein Futtermittelzusatz um so wertvoller, je vielseitiger er verwendet werden kann. Die Versuche wurden deshalb auch auf die speziellen Fütterungsarten ausgedehnt, wie sie in der modernen Landwirtschaft, z. B. für die Aufzucht junger Tiere, für besonders starken Fleisch- und Fettansatz oder für Brut- und Leghennen, üblich sind. Führende Futtermittelfabrikanten in Großbritannien und Frankreich erhielten während der letzten drei Jahre Gelegenheit, den neuen Proteinzusatz unter ihren eigenen Bedingungen zu prüfen; sie konnten die Ergebnisse der BP nur bestätigen.

Für den Betrieb der Produktionsanlagen und für Absatz und Verteilung des neuen Hefefutterzusatzes ist die 1970 gegründete BP Proteins Ltd., London (eine Tochtergesellschaft der British Petroleum Company), zuständig. Unter dem Markennamen Toprina wird das Produkt in Großbritannien bereits verkauft und verfüttert. Auch die französische Regierung hat die Genehmigung für seine Verwendung erteilt. In der Schweiz ist es von den zuständigen Stellen des Volkswirtschaftsdepartements als Futtermittel zugelassen und den bisher verwendeten Hefeprodukten gleichgestellt. Für den Verkauf steht es allerdings noch nicht in genügenden Mengen zur Verfügung.

Das Produkt: die altbekannte Hefe, aber von hoher Qualität

Die von der BP entwickelten Verfahren liefern eine goldfarbene naturreine Hefe von stets gleicher, hoher Qualität. Es handelt sich also nicht um ein synthetisches Produkt;

es wird durch lebende Organismen in einem Fermentationsprozeß hergestellt und ist deshalb ebenso natürlich wie die Hefe, mit der Brot gebacken oder Bier gebraut wird.

Die Hefe, die in Lavéra aus dem Gasölverfahren anfällt, hat einen Proteingehalt von 67 bis 70 %, und der Gehalt an Lipiden beträgt 1,5 bis 2 %. Bei der Verwendung von reinen Normalparaffinen ist der Proteingehalt mit 63 bis 65 % etwas geringer und der Lipidgehalt mit 7 bis 9 % bedeutend höher. Dieser für Hefe außergewöhnlich hohe Proteingehalt ist das Ergebnis mehrjähriger, ununterbrochener Züchtung auf Kohlenwasserstoffsubstraten, in deren Verlauf verschiedene positive Mutationen und Selektionen eintraten. Das Produkt ist ein goldfarbenes, geschmack- und geruchloses Pulver. Seine Lipide werden nicht ranzig, und die Haltbarkeit des Produkts ist, wie Lagerungsversuche gezeigt haben, hervorragend, vorausgesetzt, daß es vor zu großer Feuchtigkeit geschützt wird.

Tabelle 1

Gehalt an lebenswichtigen Aminosäuren	Gramm pro 16 g Stickstoff		
	BP-Proteinkonzentrat	Fischmehl	Sojabohnenmehl
Isoleucin	5,3	4,6	5,4
Leucin	7,8	7,3	7,7
Phenylalanin	4,8	4,0	5,1
Tyrosin	4,0	2,9	2,7
Threonin	5,4	4,2	4,0
Tryptophan	1,3	1,2	1,5
Valin	5,8	5,2	5,0
Arginin	5,0	5,0	7,7
Histidin	2,1	2,3	2,4
Lysin	7,8	7,0	6,5
Cystin	0,9	1,0	1,4
Methionin	1,6	2,6	1,4
Cystin und Methionin	2,5	3,6	2,8

Tabelle 1 zeigt den Gehalt der Hefe aus dem Gasölverfahren an lebenswichtigen Aminosäuren, ausgedrückt in Prozenten des gesamten Proteingehaltes. Zum Vergleich wurden die betreffenden Werte für Fischmehl und Sojabohnenmehl beigelegt. Daraus ist ersichtlich, daß die Werte der BP-Hefe ziemlich ähnlich sind wie beim Fischmehl. Sie hat einen hohen Gehalt an Lysin, nämlich 7,8 % der Rohproteine, ferner einen recht beträchtlichen Anteil Tryptophan von 1,3 %, nur der Methionin-Gehalt ist niedriger. Das

ist aber typisch für eine Hefe. Dieser Nachteil läßt sich jedoch leicht beheben, indem man etwa 0,3 % synthetisches Methionin zugibt, das billig und ausreichend zur Verfügung steht. Dadurch erhält die BP-Proteinhefe denselben biologischen Wert wie Eiereiweiß, Milch oder Fisch. Die Verdaulichkeit *in vivo* beträgt mehr als 84 %.

Aufgrund ihrer Zusammensetzung kann die BP-Hefe den Nahrungsmitteln, denen sie beigemischt wird, gleichzeitig die lebenswichtigen Eiweißarten und die Wachstumsvitamine liefern. Ihr hoher Gehalt an Riboflavin (Vitamin B₂) und an Pantothenäure macht sie unter diesem Gesichtspunkt besonders wertvoll (s. Tabelle 2).

Die Hälfte der Menschheit leidet unter dem Mangel an tierischen Eiweißen

Heute kommen in jeder Minute 130 Menschen zur Welt; bis zum Jahre 2000 wird sich die gegenwärtige Weltbevölkerung mehr als verdoppelt haben. Von diesen 6,5 Milliarden oder mehr werden rund vier Fünftel in Gebieten leben, die wir heute als Entwicklungsländer bezeichnen. Mehr als die Hälfte der Menschheit ist bereits heute ungenügend oder sehr einseitig ernährt: rund zwei Milliarden Menschen leben fast ausschließlich von Getreide und Knollenfrüchten, die wohl Kalorien liefern, denen aber lebenswichtige Aminosäuren fehlen; diese sind nur in den tierischen Eiweißen, also in Fleisch, Fisch, Milch, Eiern usw., in genügenden Mengen vorhanden.

Mit der wachsenden Bevölkerung der armen Länder steigt auch ihr Proteindefizit. Kwashiorkor, die Eiweißmangelkrankheit, greift unter den Kindern dieser Völker immer mehr um sich. Die einseitige Ernährung führt auch zu anderen Mangelerscheinungen. Die Menschen werden krankheitsanfällig, apathisch und können kaum mehr richtig arbeiten. Weil auch die geeigneten Produktionsmittel fehlen, nimmt die Produktivität in diesen Ländern immer weiter ab. Das bedeutet aber noch größere Armut und noch schlechtere Ernährung – ein Teufelskreis, den diese Völker aus eigenen Kräften nicht mehr durchbrechen können. Tabelle 3 zeigt, daß im Jahre 2000 für eine ausreichende Ernährung der Menschheit rund 18 Millionen Tonnen tierisches Eiweiß fehlen wird.

Mit den klassischen Methoden der Proteinherstellung wird es nicht möglich sein, diese Lücke auszufüllen. Wohl lassen sich die landwirtschaftlichen Erträge verbessern, indem man leistungsfähigere Pflanzenarten und Tierrassen verwendet, die Felder bewässert und düngt, die Schädlinge

Tabelle 2: Wasserlösliche Vitamine

Bezeichnung	Thiamin B ₁	Riboflavin B ₂	Nicotinsäure PP	Pantothen- säure	Pyridoxin B ₆	Cobalamin B ₁₂
Funktion	Kohlenhydrat- stoffwechsel	Oxydierende Dehydrierung	Wasserstoff- austausch	Acetylierungs- synthese von Fettsäuren	Transaminierung	Purinsynthese
Tagesbedarf pro Person	2 mg	3 mg	15 mg	3 mg	2 mg	0,01 mg
Mangelwirkung	Beriberi, Neuritis	Wachstums- stillstand	Pellagra	Wachstums- stillstand	Dermatitis	Perniziöse Anämie
Lebensmittel						
Rindfleisch	1–3	2	40–100	7–21	1–4	–
Rinderleber	5–10	16	75–275	30–60	5	8
Milch	0,3–0,7	1–3	1–5	1–4	1–3	–
Getreide	0,5–7	1,0–1,5	10–30	5–20	3–6	–
Ölkuchen	7–14	3–10	10–250	12–50	–	–
Trockenhefe *	2–20	30–60	200–500	30–200	40–50	–
BP-Protein *						
Vitaminkonzentrat	3–16	75	180–200	150–192	23	0,11

Die Vitaminmengen sind in mg/kg angegeben.

* Je nach Bedingungen für das Trocknen des Endproduktes.

Tabelle 3: Geschätztes Defizit der für die menschliche Ernährung benötigten tierischen Proteine in den Jahren 1980 und 2000 (in Millionen Tonnen)

	Produktion	Bedarf	Defizit
1980	37	42,5	5,5
2000	47	65	18

bekämpft und die Arbeit mechanisiert. Doch bis die Landwirtschaft in den Entwicklungsländern wirksam modernisiert werden kann, sind oft sehr große politische, wirtschaftliche und psychologische Hindernisse zu überwinden, so daß dieser Prozeß nur sehr langsam vor sich gehen kann und seine Ergebnisse immer wieder in Frage gestellt werden.

Die Ergebnisse des Fischfangs in den Weltmeeren sind in den letzten Jahren mit rund 50 Millionen Tonnen ungefähr gleich geblieben und decken nur 3 % des Weltweißbedarfs.

Den entscheidenden Beitrag erhoffen sich die Fachleute deshalb von neuen, unkonventionellen Proteinquellen, und zwar konzentrieren sich heute die Forschungsbemühungen vor allem auf die Zucht von Meeresalgen und Mikroorganismen.

Hefe aus der Paraffinfermentation berechtigt zur Hoffnung

Mit der Fermentation von Normalparaffinen hat die BP nun eine Möglichkeit zur industriellen Nahrungsmittelproduktion geschaffen, die einen wesentlichen Beitrag zur Lösung der Ernährungsfrage leisten kann.

Die Biosynthese, die das wertvolle Eiweißkonzentrat liefert, läuft Tag und Nacht weiter, völlig unabhängig von Klima und Wetter, Bodenbeschaffenheit und menschlicher Arbeitskraft. Es handelt sich zwar um eine Hefe, ein Naturprodukt aus dem Pflanzenreich, das aber unter genau kontrollierbaren industriellen Bedingungen kultiviert werden kann und deshalb um ein Vielfaches fruchtbarer und ergiebiger ist als jede Form der Landwirtschaft. Rohmaterial ist mehr als genug vorhanden: Mit der heutigen jährlichen Weltproduktion an Rohöl von 2,3 Milliarden Tonnen könnten mehr als 20 Millionen Tonnen Rohprotein hergestellt werden, wobei nicht mehr als 40 bis 50 Millionen Tonnen Paraffine, also nur 2 bis 2,5 % der gesamten Rohölmenge, verbraucht würde.

Die segensreichen Möglichkeiten dieses Proteinkonzentrates lassen sich aber nur ausschöpfen, wenn sein Preis für die sozialen Gruppen, die es benötigen, annehmbar ist.

Die Kostensenkung war daher das Hauptziel der Forschungsarbeiten in Lavéra, die sonst eine vom menschlichen Standpunkt gesehen sterile Anstrengung dargestellt hätten. Für den Anfang bot aber nur der Tierfuttermarkt genügend große Absatzmöglichkeiten, um eine kostengünstige industrielle Großproduktion zu ermöglichen.

Da jedoch die angewandten Versuchsmethoden mit denen identisch waren, die gewöhnlich bei der Qualitätskontrolle der für den Menschen bestimmten Nahrungsmittel angewandt werden, besteht kein Grund zur Annahme, daß die BP-Proteine für den Menschen nicht geeignet wären. Nachdem nun die ersten beiden Fabriken in Betrieb sind, werden sich sehr wahrscheinlich auch die Produzenten von proteinreichen Nahrungsmitteln für das Protein-Vitamin-Konzentrat zu interessieren beginnen. Es ist jederzeit reichlich verfügbar und stabil in Qualität und Preis. Das ist Anreiz genug, um seine Verwendung in Nahrungsmitteln wie Mehlen, Teigwaren, Biskuits, Fleisch- und Fischsaucen usw. zu prüfen. Daraus dürfte zwangsläufig eine kommerzielle Nutzung für die menschliche Ernährung folgen, während gleichzeitig die Verwendung dieser Produkte in der tierischen Ernährung einen zusätzlichen Beweis ihrer vollkommenen Ungiftigkeit und ihrer positiven Eigenschaften erbringen wird.

Der neutrale Geschmack des Proteinkonzentrates ist ein positives Element, denn er erlaubt, das Produkt den herkömmlichen Nahrungsmitteln beizufügen, ohne sie geschmacklich zu verändern.

Verschiedene Laboratorien befassen sich bereits mit der Hydrolyse und der Autolyse der auf Paraffin gezüchteten Hefe, mit dem Ziel, lösliche und geschmacklich reizvolle Proteinverbindungen herzustellen. Auch als Rohstoff zur Herstellung reiner Proteine und Aminosäuren bietet die Hefe interessante Möglichkeiten.

Zweifellos werden in Zukunft noch weitere Verfahren auf Basis der Fermentation von Kohlenwasserstoffen entwickelt. Um diese Möglichkeiten nutzbar zu machen, wurde 1965 in Epervan bei Paris unter dem Namen Société Internationale de Recherches BP ein Institut für Grundlagenforschung eingerichtet, das bereits Alternativen zu den beiden beschriebenen Produktionsarten entwickelt hat, die noch in diesem Jahrzehnt Früchte tragen werden.

Eines steht jedenfalls fest: Mit der Zucht von eiweißreichen Hefekulturen auf Erdölparaffinen hat ein neues Zeitalter begonnen. So wie einst der Schritt vom Jäger und Sammler zu Ackerbauer und Viehzüchter die Welt von Grund auf veränderte, wird auch die industrielle Nahrungsmittelproduktion tiefgreifende Umwälzungen bringen. Die industrielle Eiweißproduktion allein wird das Ernährungsproblem der Menschheit nicht lösen, sie gibt aber doch zu großen Hoffnungen Anlaß.

Grenzflächenaktive Stoffe

Vom 11. bis 15. September 1972 fand in Zürich der VI. Internationale Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe statt. Der vorliegende Abriß diente zur Orientierung über die Stoffgruppe der Tenside.

Die offizielle, auch von der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) unterstützte Definition für grenzflächenaktive Verbindungen lautet:

«Chemische Verbindung, die in einer Flüssigkeit gelöst oder dispergiert, an einer Grenzfläche bevorzugt adsorbiert wird; dadurch wird eine Anzahl von praktisch bedeutsamen physikalisch-chemischen oder chemischen Eigenschaften bedingt.

Die Molekel dieser Verbindung besitzt wenigstens eine Gruppe, die eine Affinität zu Oberflächen mit einer ausgesprochenen Polarität bewirkt – wodurch im allgemeinen die Löslichkeit in Wasser bedingt wird –, sowie einen Rest, der wenig Affinität zu Wasser besitzt.»

Mit anderen Worten: es handelt sich hier um solche Stoffe, die sich in einem Lösungsmittel derart verteilen, daß deren Konzentration an den Grenzflächen größer ist

als im Innern des Lösungsmittels, wodurch eine der grundlegenden Eigenschaften solcher Produkte manifest wird: die Herabsetzung der Oberflächenspannung des Lösungsmittels.

Der Oberflächenspannung entspricht die Arbeit, die zur Bildung von 1 cm² Oberfläche gegenüber dem angrenzenden Medium aufzuwenden ist. Im Fall von Wasser gegenüber Luft als umgebendes Medium beträgt diese Spannung z. B.

$$\sigma = 73 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ oder } 73 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Durch den Zusatz von oberflächen- oder grenzflächenaktiven Substanzen verringert man die Oberflächenspannung, also die zur Vergrößerung der Oberfläche notwendige Arbeit.

Schaum z. B. ist das typische Bild einer vergrößerten Oberfläche. Durch Zusatz von ausgesprochen grenzflächenaktiven Stoffen genügt schon die Zufuhr geringer Energien (wie z. B. Schütteln [Seifenlösung] oder das Austreten von Kohlendioxidgas aus Bier), um die Oberfläche zu vergrößern und in Form von Schaum sichtbar werden zu lassen.

Die grenzflächenaktiven Substanzen

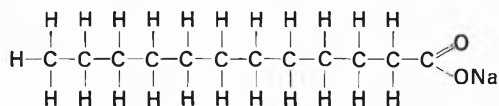
Leider sind die Bezeichnungen für grenzflächenaktive Stoffe nicht einheitlich. In der Literatur finden wir eine Anzahl synonyme Ausdrücke, wie z. B. oberflächenaktive Stoffe, kapillaraktive Stoffe, usw.

Der in den USA gebräuchliche Ausdruck «surface active agents» oder «surfactants» wird meist nicht, wie aus der freien Übersetzung angenommen werden könnte, identisch mit grenzflächenaktiven Körpern gesetzt, sondern er beinhaltet nur die synthetischen oberflächenaktiven Körper, schließt damit also den ältesten und bestbekannten Stoff dieser Gruppe, die Seife, aus.

Eine international anerkannte Bezeichnung für die speziellen synthetisch hergestellten grenzflächenaktiven Stoffe – unter Ausschluß der Seife – gibt es heute leider noch nicht. Vorgeschlagen und bereits schon vielfach gebraucht, ist die Bezeichnung «Tenside», und es ist zu hoffen, daß man sich in absehbarer Zeit weltweit finden wird, auch hier die notwendige Klarheit zu schaffen.

Wie eben erwähnt, ist Seife das wohl bekannteste grenzflächenaktive Produkt.

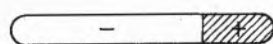
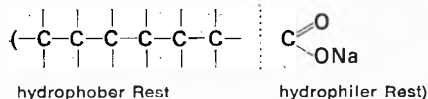
Erinnern wir an die Molekularstruktur der Seife:



(die Länge der $-\text{C}-$ -Kette kann je nach gewünschter Qualität variieren).

Synthetische grenzflächenaktive Substanzen zeigen in ihrem Grundaufbau dasselbe Bild wie die Seife:

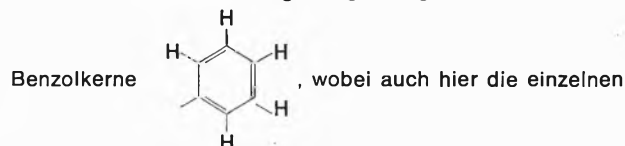
- sie basieren auf einem wasserabstoßenden = hydrophoben Rest
- und einem wasserlöslichen = hydrophilen Rest



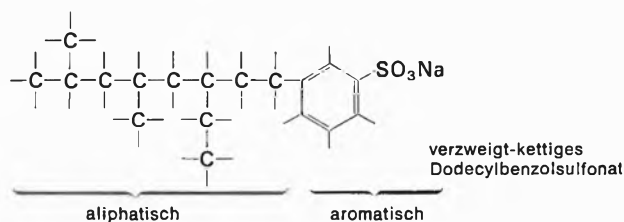
Der wasserabstoßende Rest von Tensiden kann sehr vielseitig aufgebaut sein.

Aliphatisch z. B., wenn kettenförmige Kohlenwasserstoffreste in gesättigter oder ungesättigter Form (d. h. mit nur einer einfachen Bindung zwischen den C-C-Molekülen oder aber mit Doppelbindungen C=C) vorliegen. Dabei können die am Kohlenstoff sitzenden H-Atome durch andere Gruppierungen zusätzlich ausgetauscht werden.

Aromatisch, wenn er ringförmige Teilmoleküle enthält, z. B.



Als Beispiel dienen die Waschrohstoffe, die in den letzten Jahren so viel von sich reden machten, die harten oder abbaubaren Alkylarylsulfonate.



Die heute verwendeten, sogenannten weichen Detergentien unterscheiden sich vom oben geschilderten Produkt durch den aliphatischen Rest, der nun ohne Verzweigungen gradkettig (wie bei der Seife) den Abbaukeimen keine Hindernisse mehr in den Weg setzt.

Die wasserlöslich machenden Gruppen lassen sich in groben Zügen in drei verschiedene Klassen einteilen, die

- salzbildenden sauren Gruppen,
- salzbildenden basischen Gruppen,
- nicht salzbildenden Gruppen.

Die Verschiedenheit der wasserlöslich machenden hydrophilen Gruppen enthält das für die Unterteilung der grenzflächenaktiven Substanzen maßgebende Kriterium.

So unterscheidet man zwischen ionogenen grenzflächenaktiven Substanzen und solchen von nichtionogener Art.

Ionogene Produkte sind solche, deren hydrophile Reste beim Lösen im Wasser Ionen bilden. Bei sauren hydrophilen Resten bildet das grenzflächenaktive Material das Anion – man spricht von

anionaktiven Körpern.

Bei basischen hydrophilen Resten bildet das grenzflächenaktive Molekül dagegen das Kation – so daß man von

kationaktiven Körpern

spricht.

Hat ein Molekül sowohl Säure- wie basische Reste, so kann es im Wasser, je nach den gegebenen Bedingungen, entweder anionaktiv oder kationaktiv reagieren; man nennt solche Körper

amphoter.

Von **nichtionogenen** Produkten spricht man dann, wenn Substanzen in wässriger Lösung keine Ionen bilden. Einige Beispiele mögen dies erläutern:

Produkt	Grenzflächenaktiver Rest	Gegen-Ion	Ionogenität
Seife	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}^{(-)}$	$\text{Na}^{(+)}$	anionisch
Quaternäres Ammoniumsalz (Cetyltrimethylammoniumbromid)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^{(+)}(\text{CH}_3)_3$	$\text{Br}^{(-)}$	kationisch
Betain	$\text{R}-\text{CH}-\text{COO}^{(-)}$ $(\text{CH}_3)_3\text{N}^{(+)}$	—	amphoter
Nonylphenolpolyglykoläther	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{H}$	—	nichtionogen

Es soll hier eine Zusammenfassung der wichtigsten Einsatzgebiete gegeben werden. Auch unvollständig vermag sie einen Einblick zu geben, warum weltweit in den verschiedensten Laboratorien an Problemen gearbeitet wird, die grenzflächenaktive Körper zum Gegenstand haben.

Beim Eintragen in Wasser orientieren sich grenzflächenaktive Substanzen so, daß der *hydrophile* Rest nach der Innenseite des Wassers, der *hydrophobe* Anteil dagegen nach außen gerichtet ist.

Diese Orientierung wurde als die grundlegende Voraussetzung für

die Emulgierfähigkeit	d. h. die Feinverteilung von zwei ineinander nicht löslichen Flüssigkeiten erkannt (z. B. Mayonnaise),
die Dispergierfähigkeit	d. h. die Feinverteilung von festen Stoffen in flüssigen Medien,
die Solubilisierung	d. h. Aufnahme von gewissen Mengen anderer Stoffe unter Vortäuschung eines Lösungsvorganges (Beispiel: Auflösung von Benzol in Wasser durch Seife),
das Waschvermögen	hier Erklärungen zu geben, schiene Wasser in den See getragen, und trotzdem: all die interne Forschung der letzten Jahrzehnte hat uns den Schlüssel noch nicht finden lassen, um die komplexen physikalisch-chemischen Vorgänge eindeutig klären zu können; das Waschen schließt eine Reihe von Vorgängen ein, die sich gegenseitig beeinflussen und nur in ihrer Ganzheit erfaßbar sind, eben im Wascheffekt,
das Netzvermögen das Schaumvermögen	das Wort ist ohne Definition verständlich,

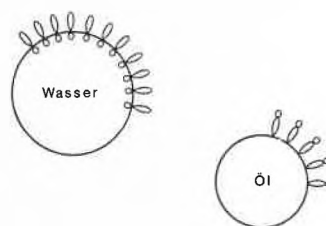
das Egalisiervermögen

das Aviviervermögen

darunter versteht man die Eigenheit, die gleichmäßige Anfärbung von Textilien zu fördern, d. h. die Eigenschaft, faserige Oberflächen hinsichtlich Glätte, Weichheit und Griff zu verändern (z. B. Weichgriffmittel nach dem Waschen),

um nur einige wenige zu nennen.

Bildlich kann man sich diesen Vorgang wie folgt vorstellen:



Einige der wichtigeren Einsatzgebiete grenzflächenaktiver Verbindungen: Wasch- und Reinigungsmittel; Textilhilfsmittel; Kosmetika; Körperpflegemittel; Antimikrobika; Hilfsstoffe für Pharmazeutika (als Emulgier-, Dispergier-, Netzmittel für Salben, Lotionen usw.); Agrarchemikalien als Verteilungsmittel der Wirkstoffe sowie Netzer, Lösungsmittel und Emulgatoren und Synergisten, d. h. Mittel, welche die Wirksamkeit einer Substanz vergrößern; Chemisch-Reinigung; Farben- und Lackindustrie; Druckfarben- und Tintenherstellung; Lederindustrie; Papierherstellung; Gummi- und Kunststoffherstellung und -verarbeitung; Galvanotechnik; Metallverarbeitung und -erzeugung; Photographie; Erdölindustrie; chemische Industrie; Glasbehandlung; Lebens- und Genußmittel; Feuerlöschmittel; Klebstoffe; Bergbau; Straßenbau; Bauindustrie. Diese Liste könnte noch um viele Gebiete ergänzt werden. Sie vermag aber schon so die Vielfalt dieser Stoffklasse anzudeuten.

150-Jahr-Feier der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte

8. bis 12. Oktober 1972 in München

Die Jubiläumsfeier fand anlässlich der 107. Versammlung der Gesellschaft statt, an der 20 Vorträge im engeren oder weiteren Sinne des Gesamtthemas «Bewältigung des Fortschrittes» gehalten wurden. Wir greifen hier drei kurze Zusammenfassungen der Referate heraus, die im Rahmen einer Festsitzung der Gesellschaft Deutscher Chemiker gehalten wurden.

Prof. Dr. phil. nat. Hermann Flohn,
Meteorologisches Institut der Universität Bonn

Der Wasserhaushalt der Erde

Aus neueren Untersuchungen ergibt sich eine zahlenmäßig bedeutsame Revision der Wasserbilanz der Erde, die mit

den heute verfügbaren Satellitendaten des Energiehaushaltes verträglich ist. Künstliche Bewässerung und industrieller Wasserverbrauch haben den Süßwasserhaushalt der Kontinente bereits nachweisbar modifiziert; die Rolle anthropogener Faktoren bei den großräumigen Änderungen von Klima und Wasserhaushalt in Vergangenheit und Gegenwart wird erörtert.

Prof. Dr. med. Dietrich Henschler,
Institut für Pharmakologie und Toxikologie der Universität
Würzburg

Veränderungen der Umwelt – Toxikologische Probleme

In hochindustrialisierten Ländern haben Chemie und Technik der Umwelt des Menschen zahlreiche neue chemische Stoffe zugeführt, die beim beruflichen Umgang, in Nahrung, Luft und Wasser sowie als Arzneimittel einwirken. Das Referat unternimmt den Versuch einer qualitativen und quantitativen Bestandsaufnahme der damit verbundenen gesundheitlichen Risiken. Möglichkeiten und Grenzen der toxikologischen Prüfung, insbesondere im Hinblick auf den prädiktiven Wert tierexperimenteller Modelle, werden aufgezeigt. Kritische Würdigung erfahren einige Probleme der Toxikologie: Auftrag oder Wissenschaft? Disziplin mit oder zwischen Chemie, Biologie und Medizin?

Dr. rer. nat. Helmut Schuller,
BASF (Kunststofflabor), Ludwigshafen

Kunststoffe in der Medizin

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Kunststoffen und ihre Variationsmöglichkeiten haben im medizinischen Bereich zu zahlreichen aufsehenerregenden Anwendungen geführt. Nach einem Überblick über die wichtigsten Einsatzmöglichkeiten wird auf die Probleme eingegangen, die Naturwissenschaftler und Mediziner bei der Entwicklung von makromolekularen Stoffen zu lösen haben, die mit dem Körper und den Körperflüssigkeiten verträglich sein müssen und darüber hinaus definierte Funktionen übernehmen sollen. An Beispielen wird gezeigt, daß die Herstellung von Modellschubstanzen und Analogieexperimente wertvolle Hinweise für das Verständnis von Verträglichkeits- und Unverträglichkeitsphänomenen geben und damit zur Basis weiterer Forschungsarbeiten werden können.

Festvortrag

An der feierlichen Eröffnung hielt der Vorsitzende der Gesellschaft, Prof. Dr. Egon Wiberg, München, einen vielbeachteten Vortrag, den wir hier in gekürzter Form wiedergeben.

Der Naturforscher und das Universum

«Am Anfang schuf Gott Himmel und Erde» – dieser lapidare Satz umfaßt fünf bedeutungsschwere Begriffe, zu denen der heutige Naturforscher Stellung nehmen muß.

Am Anfang: Wann war dieser Anfang? gab es überhaupt einen Anfang? Seit rund sechzig Jahren wissen wir, daß die von gewissen radioaktiven Elementen abgegebene Strahlung darauf zurückzuführen ist, daß sich diese Elemente unter Energieabgabe in andere Elemente umwandeln und dabei über Zwischenstufen letztlich inaktive, beständige Endelemente ergeben. Ermittelt man beispielsweise in einem Uranmineral die Menge an gebildetem Blei, so kann man mittels der Halbwertszeit den Zeitpunkt zurück errechnen, zu dem die Uranprobe noch bleifrei war, unsere Erde also noch in ihrem jungfräulichen Anfangszustand war. Aus solchen Messungen in vielseitiger Kombination mit anderen Methoden ergab sich eine Zahl von 4,7 Milliarden Jahre. Das ist das Millionenfache des Wertes, den der irische Erzbischof *James Usher* vor rund dreihundert Jahren aufgrund eingehender Forschungen ermittelt zu haben glaubte.

Wesentlich größer ist noch das Alter des Weltalls, dem unsere Erde als ein verschwindendes Staubkörnchen des

Universums angehört. Nach den Berechnungen des amerikanischen Astronomen *Hubble* kann man annehmen, daß die Galaxien, also die rund hundert Milliarden Milchstraßensysteme des Weltalls, mit um so größerer Geschwindigkeit von uns fort rasen, je weiter entfernt sie von uns sind. Der Zeitpunkt der sogenannten Urexplosionen, den man als die Geburt des Weltalls bezeichnen kann, errechnet sich nach den neuesten Ergebnissen auf 14 Milliarden Jahre, wonach das Weltall dreimal älter wäre als die Erde. So ergibt sich die frappierende Feststellung, daß das Weltall – zumindest das derzeitige – nicht seit Ewigkeit besteht, sondern vor einer immerhin endlichen Zeit einen Anfang gehabt hat, was nahelegt, daß es in ebenfalls nicht solanger endlicher Zeit auch mal ein Ende haben wird.

Wenn es heißt, daß Gott *am Anfang Himmel und Erde* schuf, dann sagt der Naturforscher heute dafür: Raum und Materie. Denn der Begriff «Materie» besitzt den Vorrang, da die Materie des Weltalls die Größe des zugehörigen Weltraums festlegt.

Naturgesetze sind immer einfach, ganz im Sinne von *Max Planck*, der einmal sagte: «Gott schuf die ganze Zahl, alles andere ist Menschenzutat.» Nicht befriedigt über die aufregende kopernikanische Entdeckung war seinerzeit die Kirche, die bekanntlich das Werk von Kopernikus auf den päpstlichen Index setzte, wo es über zweihundert Jahre lang, bis 1835, verblieb. Völlig ungerecht geriet Kopernikus damals in den Bannstrahl der Kirche, ein Vorgehen, das schon deshalb ungerechtfertigt war, da es sich ja bei den Naturgesetzen um zwar verborgene, aber seit Urbeginn der Welt bereits existierende Gesetze handelt, die von den Entdeckern, nicht *er-*, sondern *ge-*funden wurden, so daß man doch die Entdecker dafür nicht verantwortlich machen kann.

Der Fall Kopernikus zeigt, daß die Kirche den Fortschritt der Naturwissenschaft empfindlich gehemmt hat. Natürlich war ihre Stellungnahme – kirchlich gesehen – durchaus verständlich.

Die Degradierung der Erde als kosmischer – nicht als geistiger – Mittelpunkt der Welt ging in der Zeit nach Kopernikus noch weiter. Die Naturforscher stellten fest, daß auch die Sonne, um die sich die Erde dreht, keineswegs ihrerseits der Mittelpunkt der Welt ist, sondern daß sie nur eine unter hundert Milliarden gleichberechtigter Sonnen darstellt, die zusammen die sogenannte «Milchstraße» bilden. Die Milchstraße selbst erwies sich als eine diskusartige Scheibe von so ungeheurer Ausdehnung, daß das Licht, welches in einer Sekunde 300 000 km zurücklegt, 100 000 Jahre benötigt, um von einem Ende zum anderen Ende zu gelangen, und etwa 10 000 Jahre, um die dickste Stelle der Linse zu durchqueren. Dadurch wurde zugleich die alte griechische Sage *ad absurdum* geführt, wonach die Milchstraße der Milch entstammte, die aus den Brüsten der Hera, der Göttin des häuslichen Glücks, strömte, als der hungrige *Herakles* sie zu gierig preßte. Denn andernfalls hätte ja Hera über pornographische Formen von kosmischem Ausmaß verfügt.

Falls die Vorstellung eines gekrümmten, in sich geschlossenen Weltraums zuträfe, müßte man damit rechnen, daß die Rotverschiebung der Spektren ferner Galaxien, die als sogenannter Doppler-Effekt gedeutet wird und als ein Zeichen für die derzeitige Expansion des Weltalls gilt, einmal in eine Violettverschiebung übergeht, die anzeigt, daß die Galaxien nach Überschreiten des Krümmungsscheitelpunktes im Sinne einer Kontraktion des Weltalls wieder dem Punkt zustreben, von dem sie vor 14 Milliarden Jahren ausgingen. Dann allerdings würde die Lage für das Weltall kritisch, da damit der Weltuntergang begänne. Die Menschheit wird diese Apokalypse mit Sicherheit nicht mehr erleben, da das Sonnensystem bis dahin längst nicht mehr in

seiner jetzigen Form existiert. Es besteht also in dieser Hinsicht kein Grund zur Beunruhigung.

Dem Naturforscher widerstrebt es ebenso wie dem Theologen und dem Philosophen, annehmen zu müssen, daß der Mensch als bisher höchstes Evolutionsergebnis durch weitgehend zufallbedingte Mutationen seiner rund 50 Chromosomen mit rund 40 000 Genen mit anschließender Selektion der lebensfähigsten Mutanten zu dem geworden ist, was er heute darstellt. Daß er also – grob gesprochen – ein «Zufallstreffer der Natur» oder, wie sich einmal ein zynischer Menschenverächter ausdrückte, ein «Betriebsunfall der Natur» ist. Auf jeden Fall ist er Evolutionsprodukt, das sich in Anbetracht der Unzahl erforderlicher Prämissen sicherlich nirgends im Weltall in gleicher Weise wie bei uns auf der Erde vollzogen hat oder wiederholen kann. Würde sich einmal herausstellen, daß irgendwo im Weltall gleiche Menschen wie wir existieren, dann wäre dies für den Naturforscher *der* Gottesbeweis, weil sich dann die Zufallshypothese nicht mehr halten ließe. So aber zwingen uns die Forschungsergebnisse zu der Annahme einer weitgehend zufallsgesteuerten Evolution, die nebenbei auch dadurch nahegelegt wird, daß es unter den bekannten Tierarten so viele ganz unzweckmäßig eingerichtete und abstoßend häßliche Formen gibt, die man sich zwar als mutationsbedingte Zufallsvarianten, nicht aber als gezielte Ergebnisse göttlicher Willensakte vorstellen kann. Ganz abgesehen davon, daß Gott sicherlich nicht 14 Milliarden Jahre gebraucht hätte, um den Menschen zu erschaffen.

Nachdem der Naturforscher einen Ausflug in die Gedankenwelt des Geisteswissenschaftlers gemacht hat, kehrt er reumütig zurück auf den gesicherten Boden der nüchternen

Tatsachen unseres Weltalls und erlaubt sich noch ein kleines besinnliches Schlußwort:

Gäbe es überirdische Wesen mit kosmischem Raum- und Zeitraffervermögen, die aus grenzenloser Ferne in unser Weltall eindringen, so böte sich ihnen folgendes Bild: Sie fänden zunächst Milliarden und Abermilliarden von langsam um ein Zentrum kreisenden gigantischen Spiralsystemen, deren Arme wie die Wasserstrahlen eines Rasensprengers das ganze System in Bewegung zu halten scheinen. Bei genauerem Hinsehen stellten sie fest, daß jedes dieser Spiralsysteme aus Milliarden und Abermilliarden kleiner rotierender Lichtquellen besteht. Würden sie sich dann speziell auf unsere Milchstraße konzentrieren, so beobachteten sie, daß die Milliarden und Abermilliarden Lichtpünktchen dieser Milchstraße ihrerseits noch von winzigen, dunklen um sich selbst rotierenden Pünktchen, den Planeten, so schnell umkreist werden, daß ihr zeittraffendes Auge fast nur noch kleine Kreise um die leuchtenden Pünktchen aufzunehmen vermag. Und unter den zahllosen Lichtpünktchen könnten sie dann mit Mühe und Not nahe dem Rande der Milchstraße an einer abgelegenen Stelle ein unscheinbares Lichtpünktchen, genannt *Sonne*, ausmachen, um das sich neun dunkle Pünktchen drehen. Auf der drittinnersten dieser neuen verschwindend kleinen Pünktchen, genannt *Erde*, entdeckten sie mit einem kosmischen Vergrößerungsglas vernunftbegabte Lebewesen, genannt *Menschen*, die sich – konfessionell, weltanschaulich, politisch und rassistisch zerstritten – in völliger Blindheit gegenüber den *eigentlichen Gefahren* für die Menschheit fröhlich und unbekümmert ihr eigenes Grab schaufeln!

Wirtschaft

Dreimal mehr Importe als Exporte für die Schweizer Chemie!

Der dritte Band der Jahresstatistik des schweizerischen Außenhandels, herausgegeben von der Oberzolldirektion in Bern, ist keineswegs eine trockene Angelegenheit, wie man vielleicht vermuten könnte; dieses Werk bietet vielmehr einen – selbst für den Laien – interessanten Lesestoff.

So findet man darin seit 1968 zwei Tabellen, in denen sich die Einfuhr- und Ausfuhrzahlen nicht – wie üblich – auf den reinen Wert beziehen; sie geben Aufschluß über den gewichtmäßigen Warenumfang und das für die Ein- oder Ausfuhr benutzte Beförderungsmittel.

Rubrik 14 gibt eine Übersicht über die Bewegungen gegebener chemischer Erzeugnisse; man kann daraus interessante Schlüsse ziehen:

Zunächst einmal die Tatsache – die man zwar ahnte, die aber, gestützt auf Zahlen, verständlicher ist –, daß die Schweiz durchschnittlich dreimal mehr chemische Produkte importiert, als sie exportiert. Damit findet die «Veredelungstätigkeit», die unsere Industrie kennzeichnet, ihre Bestätigung in Tonnen: da die notwendigen Rohstoffe in unserem Land praktisch nicht vorkommen, ist unsere Industrie gezwungen, diese im Ausland zu beschaffen, um sie dann zu höchst veredelten Substanzen und Produkten zu verarbeiten.

Nachstehend eine Gegenüberstellung der Import-/Export-Zahlen für die Jahre 1968 bis 1971:

	Importe (in Tonnen)	Exporte (in Tonnen)
1968	995 735	331 587
1969	1 236 561	414 046
1970	1 412 522	431 184
1971	1 454 179	466 712

Wir importieren bekanntlich nicht nur Grundstoffe, sondern auch Fertigprodukte; es lohnte sich deshalb, diese Grundzahlen zu detaillieren. So hat die Statistik seit 1969 diesem besonderen Umstand Rechnung getragen und die «chemischen Grundstoffe» von den eigentlichen Konsumgütern, wie pharmazeutische Produkte, Farben, Seifen, Kunststoffe usw., getrennt.

Aus der nachstehenden Tabelle ersehen wir, daß die für den Verbrauch in der Schweiz bestimmten Fertigprodukte nahezu einen Drittel unserer Importe ausmachen:

Importe	Grundstoffe (in Tonnen)	Fertigprodukte (in Tonnen)
1969	822 180	414 381
1970	954 644	457 878
1971	954 785	499 394

Bei näherer Betrachtung der Importe an Fertigprodukten stellen wir fest, daß diese gewichtmäßig den Zahlen unseres Gesamtexportes entsprechen, der ausschließlich aus «veredelten» Produkten besteht. Der Verfeinerungsgrad variiert zwar je nach Fabrikat; Zwischenprodukte und Aktivsubstanzen machen einen Großteil dieser Fabrikation aus, namentlich auf dem Gebiete der pharmazeutischen Erzeugnisse, Schädlingsbekämpfungsmittel usw., die an Tochter- oder Lizenzgesellschaften im Ausland zur Fertigstellung verkauft werden.

Diese beiden Kategorien werden aufgeteilt in «chemische Rohstoffe» und in pharmazeutische Produkte, Farben, Seifen, Klebstoffe, Kunststoffe usw. Diese Aufteilung ergibt für die Jahre 1969 bis 1971 folgendes Bild:

Exporte	Chemische «Rohstoffe» (in Tonnen)	«Fertigprodukte» (in Tonnen)
1969	199 091	214 955
1970	201 820	229 364
1971	219 632	247 080

So halten sich also die beiden Produktgruppen – Zwischenprodukte und Fertigprodukte – in unserem Export im Durchschnitt so ziemlich die Waage.

Betrachten wir am Rande eine weniger bekannte Seite unseres Außenhandels, nämlich die für den Transport über die Grenzen gewählten Beförderungsmittel: Zur Wahl stehen vier Verkehrsmittel, und die Zahlen aus dem Jahre 1971 beweisen, wie sehr die Eisenbahn als Gütertransportmittel noch immer bevorzugt wird:

	Importe (in Tonnen)	Exporte (in Tonnen)
Schiene	883 595	295 958
Straße	426 013	157 819
Wasser	143 444	8 644
Luft	1 127	4 291

In gewissen, in Sachen Chemie schlecht informierten Kreisen neigt man zur Annahme, daß die Zunahme des Handels im Sektor Chemie – wenigstens teilweise – auf die durch die Inflation «aufgeblasenen» Preise zurückzuführen sei. Die regelmäßige Publikation des Großhandelspreisindex zeigt, daß dem nicht so ist (1963 = 100, 1972 = 100,1). Wir finden im übrigen diese Behauptung bestätigt, wenn wir die Entwicklung der Durchschnittswerte unserer Importe und Exporte seit 1968 – approximativ – ausrechnen. Das heißt, wir teilen den Wert unserer An- und Verkäufe durch deren Gewicht und erhalten so den Wert/Tonne.

	Importe Fr./Tonne (Fertigprodukte und Rohstoffe)	Exporte Fr./Tonne (Fertigprodukte und Zwischenprodukte)
1968	217.–	1 071.–
1969	208.–	1 041.–
1970	216.–	1 099.–
1971	222.–	1 086.–

Aus den obigen Zahlen geht die bemerkenswerte Stabilität der Preise für chemische Produkte sowohl beim Import wie auch beim Export deutlich hervor; selbstverständlich handelt es sich hier um Durchschnittswerte, es ist ja anzunehmen, daß in den letzten vier Jahren innerhalb der außergewöhnlichen Vielzahl an «chemischen» Substanzen Preisänderungen nach oben und nach unten vorgekommen sind.

Es ist eine Tatsache, daß im Sektor Chemie unsere Importe die Exporte klar überwiegen; dennoch weist unsere Handelsbilanz gerade hier schließlich einen für unser Land äußerst wichtigen Aktivsaldo aus (für 1971 waren es 1 Milliarde 831 Millionen Franken!). Warum dem so ist, dürfte selbst für den der Wirtschaftsfragen unkundigsten Geist aus unserer Tabelle klar hervorgehen. Daraus zog denn auch ein Wirtschaftschronist folgenden Schluß: Selbst wenn die chemische Industrie in bezug auf die Anzahl Unternehmen und beschäftigter Personen für unsere Wirtschaft nur eine mittelmäßige Bedeutung hat, so ist sie doch dank ihrer führenden Rolle in unseren Handelsbeziehungen eines der wichtigsten Elemente unseres Wohlstandes.

Infochemie

Die französische chemische Industrie im Jahre 1971 und ihre Aussichten

An der fünften Stelle der Weltrangliste nach den USA, der UdSSR, der Bundesrepublik Deutschland und Japan, und praktisch auf derselben Stufe wie das Vereinigte Königreich, stellt die französische chemische Industrie nach dem Maschinenbau den zweiten Industriezweig auf nationaler Ebene dar, mit einem Umsatz, der für das Jahr 1971 auf 42 Milliarden F (ohne Mehrwertsteuer) geschätzt werden kann. Als sehr komplexer und in ständiger Entwicklung befindlicher Sektor beschäftigt die Chemie nur wenig Personal, das jedoch beruflich sehr hochstehend ist: 280 000 Personen in etwas mehr als 2200 Firmen.

Im Rahmen einer allgemeinen – mengenmäßigen – Erhöhung von 8 % gegenüber dem Vorjahr stellen sich die wichtigsten Fertigungen angenähert wie folgt dar:

	t	± % 1970/71
Schwefelsäure	3 850 000	+ 5
Chlor	1 095 000	+ 6
Ätznatron	1 175 000	+ 7
Soda	1 415 000	=
Stickstoffdünger (in t N)	1 520 000	+ 12
Phosphorsäuredünger (in t P ₂ O ₅)	1 080 000	+ 13
Volldünger	7 180 000	+ 8
Methanol	225 000	+ 10
Äthylen	985 000	+ 6
Propylen	555 000	– 2
Butadien	150 000	– 2
Benzol	345 000	– 4
Phenol	120 000	+ 2
Organische Farbstoffe	26 500	+ 11
Polyvinylchlorid	455 000	+ 10
Polyäthylen	500 000	+ 22
Synthetischer Gummi	320 000	+ 2

Frankreich steht an vierter Stelle in der Welt für den Export chemischer Produkte. Die Exporte haben sich auf etwa 10,7 Milliarden Franken belaufen (d. h. angenähert ein Viertel des Umsatzes ohne Mehrwertsteuer), und dem standen 10,5 Milliarden Importe gegenüber.

	Exporte		Importe	
	in Mil- lionen F	± % 1970/71	in Mil- lionen F	± % 1970/71
Alle chemischen Produkte zusammen	10 700	+ 9	10 535	+ 17
davon: Anorganische Produkte				
Organische Produkte	1 135	+ 2	790	+ 6
Handelsdünger	2 510	+ 10	3 320	+ 13
Organische Farbstoffe	195	- 14	760	+ 40
Ätherische Öle und	240	+ 19	305	+ 26
Parfüme	1 230	+ 9	367	+ 5
Kunststoffe	1 665	+ 17	2 090	+ 27
Synthetischer Gummi	455	+ 12	325	+ 7

Der französische Außenhandel ist weiterhin für die anorganischen Stoffe, die Parfümerie und den synthetischen Gummi günstig und behauptet sich auf den Gebieten der organischen Stoffe, der Handelsdünger, der Kunststoffe trotz – insbesondere für diese beiden letzteren Gruppen – einer beachtlichen Ausweitung der Produktion, gegen eine lebhaft internationale Konkurrenz.

Die Aufteilung der Exporte und Importe nach Kunden bzw. Lieferländern läßt nach den Ergebnissen des ersten Halbjahres die Annahme zu, daß sich die verhältnismäßigen Positionen von einem Jahr auf das andere nur wenig geändert haben.

Die Länder des Gemeinsamen Marktes nehmen zusammen etwa 45 % der französischen Exporte auf und liefern

65 % ihrer Importe, wobei die Bundesrepublik Deutschland der erste Kunde (18 bis 20 %) und der erste Lieferant Frankreichs (35 bis 40 %) ist. Was die USA angeht (6. Kunde und 2. Lieferant im Jahre 1970), so können die monetären Ereignisse der letzten Monate zu Änderungen geführt haben, die erst bei Vorliegen der endgültigen Zahlen für das volle Jahr abgeschätzt werden können.

Die internationale Konjunktur erfordert eine gespannte Aufmerksamkeit, damit die täglich schärfer und weiter werdende Konkurrenz sich unter normalen Bedingungen abspielt. Die Arbeiten des VI. französischen Planes werden übrigens von dem Bemühen beherrscht, eine weitgehend positive Außenhandelsbilanz zu erhalten, unter Abdeckung des internen Bedarfes, der selbstverständlich auch zunimmt.

Für 1975 werden folgende Ziele angestrebt: Exporte 19 Milliarden, Importe 14,8 Milliarden, Umsatz 70 Milliarden, dies setzt zusätzliche Investitionen von insgesamt 8 Milliarden über fünf Jahre voraus, welche zu den mittleren jährlichen Investitionen hinzukommen müßten, welche augenblicklich in einem Rhythmus von 2,5 bis 3 Milliarden erfolgen.

Es ist dies ein ehrgeiziges Programm, dessen Durchführung schwierige Probleme, u. a. dasjenige der Modalitäten langfristiger Anleihen, aufwirft. Die Großfirmen, deren verfügbare Mittel durch die zunehmenden Belastungen reduziert worden sind, waren ihrerseits bemüht, ihr finanzielles und industrielles Potential zu erhöhen, und haben die weite Bewegung zur Konzentration, die in Frankreich schon seit einigen Jahren im Gang ist, beschleunigt. Die Bildung solider Gruppen und eine zweckmäßige Integration sollten es der französischen Chemie erlauben, in einer normalen internationalen Konjunktur Mittel zu erwerben, die denjenigen ihrer großen Konkurrenten vergleichbar sind, eine neue Größenordnung zu erreichen und im weltweiten Export die dritte Stelle einzunehmen.

Aus *Französische Technik*, 10, avenue d'Iéna, Paris 16*

Notizen

Deutsche Optionen für selbstzerfallende Kunststoffe

Drei führende europäische Hersteller und Verarbeiter von Kunststoffen haben mit Professor Gerald Scott von der Aston-Universität in Birmingham Abkommen über die Anwendung seines Verfahrens zur Herstellung von Kunststoffen unterzeichnet, die bei Einwirkung von ultraviolettem Licht von selber zerfallen. Bei den Firmen handelt es sich um die 4P Verpackung GmbH, Hamburg, sowie um BASF und Hoechst.

Die 4P-Gruppe mit insgesamt zwölf Produktionsstätten, die sich alle auf die Fabrikation von Verpackungen und Verpackungsmaterialien spezialisieren, will das Verfahren an Haushaltsverpackungen wie Flaschen, Bechern und Folien erproben.

Ähnliche Abkommen bestehen außer mit europäischen (u. a. britischen) Unternehmen auch bereits mit Firmen in Nordamerika und Japan.

Wie ein Sprecher der Universität erklärte, ist photochemisch abbaubarer Kunststoff bei der Herstellung absolut stabil und auch hitzeunempfindlich. Der Zerfall des Kunststoffs durch Einwirkung von ultraviolettem Licht setzt erst nach Ablauf einer Sicherheitsfrist ein, die der Polymerbenutzer selbst bestimmt.

Professor Scott hielt am 2. Juli im Internationalen Institut für reine und angewandte Chemie in Helsinki ein Referat, worin er erstmals Details über die wissenschaftliche Basis

seiner Arbeit auf diesem Gebiet bekanntgab. Ein ähnliches Referat wird er in der letzten Augustwoche bei einem Symposium der American Chemical Society in New York halten.

Bl.

The University of Aston in Birmingham, Gosta Green, Birmingham B4 7ET

Russen entdecken neues Vitamin

Die Agentur Tass berichtet von der Entdeckung eines neuen Vitamins durch sowjetische Wissenschaftler, des Vitamins U, welches imstande ist, kleinere Magengeschwüre und andere Magenkrankungen innert 30 bis 40 Tagen auszuheilen.

International Herald Tribune

Pflanzenschutzmittel aus der Düse

Zur Sicherung der Ernte und Vorratshaltung gehört die Anwendung chemischer Pflanzen- und Vorratsschutzmittel. Um u. a. der Verordnung über Pflanzenschutz-, Schädlingsbekämpfungs- und Vorratsschutzmittel zu entsprechen, die für 78 Wirkstoffe die noch zugelassenen Höchstmengen in oder auf Lebensmitteln pflanzlicher Herkunft angibt, sind in dem Institut für Landtechnik der Universität Berlin sorgfältige Untersuchungen durchgeführt worden. Die Vielfalt der heute zur Verfügung stehenden, meist flüssigen

Themenplan der Chimia 1973

Monatsschrift des Schweizerischen
Chemiker-Verbandes

Praxis Technik Industrie

1 Januar	Die apparative Einrichtung des chemischen Laboratoriums
2 Februar	Meß- und Regeltechnik, Automation (INEL, 6. bis 10. 3.73)
3 März	Verfahrenstechnik Tagung des SchV, 3. 2. 73 (MUBA, 7. bis 17. 4. 73)
4 April	Industrielle Organisation chemischer Betriebe
5 Mai	Hygiene und Arbeitsphysiologie
6 Juni	Chemisches Apparatewesen (Achema, 20. bis 27. 6. 73)
7 Juli	Instrumentalanalyse, Säulen-Flüssigchromatographie (Symposium SchV, 3. bis 5. 5. 73)
8 August	Kunststoffe und Kunstfasern
9 September	Oberflächenbehandlung, Korrosionsschutz
10 Oktober	Luftverunreinigung und ihre Bekämpfung
11 November	Die Nahrungsmittelindustrie
12 Dezember	Datenverarbeitung im chemischen Laboratorium und Betrieb

Pflanzenschutzmittel stellt bestimmte Anforderungen an die Technik der zumeist durch Düsen erfolgenden Verteilung. Um die Tröpfchengröße analytisch zu erfassen, wurden die Mittel auf die Oberfläche einer Flüssigkeit gesprüht, photographiert und nach der optischen Vergrößerung mit Hilfe eines Zeiss-Teilchengrößenanalysators zuverlässig erfaßt. In einer angeschlossenen elektronischen Rechenanlage konnten die Ergebnisse sofort verarbeitet und ausgewertet werden. Dabei ergaben sich wertvolle Rückschlüsse auf die strukturelle Verbesserung der Pflanzenschutzmittel und für die günstigste Art der Verdüsung.

Z.

Interessantes japanisches Crackverfahren

Im Jahre 1967 errichteten zwei japanische Gesellschaften, Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd., und Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., gemeinsam eine Versuchsanlage mit einer Jahreskapazität von 20 000 t, die nach einem neuartigen von den beiden Gesellschaften entwickelten Crackverfahren arbeitet. Sein Vorteil besteht darin, daß man – im Gegensatz zu den üblichen Verfahren – als Ausgangsmaterial nicht nur Erdgas oder Erdöl verwenden kann; vielmehr ist es jetzt möglich, verschiedene Rohstoffe einzusetzen, um Äthylen und andere Nebenerzeugnisse zu gewinnen. In Frage kommen also Methan und schweres Gasöl, die ein-

zeln oder zusammen mit anderen verarbeitet werden können. Das Verfahren hat nach einer Mitteilung der genannten Gesellschaften den Vorzug, daß es sich leicht auf bestimmte Anforderungen einstellen läßt. Ferner kann man die Anlage in nur einem Drittel der Bauzeit erstellen und sie ohne Betriebsunterbrechung betreiben. Hierdurch ergeben sich wesentliche Kosteneinsparungen.

Damit ist die einschlägige japanischen Industrie von den Lizenzen insbesondere amerikanischer Firmen wie Lummus, Stone & Webster, C. F. Braun und Esso unabhängig.

Zunächst beabsichtigen die beiden Gesellschaften, ihr neues Produktionsverfahren einheimischen Benutzern zur Verfügung zu stellen, doch besteht auch die Absicht, Auslandslizenzen zu vergeben.

Bi.

Neue Kunststofftypen durch Elektronenbeschleuniger

Wissenschaftler an der südenglischen Sussex-Universität befassen sich seit 1965 intensiv mit den Wirkungen beschleunigter Teilchen in Festkörpern. Seit kurzem steht ihnen ein mit einer Spannung von 3 Millionen Volt arbeitender Beschleuniger zur Verfügung, mit dem es ihnen möglich ist, in Molekülen gesteuerte Wirkungen zu erzeugen. Die Anlage hat fast 250 000 Pfund Sterling gekostet und wurde zu einem großen Teil vom Britischen Wissenschaftsrat finanziert.

Es ist anzunehmen, daß es gelingt, damit Kunststoffe und Halbleiter von bisher unbekannten Eigenschaften zu erzeugen.

Bi.

Schwedische Verfahren für geruchlose Industrieabgase

Erfahrungen auf dem Gebiet der Konstruktion von Düsen-triebwerken hat ein schwedisches Unternehmen der Volvo-Gruppe dazu gebracht, einen Verbrennungsofen für giftige und übelriechende Industrieabgase zu entwickeln. Einen der ersten erhält die Sulfatfabrik in Löwholmen. Bei einer Länge von nur 1 m wiegt der Ofen knapp 100 kg. Er verbrennt Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe, Schwefelverbindungen, Ammoniak und salpetersäurehaltige Gase, auch flüchtige Lösungsmittel wie Alkohol, Aldehyde und Phenol.

Ein international führender Hersteller von Katalysatoren zum Reinigen von Rauchgas (Kali-Chemie Engelhard) in der Bundesrepublik Deutschland hat mit dem schwedischen Unternehmen vor kurzem einen Vertrag abgeschlossen, da sich die beiden Verfahren in glücklicher Weise gegenseitig ergänzen.

Bi.

AB Volvo Flygmotor, S-405 08 Göteborg

Erste Erdgasverflüssigungsanlage Europas

In Glenmavis, unweit von Coatbridge, dem Hauptsitz der Eisen- und Stahlindustrie in Schottland, ist die erste Anlage Europas zum Verflüssigen von Erdgas aus der Nordsee errichtet worden. Ihre Aufgabe ist, unter allen Witterungsbedingungen den Spitzenbedarf aller Gasverbraucher in Schottland zu decken. Sie wurde daher mit einem einzigen großen Lagerbehälter ausgestattet, der einen Fassungsgehalt von 20 000 t verflüssigtem Erdgas hat. Diese Menge entspricht 28,3 Millionen Kubikmeter.

Als Gesamtkosten der Anlage in Glenmavis wurden rund 4 Millionen Pfund Sterling ausgewiesen. Ein Gasbehälter ähnlicher Größe von 45,7 m Höhe und 43,7 m Durchmesser befindet sich bereits im Bau, um die Kapazität der Anlage zu erweitern. Damit erhöhen sich die Gesamtkosten auf rund 5,5 Millionen Pfund Sterling.

Bi.

Chronik Informationen Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

I. Internationales Symposium über Säulen-Flüssigchromatographie

1er Symposium international de chromatographie en phase liquide sur colonne

I. International Symposium on Column Liquid Chromatography

Im September wurde ein zweites Zirkular in englischer Sprache versandt, dem wir als wesentlichen Inhalt folgendes entnehmen:

The meeting will be conducted under the scientific direction of G. Guiochon, Ecole Polytechnique, Paris, J. F. K. Huber, Universiteit van Amsterdam, Amsterdam, and W. Simon, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich.

The aim of the symposium is to illustrate the state of the art of a technique now experiencing a surging revival.

There will be sessions on Column design, Phase systems, Optimization, Advances and trends in instrument design, New applications—with emphasis placed on the practical applications.

The most important aspects of the field will be covered by invited speakers such as: Craig, Halász, Karger, Kirkland, Knox, Scott, Snyder.

Auskünfte: Sekretariat des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Falkenstrasse 12, CH-8008 Zürich, Tel. 01 32 90 69.

Herbsttagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Samstag, den 21. Oktober 1972, in Basel

Das Programm der Tagung bestand in einem Besuch des neuen Biozentrums der Universität Basel. Daß dieser Besuch auf großes Interesse stieß, bewies die starke Beteiligung, hatten sich doch über hundert Verbandsmitglieder eingefunden.

Die Tagung wurde um 10 Uhr durch den Präsidenten des Verbandes, Dr. Max Lüthi, eröffnet, der die Teilnehmer begrüßte und dem Delegierten des Kuratoriums, Professor Tamm, und den Vertretern des Biozentrums für den Empfang sowie Dr. Jean Druey (Direktor, Ciba-Geigy AG), Mitglied der wissenschaftlichen Kommission des Verbandes, für die Organisation dankte.

Hierauf begrüßte Prof. Dr. Ch. Tamm, Delegierter des Kuratoriums für das Biozentrum, seinerseits die Gäste und gab dann einen Überblick über «Vorgeschichte und gegenwärtige Organisation» des Biozentrums. Seinem Referat sowie einem von ihm kürzlich publizierten Artikel («Das Biozentrum der Universität Basel», *veska* 1972, Nr. 3, 130) entnehmen wir folgende Angaben.

Die philosophisch-naturwissenschaftliche Fakultät besaß bisher weder einen biochemischen Lehrstuhl noch ein biochemisches Institut. Die der medizinischen Fakultät angehörende physiologisch-chemische Anstalt dient vor allem der biochemischen Ausbildung der Medizinstudenten. Diese Lücke wurde nun endlich, allerdings in sehr erweiterter Form, durch die Schaffung des imponierenden Biozentrums gefüllt. Das Zentrum faßt mehrere Fachbereiche zusammen, die biologische Fragestellungen mit Hilfe von exakten naturwissenschaftlichen Methoden behandeln. Aufgabe ist Grundlagenforschung und Ausbildung von Nachwuchsför-

schern sowie Fortbildung von Akademikern. Die heutige Bedeutung der Biochemie bzw. der Molekularbiologie innerhalb der Naturwissenschaften und für die Medizin braucht hier nicht näher ausgeführt zu werden. Basel ist mit seinem Biozentrum auf dem besten Wege, auf diesem Gebiete den Anschluß an die größten und fortschrittlichsten Universitäten herzustellen.

Das Biozentrum an der Klingelbergstraße 70, in unmittelbarer Nähe der Institute für Physik und Chemie sowie der Universitätskliniken gelegen, enthält etwa 15 000 m² Nutzfläche.

Über einem zweistöckigen Sockelgeschoß erhebt sich ein etwas schmalerer sechsstöckiger Labortrakt. Das Untergeschoß enthält technische Zentralen, aber auch Isotopenlabor und Tierräume, das Erdgeschoß Empfang und weitere allgemeine Räume. Im ersten Stock finden sich Verwaltung, Hörsäle, Kurslaboratorien, Bibliothek und Universitätsrechenzentrum. Der zweite Stock ist vorläufig an das Miescher-Institut der Ciba-Geigy AG vermietet. Darüber kommen die Forschungsabteilungen des Biozentrums. Der dritte Stock beherbergt die Zellbiologie und die Strukturgruppe, der vierte die Mikrobiologie, der fünfte die Biochemie, der sechste die biophysikalische Chemie und der siebente die Pharmakologie. Jede Abteilung wird aus drei bis fünf Forschungsgruppen mit einem Leiter bestehen. Die Leiter sind wissenschaftlich unabhängig, d. h. nur sie sind für die Wahl und die Durchführung ihrer Forschungsprojekte, die sich aber im Rahmen des allgemeinen Konzeptes des Zentrums bewegen sollen, verantwortlich. Als einheitliche Thematik wurde die biologische Membran gewählt. Letzten Endes geht es also um die Frage nach den zwischenmolekularen Wechselwirkungen, die zu Biostrukturen führen, nach den Mechanismen dieser Strukturbildung und nach diesen Strukturen und ihren Funktionen selber. Eine ganze Reihe namhafter Forscher sind bereits der Berufung gefolgt, weitere Berufungen stehen noch bevor.

Administrativ sind die Abteilungen nach dem Prinzip eines kollegialen Departementssystems organisiert (Mitbestimmungsrecht der Forschungsgruppenleiter bei allen entscheidenden Fragen, rotierende Leitung der Abteilungen, usw.). Eine Konferenz der Abteilungsleiter behandelt alle Fragen, die das gesamte Biozentrum betreffen. Sie wird bis auf weiteres, d. h. bis zur Festlegung der definitiven Rechtsstellung des Biozentrums innerhalb der Universität, vom Delegierten des Kuratoriums präsiert. Dieses vom Regierungsrat des Kantons Basel-Stadt gewählte Kuratorium, das sich aus Vertretern der Behörden, der Universität und der Basler chemischen Industrie zusammensetzt, ist die oberste entscheidende Instanz des Biozentrums.

Die meisten der Forschungsgruppenleiter gehören dem Lehrkörper der Universität an. Man hat damit bewußt die Forschung des Biozentrums mit der Lehre koordiniert, denn es ist bekannt, daß reine Forschungsinstitute leicht nach einiger Zeit erstarren, wenn die Zusammenarbeit mit Doktoranden und *post-doctoral fellows* fehlt. Einige der dem Biozentrum angehörenden Dozenten beteiligen sich auch schon am Universitätsunterricht im Grundstudium, sei es der Naturwissenschaftler oder der Mediziner.

Nach dem Referat von Professor Tamm hielt Prof. Dr. K. Kirschner, Abteilung für Biophysikalische Chemie, seinen mit größtem Interesse aufgenommenen Vortrag: Enzyme als Biokatalysatoren. *Chimia* wird im Dezember-Heft ein Autoreferat dieses Vortrages bringen.

Der Tagungsvormittag wurde abgeschlossen durch Kurzreferate der Professoren Dr. W. Arber, Abteilung für Mikro-

biologie, Dr. R. M. Franklin, Abteilung für Zellbiologie, und Dr. F. Grün, Abteilung für Pharmakologie. Die drei Referenten umrissen als Einführung für die bevorstehende Besichtigung der Laboratorien die Probleme, die derzeit von den verschiedenen Gruppen bearbeitet werden.

Am Nachmittag hatten die Tagungsteilnehmer dann Gelegenheit, in einer zweistündigen, gruppenweise durchgeführten Führung die sehr zweckmäßig ausgelegten Abteilungen mit ihrer modernen apparativen Ausrüstung zu besichtigen und den dort tätigen Forschern ihre Fragen zu stellen.

Der Besuch im Biozentrum der Universität Basel hat allen Teilnehmern einen nachhaltigen Eindruck hinterlassen.

Neue Mitglieder

Edouard Cattin, dipl. Ing.-Chem., 35, route de Collombey, 1870 Monthey

Dr. Petar Jagrovic, Weltstraße 32, 3006 Bern

Dr. Winfried Schwittay, Mühlefeldstraße 1, 4710 Balsthal

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 10 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Chronik

Ehrungen

Nobelpreis für Chemie. Die Schwedische Akademie der Wissenschaften hat den Nobelpreis für Chemie 1972 drei Amerikanern verliehen. Die Hälfte des mit 480 000 Kronen dotierten Preises erhält *Christian Anfinsen*, National Health Institute in Bethesda (Maryland), für seine Arbeiten über die Ribonuklease, vor allem über den Zusammenhang zwischen der Aminosäuresequenz und der biologisch aktiven Konformation. In die zweite Hälfte des Preises teilen sich *Stanford Moore* und *William Stein*, beide von der Rockefeller-Universität in New York, die für ihren Beitrag zum Verständnis des Zusammenhangs zwischen der chemischen Struktur und der katalytischen Aktivität im aktiven Zentrum des Ribonuklease-Moleküls ausgezeichnet wurden. Die drei Forscher arbeiteten mit dem gleichen Enzym, Ribonuklease. Anfinssens Arbeiten geben Antwort auf die Frage, auf welche Weise das aktive Enzym in der lebenden Zelle gebildet wird. Moore und Stein haben Wirkungsweisen untersucht, die mit der biologischen Aktivität des Enzyms zusammenhängen.

Nobelpreis für Physik. Der Nobelpreis für Physik 1972 ging an die drei amerikanischen Forscher *John Bardeen*, Universität Illinois, *Leon Cooper*, Brown-Universität in Providence (Rhode Island), und *John Robert Schrieffer*, Pennsylvania-Universität in Philadelphia. Die drei Gelehrten erhielten den Preis für ihre Theorie über die Supraleitungserscheinung, üblicherweise BCS-Theorie genannt. Der bereits seit 61 Jahren bekannte Effekt der Supraleitung besteht darin, daß bei extrem tiefen Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt manche Stoffe ihren elektrischen Widerstand verlieren. Supraleitende Magnete verheißen vor allem neue, bessere elektrische Maschinen. Die Probleme einer praktischen Nutzung der Supraleitfähigkeit liegen vorläufig u. a. darin, sie mit geeigneten Stoffen bei günstigeren, nicht so tiefen Temperaturen zu erreichen.

Nobelpreis für Medizin. Der Amerikaner *Gerald Maurice Edelman* von der Rockefeller University in New York und der Engländer *Rodney Robert Porter* aus Oxford erhalten

in diesem Jahr gemeinsam den Nobelpreis für Medizin. Sie wurden für ihre anfänglich unabhängig voneinander geführten Untersuchungen über die chemische Struktur der Immun- oder Antikörper ausgezeichnet. Bis zum Jahre 1959 war die Natur und Wirkungsweise der Antikörper nur unvollständig bekannt. In jenem Jahr legten Edelman und Porter unabhängig voneinander die ersten Ergebnisse von Untersuchungen vor, die innerhalb weniger Jahre zu einer so gut wie vollständigen Klarlegung der wichtigsten Fragen über die Natur dieser Stoffe führen sollten.

Wissenschaftspreis der Stadt Basel. Der mit 10 000 Franken dotierte Wissenschaftspreis der Stadt Basel wurde für das Jahr 1972 Prof. Dr. *Ernst Sorkin*, Extraordinarius für Immunologie an der Universität Basel und Leiter der medizinischen Abteilung des Schweizerischen Forschungsinstituts in Davos, verliehen.

Ehrungen des Schweizerischen Vereins der Chemiker-Colonisten SVCC. Anlässlich der 50. Jubiläumstagung des SVCC wurden verschiedene Auszeichnungen verliehen. – Mit der «Robert-Haller-Medaille» wurde Dr. phil. II *Peter Skrabal*, Dipl. Chem. HTL, ausgezeichnet. Der Geehrte hat durch seine grundlegenden Arbeiten auf dem Gebiet der Textilchemie, Textilmikroskopie und Photographie neue Methoden zur Lösung vieler textiler Probleme entwickelt. – Der «Max-Kunz-Preis» für Textilchemie wurde Dr. phil. II *Peter Skrabal*, Oberassistent am Technisch-Chemischen Laboratorium der ETH Zürich, verliehen. Diese Ehrung erfolgte als Auszeichnung seiner Arbeiten auf dem Gebiet der Synthese neuartiger Farbstoffe aus der Klasse der makrozyklischen Azoverbindungen und für die Aufklärung ihrer Zusammenhänge mit den Annulen-Verbindungen. Mit diesen Verbindungen gelang es Dr. Skrabal, ein neues Gebiet der Farbstoffchemie zu eröffnen. – Der «Conrad-Preis» konnte zweimal verliehen werden. Dr. *Werner Schefer*, Abteilungsleiter an der EMPA in St. Gallen, wurde dieser Preis in Würdigung seines Beitrages zur Textilprüfung zugesprochen. Mit einem weiteren «Conrad-Preis» wurden *Fritz Buser* und *Heinrich Voegelin*, Wiler bei Utzenstorf, geehrt in Würdigung ihrer erfinderischen Tätigkeit auf dem Gebiete des Textildruckes.

Lonza AG. Die Oberwalliser Gemeinde Visp hat dem Präsidenten der Lonza AG, Dr. h. c. *Jürg Engi*, Basel, aus Anlaß des 75jährigen Bestehens dieser Firma das Ehrenbürgerrecht verliehen.

Liebig-Denkmünze. Die Gesellschaft Deutscher Chemiker verlieh die Liebig-Denkmünze Prof. Dr. phil. Dr. rer. nat. h. c. *Hans Werner Kuhn*, Direktor am Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie in Göttingen, in Anerkennung seiner Arbeiten auf dem Gebiet der theoretischen Chemie, die zur Entwicklung des Elektronengasmodells von π -Elektronen-Systemen führten, seiner Arbeiten auf dem Gebiet der zwischenmolekularen Wechselwirkungen in Systemen monomolekularer Schichten und seiner Arbeiten über molekulare Selbstorganisation und Evolution. Professor Kuhn schloß sein Chemiestudium an der ETH Zürich mit dem Diplom als Ingenieur-Chemiker ab, doktorierte und habilitierte sich an der Universität Basel, wo er 1951 bis 1953 als außerordentlicher Professor tätig war. 1953 bis 1970 war er Direktor des Physikalisch-Chemischen Instituts und Ordinarius für Physikalische Chemie an der Universität Marburg.

Ernennungen

Ciba-Geigy AG. Der Verwaltungsrat hat mit Wirkung ab 1. Oktober 1972 die folgenden Herren zu ordentlichen Direktoren ernannt: Dr. Armin Baumgartner, Leiter des Zentralsekretariates; Dr. Albert Bodmer, Vorsitzender der Divi-

sionsleitung: Dr. Hans Bretscher, Leiter der ZF Technik Konzern; Dr. Alex Krauer, Leiter der ZF Control und Management Services; Dr. Ralph Saemann, Vorsitzender der Divisionsleitung; Eric Zangger, Leiter der Regionsdienste.

Rücktritt

Technikum Winterthur. Unter Verdankung der geleisteten Dienste wurde Prof. Dr. Willi Lüssy, Hauptlehrer für Mathematik, auf Ende Oktober 1972 altershalber aus dem Staatsdienst entlassen.

Berichte Informationen

Erfolgreiche NUCLEX 72 in Basel

Zwei Hauptmerkmale sind es, die der 3. NUCLEX und dem mit ihr verbundenen internationalen Kongreß für die kerntechnische Industrie von Anfang an zum Erfolg verholfen haben: die Attraktivität der angebotenen Weiterentwicklungen und der hohe Standard der technischen Fachtagungen. Die NUCLEX hat sich zur wichtigsten nuklearen Komponentenschau entwickelt; sie stand in diesem Jahr unter dem Motto «Produktenverbesserung und höhere Betriebssicherheit». Schweizerischerseits wurde die Bedeutung des Anlasses in der Eröffnungsansprache durch Bundesrat Dr. H. P. Tschudi, Chef des Eidgenössischen Departements des Innern, unterstrichen.

Die ausgedehnten Betriebserfahrungen mit kerntechnischen Anlagen sowie die technischen und wirtschaftlichen Zukunftsperspektiven standen im Mittelpunkt des von 2100 Fachleuten besuchten Kongresses.

Die Fachmesse hat in aller Eindringlichkeit gezeigt, daß die Kernenergie heute den einzig gangbaren und umweltfreundlichsten Weg zur Deckung des steigenden Elektrizitätsbedarfs darstellt.

Die Schweiz empfindet es als besondere Genugtuung, daß Basel zum regelmäßig stattfindenden Forum für die friedliche Nutzung der Kernenergie geworden ist.

Die nächste NUCLEX wird vom 7. bis 11. Oktober 1975 wiederum in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel stattfinden.

Internationales Symposium für Reinraumtechnik an der ETH Zürich

An der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich fand ein dreitägiges Symposium für Reinraumtechnik statt, an dem über 450 Ingenieure, Architekten, Mediziner, Biologen, Pharmazeuten und Physiker aus dem In- und Ausland teilnahmen. Die Tagung wurde von der Schweizerischen Gesellschaft für Reinraumtechnik organisiert, deren Fachgebiet mit der zunehmenden Verwendung von Räumen oder abgegrenzten Arbeitsplätzen mit extrem hohem Reinheitsgrad der Luft in der letzten Zeit immer wichtiger geworden ist. In Operationssälen und Intensivpflegestationen, bei der pharmazeutischen Produktion, bei mikrobiologischen Arbeiten und bei staubempfindlichen Arbeitsprozessen in der feinmechanischen und elektronischen Industrie wird ein immer niedrigerer Gehalt an Staub, Mikroorganismen und anderen Verunreinigungen in der Luft verlangt.

Die rund 50 Referenten aus Deutschland, England, Frankreich, Holland, den USA und der Schweiz berichteten hauptsächlich über experimentelle Untersuchungen der Belüftung von Operationssälen, der Reinigung der Luft mit-

tels hochwirksamer Filter, der Messung von Verunreinigungen der Luft durch Staub und Mikroben und über Fragen der praktischen Anwendung von Reinraumanlagen in Spitälern und in der Industrie. Besonders interessierten die Beiträge aus den Vereinigten Staaten, wo die Weltraumfahrt die Reinraumtechnik wesentlich gefördert hat, wie über die Kontaminationskontrolle in der Mariner-Venus/Merkur-1973-Raumkapsel. Die Referenten aus der Schweiz berichteten u. a. über die bisherigen Erfahrungen mit neuerstellten ultrasteilen Operationskabinen in Zürich, Bern und St. Gallen.

Das Symposium hat nicht nur die neuesten Entwicklungen der Reinraumtechnik vermittelt, sondern auch die auf diesem interdisziplinären Fachgebiet besonders wichtige internationale Zusammenarbeit gefördert. PLK

Neues Ölfeld in der Nordsee

Das kürzlich entdeckte, bisher nördlichste Ölfeld in der Nordsee enthält Schätzungen zufolge rund eine Milliarde Barrels Öl. Die Shell UK Exploration and Production, die für die Firmen Shell und Esso in der Nordsee nach Ölvorkommen sucht, erklärte am gleichen Tag, daß im Brent-Field – etwa 160 Kilometer nordöstlich der Shetland-Inseln gelegen – täglich bis zu 300 000 Barrels* Öl gefördert werden könnten. Obgleich die Testbohrungen noch nicht abgeschlossen sind, könnte die Förderung Ende 1975 oder Anfang 1976 beginnen.

Dies ist bereits die zweite große Entdeckung von Shell in diesem Jahr. Im Februar stellte die Gesellschaft fest, daß das rund 250 Kilometer vor der schottischen Küste gelegene Auk Field kommerziell nutzbar ist.

Bisher sind für die Suche nach Erdgas- und Erdölvorkommen vor den britischen Küsten über 300 Millionen Pfund aufgewendet worden, und die British Petroleum hofft, ab Ende 1974 im Forties Field vor der schottischen Küste 250 000 Barrels Öl pro Tag fördern zu können. Die Aufwendungen dafür, die bisher im britischen Teil der Nordsee gefundenen Ölfelder produktionsfähig zu machen, dürften sich auf annähernd eine Milliarde Pfund belaufen. Als Ergebnis rechnet man mit einer Fördermenge von insgesamt einer Million Barrels pro Tag.

Die Shell machte ihre Entdeckung in einer Wassertiefe von 147 m und in einer geographischen Breite, wo Windböen eine Geschwindigkeit von 160 km/h erreichen und die Wellen bis zu einer Höhe von 30 m hochpeitschen können. «Derartige Probleme sowie die große Entfernung von der Küste bringen bei den Vorbereitungsarbeiten und bei der Förderung ungeheure technische Schwierigkeiten mit sich», erklärte ein Sprecher der Shell. Solange die Endergebnisse der gegenwärtigen Tests noch nicht vorliegen, können keine detaillierten Produktionspläne ausgearbeitet werden. Doch für die Lösung der auftretenden technischen Probleme faßt man sowohl konventionelle als auch «gänzlich neue Methoden» ins Auge. Das Öl wird wahrscheinlich über Pipelines zu den Shetland-Inseln geleitet werden; die allerersten «Erträge» des Feldes will man allerdings möglicherweise auf See von eigens hierfür umgebauten Tankern übernehmen lassen.

Shell UK Exploration and Production Ltd., Shell Centre, London S.E. 1

* Mit der Umstellung auf das Dezimalsystem in englischen Informationen hapert es noch. 1 Barrel = 0,16366 m³.

Riesiger Erdölspeicher im Nordmeer

Von französischen Ingenieuren entworfen und gebaut, entsteht im Nordmeer im Bereich des unterseeischen Bohr-feldes Ekofisk ein Erdölspeicher, der von einem wellenbrechenden Schutzring aus Beton umgeben ist.

Die von der französischen Erdölindustrie durch Anwendung modernster Techniken auf dem Gebiet der Unterwasserforschung erzielten Erfolge werden heute allgemein anerkannt.

Eine wichtige Stufe auf dem Weg zur Vervollkommenung der Erdölförderung auf offenem Meer wurde von einer Pariser Ingenieursfirma erreicht, die sich seit langem auf diesen Industriezweig spezialisiert hat. Gestärkt durch die Erfolge, die sie früher bereits in Kanada erzielte, wo das von ihrem Ingenieur Jarlan verbesserte Schutzsystem den besonders verwundbaren Deichen im Hafen von Baie-Cau-meau dazu verhalf, seit nunmehr zwölf Jahren dem Ansturm der Wellen standzuhalten, baut diese Firma gegenwärtig für Rechnung einer amerikanischen Erdölgesellschaft einen riesigen Tank zur Lagerung von Rohöl, der von einem Betonring umgeben ist, an dem die Kraft der Wellen und des Meeres zerbricht. Es handelt sich um eine Art künstlicher Insel, die sich im wesentlichen aus neun senkrechten Bauelementen aus Spannbeton zusammensetzt und die von einer Ringmauer aus Betonwaben als Wellenbrecher umgeben ist.

Fassungsvermögen 160 000 m³ Rohöl

Die Aufgabe des Wellenbrechers ist, wie sein Name bereits ankündigt, die Wirkung des durch die anrollenden Wellen ausgeübten Druckes zu vermindern. Wenn eine Woge gegen die Mauer prallt und sich an den Aussparungen bricht, dann wird ihre potentielle Energie in kinetische Energie umgewandelt, die sich viel leichter ableiten läßt. In Anbetracht des niedrigen Reflexionskoeffizienten des Hindernisses ist der Differentialdruck der sich bewegenden flüssigen Masse unendlich viel geringer, als wenn diese gleiche Masse auf eine glatte Wand trafe.

Dieser Tank, der an einer geschützten Stelle vor der norwegischen Küste bei Stavanger gebaut wird, hat die Form eines abgerundeten Vierecks mit den Seitenlängen 92 × 96 m – das bedeutet eine Oberfläche von einem Hektar – mit einem Fassungsvermögen von 160 000 m³; er wird in Kürze über eine Entfernung von 300 Seemeilen bis in das Bohrlager Ekofisk geschleppt werden, wo er in 70 m Tiefe auf Grund gesetzt wird. Wenn erst der Anschluß an die Förderschächte hergestellt sein wird, kann das Bauwerk für kurze Zeit die tägliche Fördermenge an Rohöl aufnehmen, deren Abtransport durch eine geschlossene Kette von Erdöltankern gewährleistet wird. Die Möglichkeit einer jederzeitigen Einlagerung birgt den großen Vorteil, daß der Abbau der Vorkommen in gleichmäßiger Folge praktisch ohne Unterbrechung erfolgen kann, während die Beladung der Frachter von der Dünung abhängig ist.

Die Herstellung dieses enormen Betonzylinders hat etwas mehr als ein Jahr gedauert und erfolgte in zwei Abschnitten. Das Bodenstück, bestehend aus einer 7 m hohen schalenförmigen Platte, wurde mit ihrem ringförmigen Schutzring zuerst auf einer Trockenwerft nach dem Verfahren Freyssinet gegossen und vorgespannt und anschließend zu Wasser gebracht, wobei die Öffnungen der Ringmauer zuvor provisorisch geschlossen worden waren, um das Schwimmen des Bodenstücks zu ermöglichen. In einiger Entfernung von der Küste wurde es verankert, an einer Stelle, wo das Meer 90 m tief ist. Danach wurden die Wandungen der vertikalen Struktur und des Wellenschutzes nach dem Verfahren der gleitenden Verschalungen zum Abschluß gebracht. Erst nach Fertigstellung der gesamten Betonstruktur (die später von einer Arbeitsplattform überragt wird, auf der die Anlagen für die Befrachtung auf hoher See aufgebaut werden) und nach Verlegung der Rohrleitungen sowie Montage der Pumpen für Wasser und Roherdöl kann das sehr heikle Manöver des Abschleppens des fertigen Speichers bis zu seiner Einsatzstelle im Bohr-

lager Ekofisk erfolgen. Dort muß das Werk aus Beton auf den Meeresboden aufgesetzt und verankert werden, indem man die neun Abteile des Caissons flutet, die später das Rohöl aufnehmen. Wenn alle Operationen erfolgreich abgeschlossen sind, wird der obere Teil der «Insel» etwa 20 m über dem mittleren Wasserspiegel liegen.

Versuche im Laboratorium

Es versteht sich, daß die zuvor beschriebenen Bauphasen des riesigen Erdölspeichers und die Festlegung des erforderlichen Sicherheitssystems sehr ausführliche und präzise Untersuchungen und Versuche erforderten. Außer den speziellen Arbeiten des Fluß- und Hafenlaboratoriums der norwegischen Universität auf dem Gebiet der angewandten Forschung wurde das Laboratoire Central d'Hydraulique in Maisons-Alfort mit Unterspülungsversuchen beauftragt, die den Technikern ermöglichten, die Auswirkungen der Dünung am Fuß der Konstruktion zu beobachten. Weitere Versuche wurden im «Bassin des Carènes» der französischen Kriegsmarine in Paris durchgeführt. Sie dienten dazu, das Verhalten des schwimmenden Zylinders während seines Abschleppens zu studieren, wobei verschiedene Faktoren berücksichtigt werden mußten, so sein Tiefgang von 62 m, die Kraft und die Richtung der Meeresströmungen sowie der mutmaßliche Zustand des Meeres zum Zeitpunkt der Operation.

Informationsblätter der Französischen Botschaft in Bern

Großbritannien rechnet mit weiteren großen Erdölfunden in der Nordsee

Möglicherweise belaufen sich die Ölvorräte unter der Nordsee auf über 30 Milliarden Barrels, wie Dr. Jack Birks, Direktor der British Petroleum Trading Ltd., kürzlich vor den 800 Delegierten auf einer zweitägigen Konferenz über die Probleme und Möglichkeiten der Nordsee sagte. Falls sich die Ölvorkommen wirklich als so groß erweisen sollten, so könnte laut Dr. Birks die tägliche Ölförderung auf rund 4 Millionen Barrels Anfang der achtziger Jahre steigen.

Bisher seien in der Nordsee rund 7 Milliarden Barrels förderbaren Öls identifiziert worden. In diesem Jahr würden täglich 45 000 Barrels gefördert, und bis 1978 werde die Tagesförderung auf 1,5 Millionen Barrels steigen.

Dr. Birks fuhr fort, daß bei einer gleichbleibenden Erfolgsrate von einer unter zehn Versuchsbohrungen im Laufe der nächsten vierzehn Jahre neue Vorkommen von insgesamt 24 Milliarden Barrels entdeckt werden könnten. Aber selbst bei einer geringeren Erfolgsrate von nur einer unter 20 Versuchsbohrungen könnten im Laufe von zehn Jahren 12 Milliarden Barrels Öl gefunden werden. Dies wiederum würde ein Tagesförderungspotential von rund 3 Millionen Barrels in den frühen achtziger Jahren bedeuten – wovon etwa zwei Drittel aus dem britischen Sektor der Nordsee kommen könnten.

Der BP-Direktor sagte ferner voraus, daß schließlich vielleicht rund die Hälfte des britischen Bedarfs mit dem aus der Nordsee gewonnenen Öl gedeckt werden könnte. Seine Schätzungen der möglicherweise vorhandenen Ölreserven stütze er auf «geologische Folgerungen anhand der bisherigen Öl- und Erdgasfunde».

Der britische Ressortminister für Industrie im Ministerium für Handel und Industrie, Tom Boardman, sagte vor den Delegierten der Konferenz, er hoffe, das Land werde Mitte der achtziger Jahre erheblich mehr als die Hälfte seines Ölbedarfs aus den Vorkommen im britischen Sektor der Nordsee decken können. «Die Nordsee ist ein großer nationaler Aktivposten», sagte er. Und zur Illustrierung dieser Bemerkung führte er an, daß sich die Kosten der britischen

Nettoölimporte im vergangenen Jahr auf rund eine Milliarde Pfund belaufen hätten.

Der Minister fuhr fort, seine Regierung sei entschlossen, die potentiellen wirtschaftlichen Vorteile der Nordsee voll zu nutzen. «Die Öl- und Erdgassuche vor der Küste ist stets kostspielig und kann mit Risiken verbunden sein. Es wird eine völlig neue Technologie entwickelt, um mit den außerordentlich schwierigen Bedingungen fertig zu werden. Insgesamt gesehen haben die Ölgesellschaften seit 1964 über 300 Millionen Pfund in die Erdölsuche in der Nordsee investiert, und bis zum Ende des laufenden Jahrzehnts dürften sie für diesen Zweck weitere 1,5 bis 2 Milliarden Pfund ausgeben.»

BI

Umstellung auf Nordsee-Erdgas geht weiter

Die Erdgasfelder in der Nordsee haben Großbritannien im vergangenen Jahr mit mehr als 7,6 Milliarden Therms Erdgas versorgt (1 Therm = 10^5 BTU = 25 000 kcal). Zusammen mit kleinen Mengen aus Algerien und einem Festlandfeld in Nordengland werden damit jetzt 87 % der gesamten Gasversorgung des Landes durch Erdgas gedeckt.

Wie aus dem am 10. Oktober 1972 veröffentlichten Bericht des Gasrats hervorgeht, ist der britische Gasverbrauch im vergangenen Jahr gegenüber dem des Vorjahres um 30 % gestiegen. Außer dem Erdgas, das von vier Feldern zu zwei Land-Terminals geleitet wird, sollen in diesem Monat auch regelmäßige Lieferungen aus einem weiteren Feld beginnen, die einem neuen, dritten Terminal zugeführt werden.

Das neue Erdgasvorkommen dürfte Großbritannien der Gasselbstversorgung einen Schritt näher bringen, denn bis Oktober 1975 soll allein in diesem Feld eine Tagesleistung von 15 570 000 m³ Erdgas erreicht werden. Die Aufnahmefähigkeit der beiden bestehenden Terminals wird um insgesamt 48 140 000 m³ pro Tag erhöht.

Während die Nordsee immer größere Gasmengen liefert, geht die Suche nach einer einfacheren Versorgungsquelle auf dem Land weiter. Drei Aufschlußbohrungen in verschiedenen Teilen Großbritanniens waren nicht fruchtbar, bei einer Bohrung in Nordostengland wurde jedoch ein kleines Erdgasvorkommen entdeckt, dessen kommerzielles Potential gegenwärtig noch geprüft wird.

Das neue Leitungssystem, das in ganz Großbritannien gelegt wird, um Wohnungen, Büros und Fabriken auf Erdgas umzustellen, wächst weiter. Im vergangenen Jahr wurden rund 245 km Leitungen verlegt, und die Betriebslänge des Systems erhöhte sich damit auf insgesamt 3370 km.

Fast die Hälfte aller Kunden haben ihre Geräte jetzt auf Erdgas umgestellt. Im vergangenen Jahr waren es insgesamt 2,4 Millionen Kunden, wodurch sich die Zahl auf sechs Millionen erhöht hat. Die Kosten für das Programm zur Umstellung der Geräte haben bis jetzt einen Betrag von 248 Millionen Pfund erreicht.

BI

Shell nimmt neues Destillationswerk in Betrieb

Die Shell Nederland Raffinaderij N. V. hat bei der Raffinerie in Pernis (bei Rotterdam) ein sechstes Werk für die primäre Destillation von Erdöl (Crude Distilling Unit Nr. 6, «CD-6») in Gebrauch genommen. Der Bau der Fabrik und ihres hohen Schornsteins erforderte zwei Jahre; die Investitionssumme beläuft sich auf rund 120 Millionen Gulden. Die Raffinagekapazität in Pernis nimmt nur in geringem Maße zu; das neue Werk, das 7,5 Millionen t Rohöl im Jahr verarbeiten kann, ersetzt einige unrentabel gewordene Einheiten.

Für die Rohölversorgung der Fabrik wurden zwischen Pernis und dem Anfuhrhafen Europoort eine Rohrleitung

angelegt, durch die täglich 30 000 m³ Erdöl transportiert werden kann.

Bei Entwurf und Bau der Fabrik wurde besonders auf die Verhütung von Luft- und Wasserverunreinigung geachtet. Die hierfür notwendigen Vorkehrungen erforderten mehr als zehn Prozent des Investitionsbetrages. Unverbrannte Kohlenwasserstoffe können nicht in die Atmosphäre gelangen. Sämtliche Drucksicherungen sind an ein geschlossenes System angeschlossen. Das bei dem Verfahren benutzte Wasser wird in einem geschlossenen Kreislauf gesammelt und fließt erst nach Reinigung ab.

Die Rauchgasleitungen sind an einen 213 m hohen Schornstein angeschlossen, den zweiten dieser Größe auf dem Gelände der Raffinerie. In Zukunft sollen auch andere Anlagen mit diesem Schornstein verbunden werden, so daß eine Anzahl niedrigerer Schornsteine stillgelegt werden kann.

N. W.

Zum Stande der Bundesgesetzgebung über Maß und Gewicht

Das heute geltende Bundesgesetz über Maß und Gewicht vom 24. Juni 1909 ist seit seinem Erlass zweimal revidiert worden, nämlich am 1. April 1949 und am 25. März 1954.

Bei der letztgenannten Revision, welche am 1. September 1958 in Kraft gesetzt wurde, ist u. a. in Art. 25 Abs. 2 des Gesetzes dem Bundesrat die neue Kompetenz eingeräumt worden,

«die Eichpflicht auf weitere Meßinstrumente auszudehnen sowie auch auf Gefäße, Behälter und Packungen, die zum Verkauf von Waren nach bestimmten Mengen verwendet werden».

Gestützt auf diesen Kompetenzartikel hat der Bundesrat am 15. Juli 1970 eine «Verordnung über verbindliche Angaben im Handel und Verkehr mit meßbaren Gütern» erlassen, welche am 1. September 1970 in Kraft gesetzt und mit welcher unter Vorbehalt ihres Art. 34 (Übergangsbestimmungen) verschiedene Artikel der Vollziehungsverordnung vom 12. Januar 1912 aufgehoben wurden, darunter Art. 11, welcher in Abs. 2 lit. h Flaschen unter 3 Liter für «kosmetische Mittel, chemische und pharmazeutische Produkte sowie den Vorschriften der Schweizerischen Pharmakopöe entsprechende, zu medizinischen und Heilzwecken bestimmte Flüssigkeiten» von der «Eichpflicht» ausgenommen hatte.

Die scharfe Kritik, welche sich aus weiten Kreisen des schweizerischen Wirtschaftslebens gegenüber dieser Verordnung bereits unmittelbar nach ihrem Inkrafttreten erhob und sich vor allem gegen gewisse Bestimmungen derselben richtete, welche als unzumutbar, mit untragbaren Komplikationen verbunden oder gar als undurchführbar bezeichnet wurden, sowie entsprechende gemeinsame Dé-marchen des Vorortes des Schweizerischen Handels- und Industrievereins und des Schweizerischen Gewerbeverbandes beim Vorsteher des Eidgenössischen Finanz- und Zolldepartementes, Herrn Bundesrat Celio, haben in der Folge dazugeführt, daß während der zwei Jahre dauernden Übergangsfrist in zahlreichen Konferenzen des Eidgenössischen Amtes für Maß und Gewicht mit hierfür bestellten acht Arbeitsgruppen der Industrie- und Gewerbekreise ein Ausweg aus den Schwierigkeiten gesucht wurde, welche sich aus der Verordnung vom 15. Juli 1970 ergeben hatten.

Als Ergebnis dieser Bemühungen darf vermerkt werden, daß der Bundesrat am 16. August 1972 die Verordnung vom 15. Juli 1970 revidiert und nicht weniger als 19 Artikel derselben abgeändert oder ergänzt hat, mit Inkrafttreten am 1. September 1972. Die revidierten Artikel der Verordnung sind in Ausgabe Nr. 34 der *Sammlung der eidgenössischen Gesetze* vom 25. August 1972 publiziert worden und können als Separatdruck (wie die Verordnung vom 15. Juli 1970)

bei der Eidgenössischen Drucksachen- und Materialzentrale, Fellerstraße 21, 3000 Bern-Bümpliz, gegen Nachnahme bestellt werden.

Ein nach dem Stande vom 1. September 1972 bereinigter Gesamttext der revidierten «Eichverordnung» vom 15. Juli 1970/16. August 1972 ist bisher erst in Nr. 226 des *Schweizerischen Handelsamtsblattes* vom 26. September 1972 publiziert worden. Dem Vernehmen nach bemühen sich indessen die vorerwähnten Spitzenverbände um die Vorbereitung eines Sonderdruckes der revidierten Verordnung sowie ergänzender, technischer Ausführungsbestimmungen, welche vom Eidgenössischen Amt für Maß und Gewicht zur revidierten «Eichverordnung» in Aussicht gestellt worden sind. Sobald solche Sonderdrucke erhältlich sind, werden wir an dieser Stelle darauf zurückkommen. E. A. Dünkelberg

Ein Zürcher erfand das Cellophan

Am 19. Oktober jährt sich zum hundertstenmal der Geburtstag eines Zürcher Bürgers, der mit seiner Erfindung zwar weltweit erfolgreich war, aber doch in Vergessenheit geraten ist: Dr. Jacques Edwin Brandenberger.

Jacques Brandenberger wurde am 19. Oktober 1872 als jüngster Sohn des Musikdirektors und Klavierbauers Gottlieb Brandenberger in der Enge geboren. Seine Studien an der Universität Bern schloß er 1894 mit einer Doktorarbeit ab. Der junge Chemiker wandte sich der Textilbranche zu. Nach einem Volontariat in der Zürcher Seidenfirma Fierz sammelte er praktische Erfahrungen in Färbereien, Druckereien und Bleichereien der Baumwollindustrie in Böhmen und Frankreich. 1905 wurde er zum Direktor eines Zweigbetriebes der Bleicherei und Färberei Thaon berufen. In dieser Zeit begann er mit Viscose zu experimentieren. Zwei Jahre später schon gehörte er der Leitung des Stammwerkes Thaon-les-Vosges an. Die Inhaber des Unternehmens ließen ihm freie Hand für seine experimentelle Arbeit. Rund eine Million Goldfrancs kosteten die Experimente und Vorarbeiten, bis die glasklare Cellulose-Folie, das Cellophan, produktionsreif war. 1908 konnte der Erfinder die erste Maschine für die Herstellung von Cellophan zum Patent anmelden, und fünf Jahre später entstand mit Hilfe seiner Freunde und der französischen Viscose-Gesellschaft in Bezons (Paris) die erste Cellophanfabrik. Der Erste Weltkrieg beeinträchtigte die aussichtsreiche Entwicklung, doch nach 1918 ging es wieder steil bergauf. 1926 wurde in Frankreich die zweite Fabrik eröffnet, deren Verwaltungsrat Brandenberger während vierzig Jahren angehörte. Bald wurde die Produktion auch in anderen Ländern aufgenommen: die S.A. La Cellophane vergab Lizenzen nach den USA, nach Deutschland und England. Heute wird die Weltjahresproduktion auf 550 000 Tonnen geschätzt.

In seiner Wahlheimat Frankreich hat Dr. Brandenberger die Schweiz nie vergessen. Besonders verbunden war er mit Pfäffikon im Zürcher Oberland, wo seine Frau herkommt. Für seine Arbeiten ist Brandenberger mit hohen Auszeichnungen bedacht worden. U. a. überreichte ihm das Franklin Institute of Philadelphia 1937 die Elliot-Cresson-Medaille. Er starb am 13. Juli 1954 in Zürich.

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft. 23. November: Prof. Dr. A. Cerletti (Vizepräsident des Schweizerischen Wissenschaftsrates), Probleme der schweizerischen Hochschul- und Forschungspolitik in ihrer Aktualität für die Chemie. – 7. De-

zember: Prof. Dr. W. Simon (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), Ionenselektivität von Carrier-Antibiotika und Modellverbindungen in biologischen Systemen und Membranelektroden (jeweils 17. 15 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität).

Berner Chemische Gesellschaft. 24. November: Professor Dr. W. Wiegand (Pharmazeutisches Institut der Universität Bern), Reaktionen der Isochinolyl-phenyl-Carbinole. – 8. Dezember: Prof. Dr. A. von Zelewsky (Universität Fribourg) Elektronen-Transfer-Komplexe von Koordinationsverbindungen (17. 15 Uhr im Großen Hörsaal des Anorganisch-Chemischen Institutes der Universität). – 15. Dezember: Dr. B. H. Davies (University College of Wales, Abersystwyth), Carotene Biosynthesis in fungi (17.15 Uhr im Clubraum des Theodor-Kocher-Instituts, Freiestraße 3).

Berner Biochemische Vereinigung. 30. November: Professor P. Desnuelle (Directeur du Centre de Biochimie et de Biologie moléculaire, Marseille), Specificité et localisation de l'entérokinase (17.15 Uhr im Hörsaal des Medizinisch-chemischen Instituts der Universität).

Chemische Gesellschaft Fribourg. 21. November: Professeur E. Parthé (Institut Cristallographique, Genève), Elektronenregeln zum Verständnis einfach ionisch-covalenter Verbindungen. – 12. Dezember: Prof. Dr. H. Fischer (Universität Zürich), Chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation und ihre Anwendung zur Untersuchung von Reaktionen freier Radikaler.

Société Vaudoise des Sciences Naturelles – Section Chimie. 15. November: Prof. Dr. W. Simon (Organisch-Chemisches Laboratorium der ETH Zürich), On the Ion-Selectivity of Carrier Antibiotics and Model Compounds in Biological Systems and Membrane Electrodes. – 29. November: Professeur P. Desnuelle (Directeur de l'Institut de Chimie Biologique, Université de Provence, Marseille), Quelques aspects de la catalyse induite en milieu hétérogène par la lipase pancréatique. – 13. Dezember: Professeur Jean-Marie Lehn (Institut de Chimie, Université Louis-Pasteur, Strasbourg), Cryptates: Sélectivité, Contrôle, Réactivité (17 h. 30 dans l'auditoire B 100 [premier étage] de l'Ecole Polytechnique Fédérale, Lausanne).

Chemische Gesellschaft Zürich. 22. November: Professor R. Mason (School of Molecular Sciences, University of Sussex, Falmer, Brighton, England), Organometallic Chemistry. Present Problems and Future Possibilities. – 13. Dezember: Prof. Dr. H. Schmid (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), Über die Photochemie einiger heterozyklischer Systeme (jeweils 18.15 Uhr im Saal D 2, Universitätsstraße 6, Zürich).

Chemisches Kolloquium der Universität Zürich. 28. November: Professeur A. Bruylants (Département de Chimie, Université de Louvain, Belgien), Gleichungen und ihre Anwendung zur Bestimmung organischer Reaktionsmechanismen. – 12. Dezember: Prof. Dr. D. Reinen (Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Marburg, Deutschland), Der Jahn-Teller-Effekt in der Übergangsmetallchemie (jeweils 17.00 Uhr im Hörsaal 102 der Chemischen Institute der Universität Zürich).

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich. 16. November: Prof. Dr. J. W. Mitchell (Department of Physics, University of Virginia, Charlottesville), The Theory and the Nature and Formation of the Photographic Latent Image. – 30. November: Prof. Dr. W. F. Berg (Photographisches Institut der ETH Zürich), Physik und Chemie der Silber-Halogenide (Bericht über die SPSE-Tagung in Montreal). – 14. Dezember: Dr. J. Eggers (Agfa-Gevaert AG, Leverkusen),

Übersicht über die Anwendung der ESR-Spektroskopie in der photographischen Grundlagenforschung (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal 22 f, Clausiusstraße 25).

Kolloquium für Materialwissenschaften an der ETH Zürich. Während des Wintersemesters führt das Institut für Materialwissenschaften an der ETH Zürich in Verbindung mit dem Schweizerischen Verband für die Materialprüfungen der Technik (SVMT) wiederum ein Kolloquium für Materialwissenschaften durch. Die einzelnen Veranstaltungen finden jeweils Mittwoch nachmittag 16.15 bis 18.00 Uhr im Großauditorium D 28 des Maschinenlaboratoriums der ETH, Sonneggstraße 3/Tannenstraße, statt. Der Eintritt ist frei. Für die einzelnen Veranstaltungen werden separate Einladungen versandt. Interessenten, die diese Einladungen zu erhalten wünschen, sind gebeten, dies Herrn Dr. J. Heierle, EMPA, Überlandstraße 129, 8600 Dübendorf, mitzuteilen.

Ausland

KEM-TEK 3

Dritte internationale chemisch-technische Messe

28. Januar bis zum 1. Februar 1974
in Bella Centret, Kopenhagen

Die Messe wird von Bella Centret in Zusammenarbeit mit nordischen Verbänden von Chemie-Ingenieuren veranstaltet. – In Verbindung mit der Messe, die eine geschlossene Fachmesse ist, wird ein großer chemisch-technischer Kongreß mit Vorträgen von hervorragenden Experten innerhalb des chemisch-technischen Gebietes arrangiert.

Auskünfte: Erhvervenes Udstillingselskab Bella-Centret A/S, Hvidkildevej 64, 2400 København NV.

Bücher

Handbuch der analytischen Chemie. Herausgegeben von W. Fresenius und G. Jander. Teil III: *Quantitative Bestimmungs- und Trennmethode*, Band III a α 2: *Elemente der dritten Hauptgruppe. Aluminium*. Bearbeitet von H. Bensch. 2. Auflage. XIX+716 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1972. Gebunden DM 198,-.

Die vorliegende 2. Auflage des Aluminium-Bandes der bekannten Handbuch-Reihe enthält eine umfangreiche Sammlung von Arbeitsvorschriften für die quantitative Bestimmung von Aluminium. Zunächst werden die einzelnen Analysenmethoden in der Reihenfolge Gravimetrie, Volumetrie, Photometrie usw. behandelt. Anschließend folgt die Besprechung der Trennmethode Fällung, Maskierung, Extraktion usw. Im letzten Abschnitt werden Sonderverfahren besprochen, unter anderem die gasvolumetrische Bestimmung von Al sowie die Bestimmung von Al_2O_3 in Al-Legierungen und Stahl. Auch die ältere analytische Literatur wurde möglichst vollständig berücksichtigt. Im Literaturverzeichnis zu § 1 Gewichtsanalytische Bestimmungsverfahren findet man 520 Titel, davon nur 6 % aus dem Jahre 1960 oder später. Im Gegensatz dazu enthalten die §§ 3, 4 und 5 Photometrische, fluorimetrische und nephelometrische Bestimmungsverfahren sowie § 7 Spektrochemische Bestimmungsverfahren 451 bzw. 287 Zitate mit 33 % bzw. 53 % von 1960 oder später. Man kann sich fragen, ob ein so großer Ballast an zum Teil sicherlich nur noch historisch interessanter Literatur mitgeschleppt werden soll. Andererseits gehört es zweifellos zu den Aufgaben des Handbuches für analytische Chemie, bewährte alte Methoden davor zu schützen, in Vergessenheit zu geraten. – Das ein-

leitende 19 Seiten lange Kapitel Grundlagen der Chemie des Aluminium-Ions in wässrigen Systemen trägt nach Ansicht des Rezensenten zur Kenntnis der Lösungsschemie von Aluminium leider kaum etwas bei. Die Darstellung der physikalisch-chemischen Hintergründe ist veraltet, Hinweise auf neuere Literatur sucht man vergebens, einige Angaben bestehend aus dem Namen des Autors und einer Jahreszahl sind ohne Verweis auf ein genaueres Zitat wertlos. Bei der Besprechung der Komplexverbindungen des Aluminiums wurde nicht einmal die wichtigste einschlägige Kompilation von Gleichgewichtsdaten (L. G. Sillén und A. E. Martell, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, Special Publ. Nr. 17, Chem. Soc. London 1964 und 1971) erwähnt. Dennoch sichert das mit ungewöhnlichem Fleiß gesammelte Tatsachenmaterial dem Buch einen großen Leserkreis unter den Analytikern.

H. Gamsjäger

Environmental Quality and Safety. Chemistry, Toxicology and Technology, Vol. 1. Edited by F. Coulston and F. Korte. X+268 pages. Verlag Thieme, Stuttgart, und Academic Press, New York 1972. Gebunden DM 58,-.

Mit «Environmental Quality and Safety» ist eine neue Publikationsserie entstanden, deren Bände in halbjährlicher Folge erscheinen sollen. Die Form ist derart gewählt, daß die Reihe zugleich Originalpublikationen, Zeitschriften-artikel und Monographien umfassen wird. – Nachdem in den letzten Jahren eine Vielzahl von chemischen Stoffen, oft unbeachtet ihrer Nützlichkeit, aus Umweltschutzgründen angezweifelt und in Frage gestellt worden sind, ist es eine Zielsetzung der neuen Serie, eine Basis für die Behandlung und Gegenüberstellung der verschiedenartigen Aspekte zu schaffen. – Band 1 (*Global Aspects of Chemistry, Toxicology and Technology as Applied to the Environment*) umfaßt 19 Aufsätze in der Form von Originalbeiträgen und Übersichtsartikeln. Es werden die sich im Zusammenhang mit verschiedenen chemischen Stoffklassen ergebenden Umweltschutzprobleme behandelt. – Der Schwerpunkt der Beiträge liegt in der Behandlung von Pestiziden, deren Persistenz, Toxikologie und ökologischer Bedeutung. Nebst den natürlichen Abbau-, Umwandlungs- und Metabolisierungsprozessen gelangen Untersuchungsmethoden sowie die Gesichtspunkte der Übertragbarkeit von tierökologischen Erkenntnissen auf den Menschen zur Diskussion. – Ein Anhang enthält Abstracts und einige Beiträge von allgemeiner Bedeutung. – Der vorliegende Band hat vom fachlichen Standpunkt aus ein hohes Niveau und weist wegen der besonderen Gestaltung zugleich einen großen informativen Wert auf. Er richtet sich deshalb keineswegs etwa nur an den Spezialisten.

B. Böhlen

Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis. Par F. D. Snell et L. S. Ettre. Vol. 15: Ion Exchange Resins to Mercaptans. XVI + 574 pages. Wiley-Interscience, New York/London 1972. Relié £ 21.25.

Ce 15^e volume, à l'exemple des autres, est destiné plus aux techniciens chimistes qu'aux chimistes universitaires. En effet, il traite essentiellement des applications pratiques et industrielles et les auteurs ont évité toutes considérations théoriques. De nombreux tableaux donnent les propriétés des composés étudiés, tant physiques que chimiques et leurs spécifications commerciales. On y trouve les solubilités mais on ne parle pas de produits de solubilité, ni de constantes d'acides et de complexes. Par contre, les modes opératoires analytiques sont très clairement présentés. – Les auteurs proposent pour chaque composé plusieurs méthodes parmi les plus récentes, particulièrement bien choisies, avec le mode d'emploi détaillé et les références bibliographiques utiles. Pour le plomb par exemple, outre les méthodes spectrophotométriques (qui comprennent l'ab-

sorption atomique) sont décrits les divers dosages par électroanalyse (polarographie, ampérométrie). Il est traité non seulement du dosage du plomb mais aussi des diverses impuretés qu'on rencontre le plus fréquemment dans la pratique, dans cet élément et ses alliages. – Outre le plomb, les principaux chapitres de ce volume sont: les résines échangeuses d'ions (en quelque 20 pages), le fer, ses alliages et quelques composés, les esters de l'acide isocyanique, l'acide lactique et ses dérivés, le lanthane, la chaux et le calcaire, les gaz de pétrole, le lithium et ses composés, le L.S.D., les lubrifiants, le magnésium et ses composés (64 p.), l'acide malonique et ses composés, le manganèse et ses dérivés, la margarine, les allumettes et les mercaptans. – Les bibliographies en fin de chaque chapitre sont succinctes mais à première vue, judicieusement choisies et vont dans la plupart des cas jusqu'en 1970. – Cet ouvrage, nous l'avons déjà dit, est susceptible de rendre de grands services aux chimistes analystes praticiens qui pourront très rapidement se faire une idée des possibilités de dosage de telle ou telle substance et de la façon de procéder.

Denys Monnier

Selective Organic Transformations, Vol. 2. Herausgegeben von B. S. Thyagarajan. XII+352 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 7.85.

In dieser Buchreihe werden stereospezifische oder für Reaktionen an bestimmten funktionellen Gruppen selektive synthetische Methoden von verschiedenen Autoren in Übersichten zusammengefaßt. Im vorliegenden zweiten Band behandeln zwei Kapitel die Anwendung von Blei-IV-tetracetat, nämlich zur Oxydation von Alkoholen und zur Oxydation von Olefinen. Ein weiteres, die stereoselektive Öffnung von Epoxiden referierendes Kapitel ist bevorzugt den mechanistischen Aspekten dieser Reaktion gewidmet. Die in den letzten Jahren von verschiedenen Gesichtspunkten aus bearbeiteten Vinylradikale bilden Gegenstand eines Abschnittes. Hier steht die Frage des Hybridisierungsgrades solcher Radikale zur Diskussion, weil damit die Stereochemie in enger Beziehung steht: linear im Falle eines sp -Hybrides oder in zwei um 90° verdrehten Ebenen bei sp^2 -Hybridisierung. Die neuern Aspekte des stereochemischen Verlaufes der Eliminierungsreaktion nach Hofmann werden in einem Kapitel eingehend beschrieben. Schließlich ist das letzte Kapitel der Besprechung des Verlaufes der Birch-Reduktion an Cyclopropan-Derivaten gewidmet. – Text und Formeln sind von lobenswerter Klarheit; das Buch kann einem synthetischen Labor von großem Nutzen sein.

O. Schindler

The Challenge of Life. Biomedical Progress and Human Values. Roche Anniversary Symposium (Basel, 31 August to 3 September 1971). Edited by R. M. Kunz and H. Fehr. Experientia Supplementum 17. 456 pages. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1972.

Über das Jubiläum anlässlich des 75jährigen Bestehens der Firma Hoffmann-La Roche war in *Chimia* 25 (1971) auf S. 370–1 berichtet worden. Der wissenschaftliche Inhalt des bei dieser Gelegenheit abgehaltenen Symposiums, das unter der Chairmanship von Alexander Lord Todd stand, liegt heute in einem sorgfältig redigierten und ausgestatteten Buche vor. Wie das Symposium selber war, so ist auch die Publikation dreisprachig (Deutsch, Englisch, Französisch) und läßt die meisten Redner in ihrer Muttersprache zu Worte kommen. – Die erste Hälfte des Buches umfaßt die Verhandlungen in ihrer chronologischen Reihenfolge. Der Eröffnungssitzung folgt die Diskussionsrunde über die Fragwürdigkeiten, die mit den neuesten Vorstößen auf dem Gebiet der biomedizinischen Forschung verbunden sind. Nachdem Naturwissenschaftler und Mediziner diese Fragen

erörtert haben, weitet sich der Kreis der Teilnehmer zum wahrhaft interdisziplinären Gespräch über die Auswirkungen des biomedizinischen Fortschritts auf Gesellschaft und Individuum. Die dritte Sitzung steht unter dem Motto «Recht auf Gesundheit» und befaßt sich mit dem Sinn der Gesundheit, der Beziehung zwischen Arzt und Patient, mit medizinischen Forschungsgebieten, die im Interesse der Volksgesundheit gefördert werden sollen, mit Präventivmedizin und den sozialen, rechtlichen und politischen Implikationen eines «Rechtes auf Gesundheit». In der Schlußsitzung versuchen Vertreter aller Disziplinen, von ihrem Standpunkt aus eine Gesamtschau des am Symposium Erarbeiteten zu geben. – Die zweite Hälfte des Bandes beinhaltet jene sechzehn Aufsätze, die dem Teilnehmer in gedruckter Form als Gesprächsgrundlage vorlagen. Diese Sammlung ist eine Fundgrube hervorragender Arbeiten natur- und geisteswissenschaftlicher Richtung und sollte mindestens teilweise studiert werden, bevor man sich den Verhandlungen zuwendet. Der Leser wird sich zuerst mit den Vertretern der eigenen Disziplin befassen, aber es lohnt sich, anhand dieser Referate auch an Sachgebiete heranzugehen, die ihm zunächst fernliegen; auf diese Weise wird er sich davon überzeugen, wie bereichernd und notwendig das interdisziplinäre Gespräch heutzutage ist. Wer sich ernsthaft über unsere hochentwickelte Zivilisation und ihre Zukunft Gedanken macht, sollte der anspruchsvollen Herausforderung, welche dieses Buch darstellt, nicht ausweichen.

Film-Forming Compositions, Part III: *Treatise on Coatings*, Vol. 1. Edited by R. R. Myers und J. S. Long. XXVI+578 Seiten. Verlag Dekker, New York 1972. Gebunden \$ 48.75.

Von dem fünfbändigen Werk *Treatise on Coatings*, mit Band 1: *Film-Forming Compositions* (3 Teile), Band 2: *Characterization of Coatings* (2 Teile), Band 3: *Pigments*, Band 4: *Formulations*, Band 5: *Qualitative and Quantitative Analysis and Manufacture*, ist der dritte Teil des Bandes 1 erschienen, vorwiegend auf amerikanischer und etwas deutscher und russischer Literatur aufgebaut. Ähnlich wie der erste und zweite Teil des Bandes 1 sind auch hier die verschiedensten Kapitel in bunter Mischung angeordnet: *Dimer Acids in Surface Coatings*, *Emulsion Technology*, *Phenolic Resins for Coatings*, *Plasticization of Coatings*, *Fatty Polyamides and their Applications in Protective Coatings*, *Polycarbonate Resins*, *Reactive Polyesters*, *Varnishes*, *Reactive Silanes as Adhesion Promoters to Hydrophilic Surfaces*, *Surface-active Agents*, *Shellac*, *Tall Oil in Surface-Coatings*, *Silicones in Protective Coatings*. – Für den Spezialisten, der sich im Lack- und Bindemittelgebiet auskennt und weiß, wo er suchen muß, ist das Buch eine Fundgrube wertvoller Details. Leider ist von den Herausgebern die logische Folge der Themen und damit die Geschlossenheit des Bandes nicht herausgearbeitet worden. Dies zeigt sich auch wieder in einem äußerst spärlichen Inhaltsverzeichnis. So sind z. B. die in verschiedenen Kapiteln erwähnten wichtigen Methoden der Gaschromatographie, des Löslichkeitsparameters, der HLB Griffins, des Danielschen Flowpoints im Sachregister nicht erwähnt und können erst bei detaillierter Lektüre aufgefunden werden. Dem amerikanischen Charakter des Buches entsprechend werden die modernen in Europa ausgearbeiteten Methoden, z. B. über Pigment/Bindemittel-Wechselwirkung nicht angeführt. Grenzflächenenergien werden allein auf Randwinkelmessungen basiert, dieneil in der Schweiz nachgewiesen werden konnte, daß Randwinkelmessungen bei Pigmentpulvern als Maß für die Grenzflächenenergie irreführen können. – Als Positivum muß hervorgehoben werden, daß dieser Band einige sehr interessante Kapitel enthält, wie z. B. die Verwendung von dimeren Säuren in Filmbildungskompositionen, die silikonisierten Polyester, die reaktiven Silane

als Haftverbesserer auf hydrophilen Oberflächen, usw. Das Kapitel über Shellac dürfte durch die modernen Harze etwas überholt sein. – Alles in allem kann das Buch mit seiner Fülle von Erkenntnissen und Erfahrungen dem Fachmann sehr empfohlen werden. Als Einführung in das Gebiet der Kunstharzbeschichtungstechnik ist es nicht geeignet. – Es wäre sehr zu begrüßen, wenn die Herausgeber nun nach dem Erscheinen dieses dritten Teiles der *Film-Forming Compositions* ein Tabellenwerk herausgeben würden, in welchem die in den drei Bänden enthaltenen Filmeigenschaften und Gebrauchswerte auf gemeinsamem Nenner vereinheitlicht zu Vergleichszwecken zusammengefaßt würden, besitzen wir doch seit wenigen Jahren Methoden, die parameterarme, reproduzierbare Vergleichswerte ermitteln lassen!

K. M. Oesterle

Unesco Survey of Chemistry Teaching at the University Level. 212 pages. Available from: IUPAC Secretariat: Bank Court Chambers, 2–3 Pound Way, Cowley Centre, Oxford OX4 3YF (U. K.). US \$ 3.00 (£ 1.00).

This survey has been prepared by IUPAC at the invitation of Unesco with the aim of providing a comparative assessment of university-level courses designed to educate chemists in different regions of the world. Contributors from 22 countries were invited to provide short reports, surveying the situation under three headings—general information, main problems, and new trends. The actual survey was prepared on the basis of these reports; the individual reports are attached as an appendix. – The survey is intended to be illustrative rather than definitive; in the present state of university chemistry teaching, where so many changes are being considered but so few have actually occurred, a nondefinitive survey is unavoidable. This presentation of the overall situation will nevertheless be of assistance to all those responsible of teaching chemistry at university level.

Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie. 4. neu bearbeitete und erweiterte Auflage. Band 1: Allgemeine Grundlagen der Verfahrens- und Reaktionstechnik. Herausgegeben von E. Bartholomé, E. Biekert, H. Hellmann und H. Ley. XX + 643 Seiten. 328 Zeichnungen und 132 Tafeln. Verlag Chemie, Weinheim 1972. Gebunden DM 285,- (Subskriptionspreis), etwa DM 315,- endgültiger Preis.

Schon die dritte Auflage des «Ullmanns» gehörte zum Standardwerk jeder technisch-naturwissenschaftlich orientierten Bibliothek. In ihm fand man über alle Gebiete der technischen Chemie gedrängte Informationen in glänzender Darstellung. Seit der Herausgabe des 1. Bandes der 3. Auflage sind indes schon 21 Jahre vergangen. Für den «Ullmann» ergab sich die Erfordernis, mit der Entwicklung Schritt zu halten. Die Herausgeber zogen eine völlig neu bearbeitete 4. Auflage der Möglichkeit, das Hauptwerk durch Ergänzungsbände zu komplettieren, vor. Wie enorm die Entwicklung gerade auf dem Sektor des chemischen Apparatebaus und der Verfahrenstechnik ist, wird durch die Tatsache unterstrichen, daß aus dem einen Band der alten Auflage nunmehr deren vier in der neuen geworden sind! – Der erste dieser vier der Verfahrens- und Reaktionstechnik gewidmeten Bände vermittelt in 10 Kapiteln ein umfassendes Bild der Grundlagen. Das 11. Kapitel behandelt ausführlich das leider oft vernachlässigte mathematische Rüstzeug. Neu aufgenommen gegenüber der 3. Auflage wurde das Kapitel «Dimensionslose Gruppen, Dimensionsanalyse, Ähnlichkeit und Modelle». Die Anwendung der Dimensionsanalyse auch in anderen Kapiteln ist typisch für den momentanen Entwicklungsstand der Verfahrenstechnik. Mit Hilfe der Modelltheorie ist es möglich, Verfahren direkt vom Kleinversuch in die Hauptausführung zu übertragen.

Sind die maßgebenden dimensionslosen Kennzahlen in Modell und Hauptausführung gleich, so darf auf physikalische Ähnlichkeit der beiden geschlossen werden. Neu aufgenommen worden sind aber auch die Kapitel «Empirische Regeln zur Abschätzung physikalisch-chemischer Eigenschaften von Gasen und Flüssigkeiten» – ein Kapitel, das speziell den Praktiker ansprechen wird –, «Chemische Kinetik (Mikrokinetik)» und «Grundlagen der chemischen Reaktionstechnik». Als besonders wertvoll dürften sich auch die neuen Kapitel «Statistische Methoden beim Planen und Auswerten von Versuchen» und «Optimierung chemischer Reaktionen» erweisen, sind dies doch Gebiete, die sich noch einer viel zu geringen allgemeinen Kenntnis erfreuen. Die bekannten Kapitel «Grundlagen der chemischen Thermodynamik», «Strömungslehre», «Wärmeleitung und Wärmeübertragung» sowie «Diffusion und Stoffübergang» erfuhren eine grundlegende Neubearbeitung und teilweise Umgruppierung. Alle Kapitel können unabhängig voneinander gelesen werden und stellen in sich geschlossene Abhandlungen dar. Weiterführende Literatur ist am Ende jedes Kapitels aufgeführt. Die prägnanten und gut verständlichen Formulierungen aller Abschnitte laden zu einem direkt als vergnüglich zu bezeichnenden Studium ein. Als höchst bedauerlich ist die Tatsache zu betrachten, daß man die Neuauflage nicht auch dazu benutzt hat, konsequent auf das Internationale Maßsystem (SI) umzustellen: so findet man die verschiedensten Druckeinheiten, wie z. B. at, atm, Torr, mm QS (!); nur das Bar bzw. das N m^{-2} ist nicht anzutreffen! Weitere ähnliche Beispiele könnten aufgeführt werden. Besonders unglücklich ist die Vermischung verschiedener Maßsysteme: z. B. m kp/kg für die Einheit der inneren Energie (S. 134). D. Vortmeyer bemerkt im Kapitel «Dimensionsanalyse» S. 199 treffend: «... ist es im Interesse der Kommunizierbarkeit zwischen den verschiedenen Disziplinen und den verschiedenen Ländern sinnvoll, sich auf ein Einheitensystem zu einigen.» Dieser Empfehlung wird nicht mit der wünschenswerten Konsequenz nachgelebt. – Auch was die Symbole von Größen anbelangt, findet man nicht durchgehende Einheitlichkeit: Es ist für den Leser verwirrend, für eine Fläche sowohl O wie F und A zu finden, für eine Arbeit W und A , usw. – Es bleibt sehr zu hoffen, daß in den noch ausstehenden Bänden das Internationale Maßsystem gemäß DIN 1301 und die Symbole von Größen gemäß DIN 1304 verwendet werden. Die in DIN 1301 nicht enthaltenen Einheiten (auch das Ängström gehört dazu!) sind in Deutschland z. B. nur noch bis längstens zum 31. 12. 1977 zugelassen, dabei ist doch anzunehmen, daß der «Ullmann» dieses Datum überdauern wird! – Trotz dieser kleinen Schönheitsfehler darf der 1. Band des neuen «Ullmann» vorbehaltlos empfohlen werden, und man kann sich auf das Erscheinen der folgenden Bände nur freuen.

P. Jakober

Zeitschriften

Chemie-Ingenieur-Technik. Herausgeber: Gesellschaft Deutscher Chemiker. Dechema Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen. Verein Deutscher Ingenieure: Verfahrenstechnische Gesellschaft. Hauptschriftleitung: D. Moegling und K. Steffes, 6940 Weinheim/Bergstraße, Boschstraße 12. Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim/Bergstraße.

Nr. 16, 44. Jahrgang, August 1972: Untersuchungen zur Ausweitung der Wirksamkeit eines Nachverbrennungskatalysators, G.-M. Schwab und G. Donga. – Zum Problem der Beseitigung von Sondermüll, W. Schenkel und G. W. von Vel-

sen. – Kontinuierliche Messung der Atmungsaktivität von Belebtschlamm, Th. Mann. – Aufbereitung von Abfallgips aus der Phosphorsäure-Produktion nach dem Giulini-Verfahren, H. J. Förster. – Kinetik der katalytischen Graphitierung durch Eisen-Metalle, E. Fitzer und W. Weisweiler. – Berechnung des Strömungsverlaufs in einer Wirbelkammer unter Berücksichtigung der Grenzschicht, K. Borho, W. Gregor und H. Reichert. – Optimieren von Rührern für eine maximale Ableitung von Reaktionswärme, J. Pawlowski und M. Zlokarnik. – Markt- und Verfahrensübersicht für Phthalsäureanhydrid (PSA), Teil I: Verfahren zur PSA-Erzeugung und Rohstoff-Situation, H. Haase.

Nr. 17, 44. Jahrgang, September 1972: Zwischenprodukt-Gewinnung in hintereinandergeschalteten Röhreinheiten, W. Gestrich. – Phasenverhalten von Äthylen/Polyäthylen-Gemischen unter hohem Druck, R. Steiner und K. Horlé. – Mathematische Hilfsmittel und Verfahren zur praktischen Anwendung der logarithmischen Normalverteilung, J. P. Hosemann. – Die Bond-Graph-Darstellung, ein Hilfsmittel für die Simulation dynamischer Systeme, B. Brouër. – Generator zur Gewinnung von Sauerstoff aus Wasserstoffperoxid, H. Cnobloch, D. Kühl, M. Marchetto und H. Poppa.

Chemiker-Zeitung. Chemie / Technische Chemie / Chemie-wirtschaft. Herausgeber: Dr. phil. Alfred Hüthig. Redaktion: PD Dr. rer. nat. Klaus Maas, Dr. rer. nat. Heinz Möllinger, Prof. Dr. Ing. Hermann Vollbrecht und Dipl.-Ing. Erik Zimmer. Dr. Alfred Hüthig Verlag GmbH, D-6900 Heidelberg 1.

Nr. 9, 96. Jahrgang, September 1972: Technische Phosphorchemie – Stand und Entwicklungstendenzen, G. Heymer und H.-D. Wasel-Nielen. – Lineare Halogenphosphazene, H. W. Roesky. – Phosphororganische Verbindungen aus elementarem Phosphor und Phosphorwasserstoff – einige Synthesen und ihre wirtschaftlichen Aspekte, H. Staendek. – Chemie und Stereochemie schwefel- und selenhaltiger organischer Phosphorverbindungen, J. Michalsky und W. J. Stec. – Bildung und Reaktionen von α -Phosphoryl-Carbanionen, G. Sturtz, G. Lavielle und H. Normant. – Die Schwingungsspektren von Phosphorverbindungen, J. Goubeau. – NMR-Spektroskopie von Phosphorverbindungen, E. Fluck. – Phosphor-Bestimmung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse, Lieselotte Beitz.

Nr. 10, 96. Jahrgang, Oktober 1972: Lichtempfindliche Systeme in der Reproduktionstechnik, E. Reckziegel. – Photopolymerisation, H. Barzynski, K. Penzien und O. Volkert. – Lichtempfindliche Schutzlacke in der Mikroelektronik, F. Brunner, H. Poetsch und F. Schwarzbach. – Organische Photoleiter in der Elektrophotographie, von J. Rochlitz. – Phototrope Gläser – Eigenschaften und Anwendungen, R. J. Araujo, G. K. Megla, G. P. Smith und S. D. Stookey. – Chromatographische Identifizierung von photographischen Entwicklersubstanzen, F. Schlegelmilch und W. Günther.

CZ Chemie – Technik. Verfahrenstechnik, Chemische Apparatur, Betriebs- und Laborpraxis. Redaktion: CZ-Chemie – Technik, 6900 Heidelberg 1. Dr. Alfred Hüthig Verlag GmbH, D-6900 Heidelberg 1.

Nr. 9, 1. Jahrgang, September 1972: Hilfsmittel und Methoden der Anlagenplanung, E. Klapp. – Berechnen von Rohrleitungen für Großanlagen, K. Thormann. – Rohre und Armaturen. – Bauteilgeprüfte Sicherheitsventile für Gase und Dämpfe. – Grundlagen des Wärmeüberganges bei der Verdampfung, K. Stephan und G. Hesse. – Thermische Verfahrenstechnik. – Stoffzerlegung durch partielle Gegenstrom-Direktkondensation, R. Billet. – Kontinuierliche Konzentrationsmessung Schwerer Elemente mit Hilfe der γ -Absorptiometrie, G. Baumgärtel und K. Bier. – Radionuklid- und Rönt-

gen-Meßtechnik. – Automatische Verbrennung für routinemäßige Probenaufbereitung in der Flüssigkeits-Szintillations-Spektrometrie, E. Rapkin und A. Reich. – Analysentechnik.

Die Naturwissenschaften. Organ der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte. Herausgeber: Hansjochem Autrum und Friedrich L. Boschke. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York.

Nr. 9, 59. Jahrgang, September 1972: 150 Jahre Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte. – Untersuchungen in der «Großen Bonner Kugel», W. Groth, K. H. Becker, G. H. Gomsa, A. Elzer, E. Fink, W. Jud, D. Kley, U. Schurath und D. Thran. – Paleoclimatologie: Present Status, A. E. M. Nairn. – Der Mars. – Die molekulare Evolution proteolytischer Enzyme, G. Pfeiderer und R. Zwilling. – The Presence of Wax Esters in Marine Planktonic Copepods, R. F. Lee, Judd C. Nevenzel and G.-A. Pfaffenhöfer. – Die Lagerung radioaktiver Abfälle, H. Krause.

Neuerscheinungen

Ion Exchange and Membranes. Science and Technology of Dynamic Macromolecules. Edited by J. A. Mikes. 71 Grace Avenue, Great Neck, New York (N. Y.) 11021 (U. S. A.).

N. 1, Vol. 1, August 1972: Guest Editorial I, G. E. Boyd. – Guest Editorial II, Dynamic Polymers, C. Calmon. – Guest Editorial III, Osmotic Phenomena Involving Ion Exchange, G. Dickel. – Guest Editorial IV, F. Helfferich. – Guest Editorial V, Permeability of Liquids and Solutes across Membranes, F. de Korösy. – Guest Editorial VI, T. R. E. Kressman. – Guest Editorial VII, The Birth of a New Journal, R. Kunin. – Guest Editorial VIII, Olof Samuelson. – Guest Editorial IX, An Approach to Adsorption Technology Research Based on the Principles of Bioenergetics, D. E. Weiß. – On the Feasibility of Recovering Nickel from Plating Wastes by Electrodialysis, D. S. Trivedi and R. Prober. – Sorption of Praseodymium by Cation Exchange Resin from Mixtures of Sodium Nitrate and Nitric Acid, J. A. Kelley, R. M. Wallace and R. L. Snow. – Sodium Recovery from a Pulp Mill Waste Effluent by Ion Exchange, A. Himsley. – CMMB-Cation Modified Mixed Bed. An Efficient Low Cost Two Tank Demineralization System, G. J. Crits. – Sulfone Formation During The Sulfonation of Crosslinked Polystyrene, S. Goldstein and G. Schmuckler.

Sehr gut erhaltene Tanks aus Rein-Al 99,5 %

15 Stück à 16 700 l 15 Stück à 18 200 l
und viele andere Größen von 1000 bis 15 000 l können wir sofort aus Vorrat liefern!

Gebrüder Manss, D-35 Kassel-Bettenhausen, Postfach 134, Tel. (0561) 5 81 47-48.

Fachgerechte Übersetzungen



in allen Kultursprachen, auf allen Gebieten der
Chemie · Medizin · Pharmazie
in sachlich und stilistisch einwandfreier, druckreifer Ausführung

Beiroth + Eckstein

Techn.-wissenschaftl. Übersetzungsbüro
8008 Zürich, Florastraße 28 Tel. 01 32 71 42

Forschung Wissenschaft

Stabilität und Funktion des photographischen latenten Bildes

Von W. F. BERG

Photographisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule (ETH) in Zürich

Summary

The most important points of the present review are the following:

(1) The kinetics of development of the individual grain in a photographic layer are determined by electron transfer from solution to the latent-image nucleus. This is not affected by variations in temperature and is controlled by the size of the contact area between solution and nucleus.

(2) The stability of such a nucleus can be visualized with the help of an electron energy level diagram in which a definite level can be assigned also to the surrounding solution.

(3) With the onset of development the first step is an enlargement of the individual centre. Later on the mode of development changes in dramatic fashion: the number of centres increases, and threads are formed. It is this stage which is probably most important in the global kinetics of development of a coated layer.

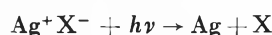
I. Einleitung

Wenn ein Film in der Kamera eine korrekte Belichtung erfahren hat, ist mit jetzigen Methoden keinerlei direkte physikalische oder chemische Änderung festzustellen: das Bild ist «latent». In einer geeigneten reduzierenden Lösung, dem Entwickler, werden jedoch die vom Licht getroffenen Silberhalogenid-Mikrokristalle, die «Körner» der photographischen Emulsion, zu Silber reduziert: die verschiedenen Grautöne der Photographie entstehen durch die von Stelle zu Stelle verschiedene Bevölkerrungsdichte der Silberkörner.

Das latente Bild dient als Katalysator des Entwicklungsprozesses: genügend belichtete Körner werden viel schneller reduziert als unbelichtete. Es ist dies ein frappantes Beispiel der Katalyse, da äußerst geringe Mengen des Katalysators zureichen, um die Reduktion stark zu beschleunigen. Über ihren Mechanismus sind wir noch nicht genügend unterrichtet, obwohl er den vielleicht wichtigsten Aspekt der Photographie darstellt, da wir ihm die hohe Lichtempfindlichkeit photographischer Schichten verdanken. Was wir bislang über den Mechanismus wissen, soll hier – naturgemäß aus etwas persönlicher Sicht – dargelegt werden; die Natur und die Stabilität des latenten Bildes sind eng mit diesen Fragen verbunden. Während der letzten zwei Jahre ist eine Reihe von Arbeiten erschienen, die die gängigen Vorstellungen über die Entwicklung umstoßen; es ist dies ein wichtiges und faszinierendes Gebiet.

II. Natur des latenten Bildes

Wenn eine photographische Schicht stark belichtet wird, entsteht die «direkte Schwärzung»: das Silberhalogenid wird durch Photolyse zersetzt.



Das Silber entsteht in der Form kleiner metallischer Teilchen; das Halogen entweicht oder wird chemisch gebunden. Nach den klassischen Arbeiten von EGGERT und seinen Mitarbeitern ist unter günstigen Bedingungen die Quantenausbeute eins. Zur Entstehung des latenten Bildes braucht man größenordnungsmäßig 10^8 -mal weniger Licht, was der Anzahl der Ionenpaare in einem Emulsionskristall entspricht; d.h. daß die Absorption von nur wenigen Quanten pro Kristall genügt, um den Zustand des latenten Bildes zu erzeugen. Es wird allgemein angenommen, daß diese wenigen Quanten ebenfalls atomares Silber erzeugen, jedoch wissen wir nichts über seine Form, und mit Sicherheit können wir wohl nur sagen, daß ein lokaler stoichiometrischer Überschuß an Silber entstanden sein muß.

Jedenfalls genügt die Absorption eines einzelnen Lichtquants noch nicht, den latenten Bildzustand zu erzeugen. Ein großer Prozentsatz der Kristalle reagiert jedoch schon auf die effektive Absorption von 4 Quanten^{1, 2, 3, 4}. Daß mehr als ein Quant notwendig ist, daß also der Aufbau des latenten Bildzustandes ein Mehrstufenprozeß ist, geht aus dem Phänomen des Reziprozitätsfehlers hervor, dem alle Emulsionen unterliegen: photographische Empfindlichkeit hängt von Intensität des Lichts und Belichtungszeit separat, und nicht nur von ihrem Produkt, der Belichtung ab, mit anderen Worten vom zeitlichen Abstand der Absorption der Quanten im Korn. Bei einer gewissen Belichtungszeit hat die Emulsion optimale Empfindlichkeit; bei längeren und kürzeren Zeiten wird sie weniger empfindlich. Wir definieren dementsprechend den Langzeit- und Kurzzeitfehler.

Die Liste der angeführten Arbeiten macht keinen Anspruch auf Vollständigkeit und vor allem nicht auf Genauigkeit in Priorität. Der Zweck ist, dem Leser Zugang zu den einschlägigen Arbeiten zu verschaffen.

¹ G. C. FARNELL und J. B. CHANTER, *J. Photogr. Sci.* 9 (1961) 73.

² A. MARRIAGE, *ibid.* S. 93.

³ J. F. HAMILTON und B. E. BAYER, *J. Opt. Soc. Amer.* 55 (1965) 439, 528.

⁴ G. R. BIRD, R. C. JONES und A. E. AMES, *Appl. Optics* 8 (1969) 2389.

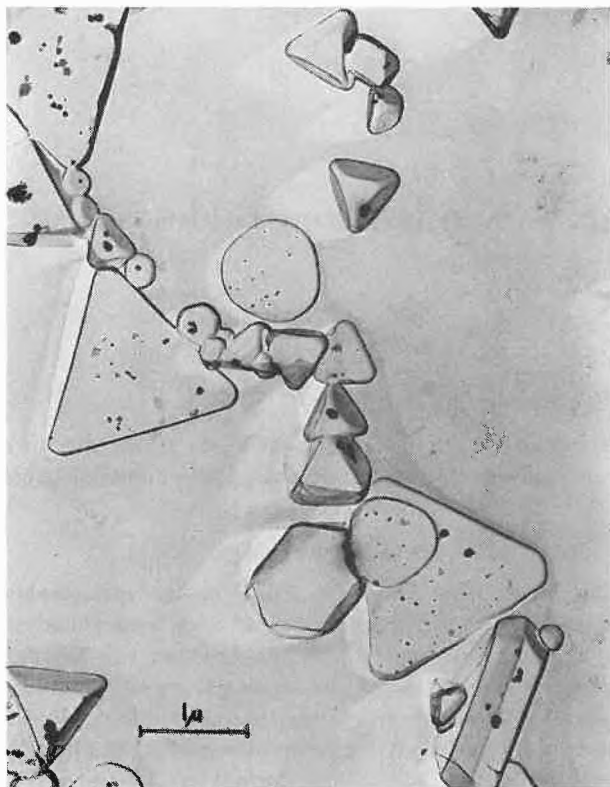


Abb. 1. Elektronenmikroskopische Aufnahme von den Silberhalogenidkristallen (Körnern) einer Emulsion (Aufnahme W. Gross)

So ist der Aufbau des latenten Bildes als ein Mehrstufenprozeß anzusehen. Das Resultat der Absorption des ersten Quants: das erste Silberatom, ist weitgehend instabil; je nach Umständen liegt seine Lebensdauer zwischen Millisekunden⁵ und 10 Sekunden⁶. Das Resultat der effektiven Absorption von mindestens zwei Quanten ist das «Vorkeimbild»⁷, mit einer Lebensdauer von zwischen Stunden und Monaten⁸. Der Langzeitfehler ist auf den Aufbau des Vorkeimbildes beschränkt: wenn Vorkeime einmal vorhanden sind, tritt kein weiterer Langzeitfehler auf.

Das Vorkeimbild ist noch nicht imstande, die Entwicklung zu katalysieren; hierzu ist die Absorption von mindestens ein bis zwei weiteren Quanten notwendig. Die Bezeichnung *Vorkeim*-Bild enthält die gängige Vorstellung eines während der Photolyse entstandenen Silberteilchens, des Bild- oder Entwicklungskeims, mit all den weiter oben angebrachten Reservationen. Ein Prozeß der Aggregation des Silbers ist ein wesentlicher Teil unserer Vorstellungen, da es undenkbar scheint, daß mehrere isolierte Silberatome das chemische Verhalten der Kristalle irgendwie wesentlich beeinflussen könnten.

Daß es sich um recht stabile Teilchen handeln muß, zeigen verschiedene frappante Versuche. So kann man Kristalle eines Silberhalogenids mit latentem Bild in ein anderes – weniger lösliches – Halogenid konvertieren, ohne daß die Bildkeime dabei verlorengehen⁹. Weiterhin kann man eine belichtete Emulsion zuerst ausfixie-

ren, wobei eine glasklare Schicht entsteht, die aber noch die Bildkeime enthält; diese lassen sich dann in einem Versilberungsbad, dem «physikalischen Entwickler», zu massiven Silberkörnern aufbauen: das latente Bild dient als Keim, auf dem sich das übersättigte Silber vorzugsweise niederschlägt. All dies ist kaum vorstellbar unter der Annahme, daß der Bildkeim einfach ein Aggregat von Silberatomen darstellt: eine Stabilisierung durch die Umgebung muß eine wichtige Rolle spielen.

III. Stabilität des latenten Bildes

Den Mangel an Stabilität der Keime, wenigstens im Wachstumsstadium, hat man bislang durch Rekombination erklärt: die Photolyse wird durch Verbindung des elementaren Silbers und Halogens rückgängig gemacht. Diese Vorstellung ist durch neuere Arbeiten von JAMES und seinen Mitarbeitern¹⁰ erschüttert worden.

Diese haben gezeigt, daß der Langzeitfehler photographischer Schichten verschwindet, wenn die Belichtung im Vakuum stattfindet. Das Wesentliche scheint die Abwesenheit von Sauerstoff zu sein, da man nach Evakuierung auch ungestraft in trockenem Stickstoff belichten kann. Dies trifft für die Keime an der Oberfläche – das «Oberflächenbild» – zu; das «Innenbild», das von einem normalen Entwickler nicht genutzt wird und das nur durch spezielle Methoden erfaßt werden kann, zeigt auch nach Evakuierung einen Langzeitfehler, obwohl in verringertem Maße.

Man muß also schließen, daß die Instabilität der Oberflächenkeime auf ihrer Oxydation durch den Luftsauerstoff beruht. Zu dem gleichen Schluß kamen schon ALBOUY und FARRAGGI¹¹ bei ihren Versuchen über die Stabilität von latenten Bildern von Kernspuren, wobei die Keime wahrscheinlich besonders klein und daher wenig stabil sind.

Die Umgebung der Keime hat sich als für ihre Stabilität ausschlaggebend erwiesen. Einige Beispiele: MIR-

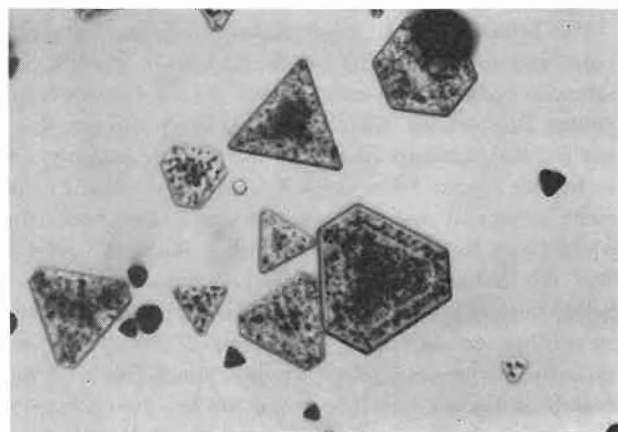


Abb. 2. Eine starke Belichtung von Emulsionskörnern erzeugt eine Photolyse: metallisches Silber scheidet sich in der Form von kleinen Teilchen ab. Aggregation ist ein wesentlicher Aspekt dieser Bildung einer neuen Phase

CHELL¹² hat im Laufe seiner Versuche mit großen Einkristallen, die ihm als Modell für eine photographische Emulsion dienten, gefunden, daß das latente Oberflächenbild instabil war und sich während einiger Stunden in das Innere der Kristalle an Kristallbaufehler verlagere und so ein Innenbild aufbaute. URBACH¹³ fand, daß das latente Bild an einem Hydrosol von Silberhalogenidkristallen sehr instabil war; LOENING¹⁴ und insbesondere KELLER¹⁵ bestätigten dies. So fand z.B. der letztere, daß die Halbwertszeit der Oberflächenkeime von der Größenordnung 10 Sekunden war, während die Zugabe von Gelatine, vor oder nach der Belichtung, die Keime auf Tage und Wochen hinaus stabilisierte. Es ist dies vielleicht die wichtigste Rolle dieser versatilen Substanz im photographischen Prozeß; bisher ist kein Schutzkolloid entdeckt worden, das ähnliche stabilisierende Eigenschaften hat. KELLER schloß auf eine antioxidierende Wirkung der Gelatine.

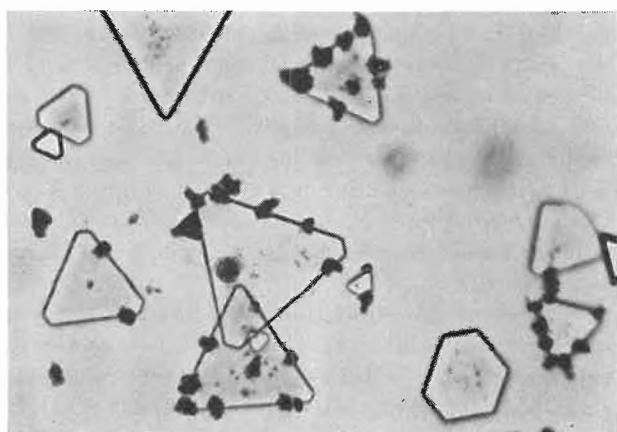


Abb. 3. Eine kurze Entwicklung belichteter Körner erzeugt eine Vergrößerung der Keime des latenten Bildes: der Entwicklungszentren

Bemerkenswerterweise ist das Innenbild im Silberhalogenidkorn stabil, ist jedoch während seines Aufbaus Gegenstand des Langzeitfehlers, in der Regel in höherem Maße als das Oberflächenbild. Es ist also erst der komplette Bildkeim stabil. Das mag eine Frage der Größe der Keime sein: kleine Keime sind immer merklich weniger stabil als große.

Die mittlere Größe der Keime hängt von den Entstehungsbedingungen, d.h. von Intensität und Zeit, ab⁸. Genau wie die Kristalle in einem chemischen Niederschlag sind die Keime klein, wenn sie schnell, und groß, wenn sie langsam entstanden sind: es handelt sich hier um den Aufbau einer neuen festen Phase, mit den bekannten Überlegungen betreffend der Rolle von aktiven Stellen, die die Keimbildungsenergie herabsetzen, und der spontanen Keimbildung bei Übersättigung.

So hat BURTON⁹ festgestellt, daß die kleinen Keime und insbesondere die Vorkeime im Laufe der Zeit zwischen Belichtung und Entwicklung verschwinden und die größeren aufgebaut werden, was sich in einer Erhöhung der Entwicklungsgeschwindigkeit äußerte.

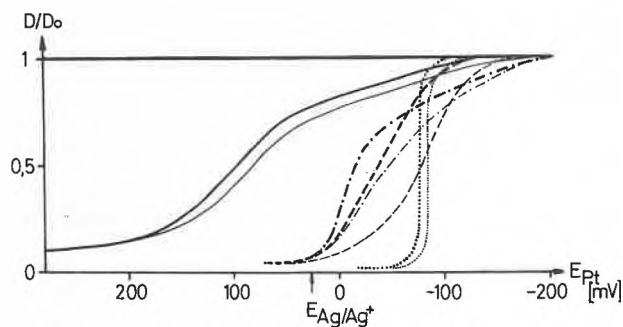


Abb. 4. Verteilungskurven der elektrochemischen Stabilität von latenten Bildkeimen. Aufgetragen ist die entwickelte Dichte (entspricht der Anzahl der Körner/cm²), die entsteht, wenn ein belichteter Film in einer Redox-gepufferten Lösung behandelt und danach normal entwickelt wird, gegen das Redoxpotential. Die Kurven gelten für verschiedene Emulsionen; von jedem Paar entspricht die bei höheren Potentialen liegende einer Langzeit-, die andere einer Kurzzeitbelichtung, welche letztere kleinere und deswegen weniger stabile Keime liefert. Der Punkt E_{Ag/Ag^+} entspricht dem Gleichgewicht einer massiven Silberelektrode bei dem herrschenden p_{Ag} -Wert. Die beiden linken Kurven entstammen einer mit Gold sensibilisierten Emulsion (nach FREI²⁰)

REINDERS¹⁶ hat ein anderes Maß für Stabilität von Bildkeimen aufgestellt: das Redoxpotential einer umgebenden Lösung, mit dem die Keime im Gleichgewicht stehen. Wegen der großen spezifischen Oberfläche der Keime liegt ihr Potential bei etwa 80 mV niedrigeren (stärker reduzierenden) Werten als dasjenige einer massiven Silberelektrode. In einem solchen Experiment werden belichtete Stücke eines Films in Lösungen verschiedenen Redoxpotentials bis zum Erreichen eines (Pseudo)-Gleichgewichts – etwa 24 Stunden – behandelt und danach entwickelt. Wenn die so entstandene Silbermenge gegen das Redoxpotential aufgetragen wird, ergibt sich eine S-förmige Kurve, die die kumulative Verteilung der elektrochemischen Stabilität der Keime darstellt (Abb. 4). Diese Methode der Untersuchung von latenten Bildkeimen – wir bezeichnen sie gerne, etwas melo-

⁸ M. TAMURA, H. HADA, S. FUJIWARA und S. IKENOUE, *Photogr. Sci. Engng.* 15 (1971) 200.

⁹ E. KATZ, *J. Chem. Physics* 17 (1949) 1132, 18 (1950) 499; J. H. WEBB, *J. Opt. Soc. Amer.* 40 (1950) 1292, 1309.

⁷ P. C. BURTON und W. F. BERG, *Photogr. J.* 86 B (1946) 1.

⁸ P. C. BURTON, *Photogr. J.* 86 B (1946) 62; *idem*, *ibidem* 88 B (1948) 13.

⁹ H. FISCHER, Promotionsarbeit Nr. 2717, ETH Zürich, 1957. W. F. BERG und H. KELLER, in *Photographic Science*, Ed. J. POURADIER, Focal Press, London 1967, S. 436.

¹⁰ T. H. JAMES, *J. Photogr. Sci.*, 20 (1972) 182.

¹¹ G. ALBOUY und H. FARAGGI, *Rev. Sci. Instr.* 22 (1951) 532; *J. Phys. et Rad.* 10 (1949) 105; in *Fundamental Mechanisms of Photographic Sensitivity*, Ed. J. W. MITCHELL, Butterworth, London 1951, S. 290.

¹² S. J. W. MITCHELL, Die photographische Empfindlichkeit, *Phot. Korr.*, 1. Sonderheft 1957.

¹³ F. URBACH, 9^e Congrès International de la Photographie, Paris 1935, Ed. Revue d'Optique, Paris 1936, S. 432.

¹⁴ E. E. LOENING, in *Fundamental Mechanisms of Photographic Sensitivity*, Ed. J. W. MITCHELL, Butterworth, London 1951, S. 126, 149.

¹⁵ H. E. KELLER, *Phot. Korr.* 103 (1967) 69, 86, 104, 117; W. F. BERG und H. E. KELLER, *Phot. Sci. Engng.* 11 (1967) 178.

¹⁶ W. REINDERS, *J. Phys. Chem.* 38 (1934) 783.

dramatisch, als unser chemisches Messer –, obwohl etwas umständlich und anspruchsvoll, um Fehlerquellen auszuschließen, hat sich in den letzten Jahren als sehr wertvoll erwiesen¹⁷⁻²⁰.

Die Abbildung zeigt, daß, einmal, für eine gegebene Emulsion die Stabilität der Keime, die durch Kurzzeitbelichtung entstanden sind, merklich geringer als die der Langzeitkeime ist: die Kurzzeitkeime sind eben kleiner. Zweitens zeigen Keime an verschiedenen Emulsionen gänzlich verschiedene Stabilitätskurven, ohne Frage wegen Unterschieden in Zusammensetzung und Herstellung der Körner, insbesondere bei der «Nachreifung», einer Behandlung, die die Empfindlichkeit von Emulsionen wesentlich erhöht und insbesondere den Langzeitfehler verringert. Nachreifung ist eine Digerierung in Gegenwart von gewissen Schwefelverbindungen und oft auch Goldsalzen und begünstigt die Koagulation des photolytischen Silbers durch Erzeugung aktiver Keimstellen an der Kornoberfläche; Gold wird anscheinend in das latente Bild eingebaut, das dann elektrochemisch stabiler sein kann als massives Silber.

Es gibt Gründe, anzunehmen, daß die durch Röntgenstrahlen entstandenen Bildkeime besonders klein sind²¹. BÜRGE²² hat durch elektrochemische Versuche diese Hypothese bestätigt (Abb. 5).

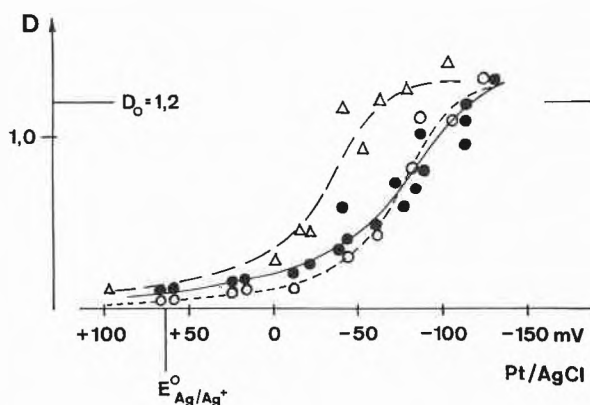


Abb. 5. Stabilitätskurven wie in Abb. 4, für eine Kurzzeit- (○), eine Langzeit- (Δ) und eine Röntgenbelichtung (●). Die letztere hat die instabilsten Keime erzeugt (BÜRGE²²)

In der Festkörperphysik benutzt man gern das Bändermodell, in dem die Energie eines Elektrons in seinen verschiedenen möglichen Situationen aufgetragen wird (Abb. 6). Für elektrisch isolierende Ionenkristalle, wie die Silberhalogenide (tatsächlich ist die Natur der Bindung zu einem erheblichen Anteil homöopolar), sind die Elektronen normalerweise im «Valenzband». Oberhalb diesem liegt im reinen Kristall eine breite verbotene Zone, gefolgt vom «Leitungsband». Im verunreinigten Kristall liegt im verbotenen Gebiet eine Reihe lokalisierter Störniveaus, die entweder ein zusätzliches Elektron aufnehmen oder eines abgeben können.

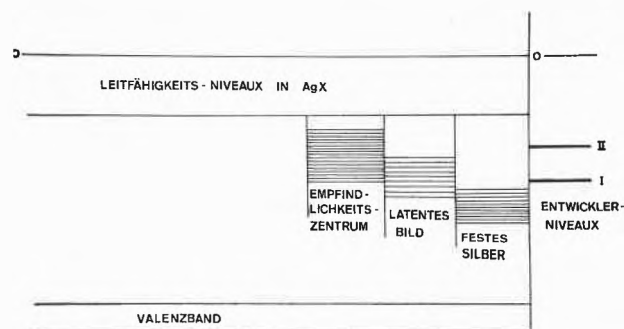


Abb. 6. Elektronenniveaus in einem Silberhalogenidkristall mit Reifkeim, latentem Bild und massivem Silber, mit Niveaus für zwei Entwickler I und II. Wenn das Niveau des Entwicklers höher liegt als dasjenige eines Teilchens (z. B. latentes Bild), würde ein Elektron auf das Teilchen übergehen: Entwicklung; wenn tiefer, umgekehrt: Bleichung. Solche Aussagen sind zeitlich-statistisch aufzufassen

Absorption von Licht mit einer Quantenenergie $h\nu$, die mindestens dem Bandabstand entspricht, versetzt ein Elektron energetisch in das Leitungsband, wo es thermisch und/oder in einem etwaigen elektrischen Feld beweglich ist. Im Valenzband verbleibt eine Lücke, ein fehlendes Elektron oder «positives» Loch; positiv, weil es sich wie ein positiver Ladungsträger benimmt, in dem ein benachbartes Elektron in die Lücke springen kann. Chemisch gesprochen ist das positive Loch ein Halogenatom, mit dem Unterschied, daß es im Kristallverband eingebaut ist.

Störniveaus können ein positives Loch lokalisieren, indem sie ein Elektron abgeben; sie können andererseits ein Elektron aus dem Leitungsband einfangen und somit eine Falle darstellen, wo das Elektron den Energieunterschied zwischen Leitungsband und Störniveau abgeben kann.

Das latente Bild sowie die Lösungen von definiertem Redoxpotential, wie Entwickler und Bleichbäder für das latente Bild, lassen sich zwanglos in das Energieschema eines Kristalls einpassen²³ (Abb. 6). TRAUTWEILER²⁴ und kürzlich BAETZOLD²⁵ haben auf Grund quantentheoretischer Überlegungen gezeigt, wo die Störniveaus von Silberpartikeln verschiedener Größe liegen sollten (Abb. 7).

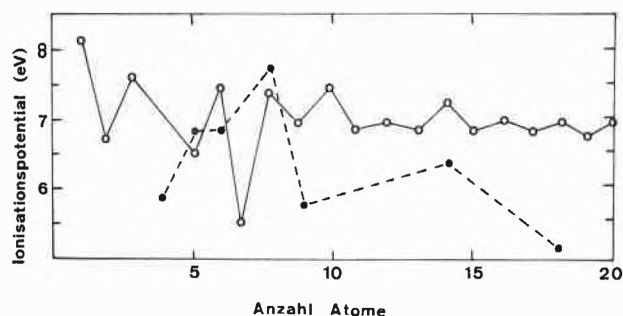


Abb. 7. Stabilität von Silberaggregaten verschiedener Größe und Form, hier charakterisiert durch die Ionisationsenergie. Die durchgezogene Linie gilt für lineare, die gestrichelte für dreidimensionale Teilchen. Die Rechnung bezieht sich auf isolierte Teilchen: Wechselwirkung mit der Umgebung ist nicht berücksichtigt (BAETZOLD²⁵)

Je größer die Teilchen, um so tiefer die Störniveaux; auch ihre Konfiguration spielt eine Rolle.

Wenn man diese Niveaux in Beziehung zu demjenigen der Redoxlösung setzt, so kann man sofort sehen, daß von einem Redoxband oberhalb des Störniveaus Elektronen an die Störstelle abgegeben werden sollten; auf gleichem Niveau ergäbe sich Gleichgewicht; bei niedrigerem Redoxband würde die Störstelle Elektronen abgeben: sie würde zerstört werden, und die Lösung wäre ein Bleichbad.

Das hier skizzierte Modell ist stark vereinfacht. Wenn ein Kristall mit einem Redoxsystem in Kontakt tritt, sollte es zu einem Ausgleich der chemischen Potentiale kommen; der Mechanismus ist eine Übertragung von Elektronen von einem Teilsystem zum anderen. Dies würde zu einer Verbiegung der Bänder an der Kontaktstelle führen. Wir übersehen die dadurch eintretenden Komplikationen zur Zeit weder theoretisch noch experimentell, dürfen sie aber hier aus dem Spiele lassen, da sie die grundlegenden Vorstellungen nur quantitativ betreffen. Das gleiche gilt für die Tatsache, daß der latente Bildkeim kein einfaches Aggregat von Silberatomen sein kann, sondern ein Zentrum, das mit der Umgebung in starker Wechselwirkung steht.

Jedenfalls übermittelt uns das Bändermodell eine plausible Vorstellung der Vorgänge der Zerstörung oder Vergrößerung (Entwicklung) der latenten Bildkeime als ein einfacher Elektrodenprozeß, mit Übertritt von Elektronen in einer oder der anderen Richtung; ein Bild, das JAENICKE²⁶ schon seit langem vorgeschlagen hat. Über die Entladung der Elektronen durch Silberionen, d.h. die Entstehung von metallischem Silber, wird noch zu sprechen sein.

IV. Entwicklungskinetik; die Induktion

Wenn man den Aufbau des Silbers im Laufe der Entwicklung an einzelnen Körnern elektronenmikroskopisch verfolgt, so sieht man am Anfang nur eine Vergrößerung der Zentren und vielleicht eine Vermehrung in ihrer Anzahl. Zu einem späteren Zeitpunkt schlägt der Modus der Silberbildung dramatisch um: es bilden sich Fäden aus, deren Zahl viel höher zu sein scheint als diejenige der ursprünglichen Entwicklungszentren. Ein in einer vergossenen Schicht entwickeltes Korn besteht aus einem verwickelten Knäuel von Fäden; in einem von Bindemitteln, d.h. Gelatine, befreiten Korn breiten sich die Fäden weit über die Umrisse des ursprünglichen Korns aus. Die Fäden sind, jedenfalls über weite Strecken, monokristallin.

Die Fadenbildung ist jedoch ein Sekundärprozeß; das eigentliche Einsetzen der Entwicklung besteht in der Vergrößerung der Keime des latenten Bildes. Es ist dieser erste Schritt, der für das Verständnis der katalytischen Funktion des latenten Bildes wesentlich ist.

Die einfache, oben dargestellte Vorstellung des Einsetzens der Entwicklung als ein Elektrodenprozeß ist

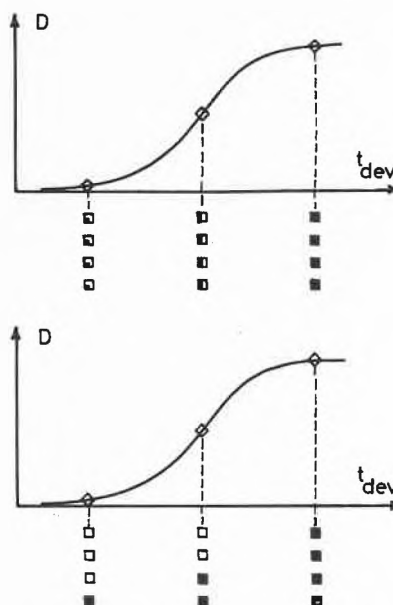


Abb. 8. Die Entwicklungskinetik einer vergossenen Emulsionsschicht kann auf verschiedene Weise zustande kommen, deren Extreme skizziert sind. In (a) haben die verschiedenen Körner verschiedene lange Induktionsperioden und die Zeit der Durchreduktion ist kurz; in (b) fangen alle gleichzeitig an, und die Kurvenform ergibt sich aus dem Verlauf einer einzigen Reaktion. Deren Geschwindigkeit braucht jedoch nicht – wie hier angenommen – für alle Körner identisch zu sein

durchaus nicht die einzige, die man sich gemacht hat. Vor allem trifft man häufig auf den Gedanken, daß die Entwicklung eines einzelnen Korns in zwei unterscheidbaren Stufen vor sich gehe: die «Induktion» und die eigentliche chemische Reduktion der Silberionen. JAMES²⁷ hat diese Vorstellung eingehend geprüft und durch eine Reihe von experimentellen Arbeiten untermauert. So bestünde z.B. die Induktion aus einer Entfernung von adsorbierten Br^- -Ionen – die während der Herstellung der Emulsion im Überschuß vorhanden sind – also keiner eigentlichen Reduktion, die erst nach Entfernung der Br^- -Ionen, dann aber schnell, vor sich geht. Wenn man Entwicklung isolierter Körner unter dem Mikroskop verfolgt, ist man durchaus geneigt, einem solchen Bild zuzustimmen: eine ganze Weile lang scheint dem Korn nichts zu geschehen; wenn aber einmal eine Spur sichtbaren Silbers auftritt, ist das Korn schnell

¹⁷ P. J. HILLSON, *J. Photogr. Sci.* 6 (1958) 97.

¹⁸ R. MATEJEC und E. MOISAR, *Phot. Korr.* 100 (1964) 39.

¹⁹ I. SCHMIDT, *Z. wiss. Phot.* 60 (1967) 1.

²⁰ E. A. FREI, *Phot. Korr.* 105 (1969) 5, 21, 37; W. F. BERG und E. A. FREI, *Phot. Sci. Engng.* 13 (1969) 81.

²¹ F. J. SIMON, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* 72 (1968) 835.

²² G. BÜRGE, unveröffentlichte Versuche.

²³ W. F. BERG, *Reports on Progress in Physics* 11 (1948) 248.

²⁴ F. TRAUTWEILER, *Photogr. Sci. Engng.* 12 (1968) 138.

²⁵ R. BAETZOLD, *S. P. S. E. Conference Montreal 1972*, S.125.

²⁶ W. JAENICKE, *J. Photogr. Sci.* 20 (1972) 2; *Croatica Chem. Acta* 44 (1972) 157.

²⁷ T. H. JAMES, *J. Franklin Inst.* 240 (1945) 15, 83, 327, 243 (1947) 235.

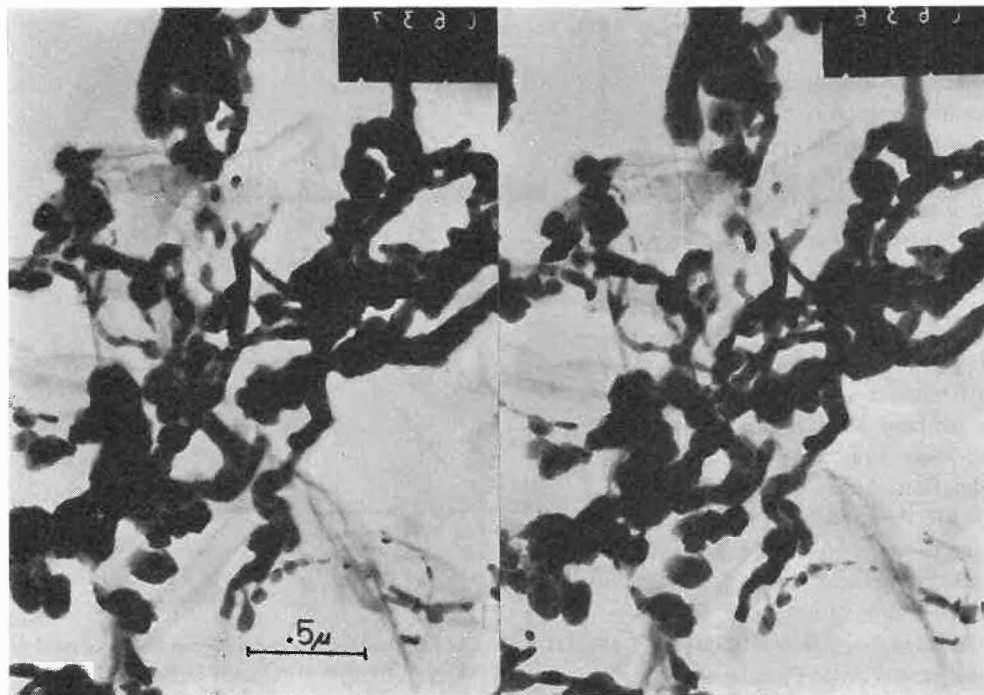


Abb. 9. Entwickeltes Silber: aufgenommen mit dem 1000-kV-AEI-Elektronenmikroskop in Harwell (UK). Die Fäden zeigen sich als einigermaßen rund – nicht rechteckig im Querschnitt, wie oft behauptet wird –, die hellen und dunklen Bänder zeigen die kristalline Natur der Fäden an: Extinktionsbänder und Zwillinge. Einzelheiten im Aussehen der Fäden hängen von der Art der Entwicklung ab (Aufnahme W. Gross)

durchreduziert. Die Erklärung ist jedoch nicht eindeutig; wir werden sehen, daß dieser Ablauf nur die Manifestation eines autokatalytischen Prozesses darstellt.

Falls jedoch die Trennung in eine Induktions- und eine Reduktionsphase richtig wäre, erklärte sich die Kinetik der Entwicklung einer vergossenen Schicht durch die zeitliche Verteilung der Induktionsperioden der verschiedenen Körner. Aus einem einfachen Studium der Kinetik der Entwicklung einer vergossenen Schicht läßt sich keine Entscheidung zwischen den verschiedenen Möglichkeiten treffen, deren Extreme schematisch in Abb. 8 dargestellt sind; eine solche Kinetik ist auch durch zwar technologisch wichtige, aber grundsätzlich völlig nebensächliche Faktoren beeinflusst, wie z. B. das Quellen der Schicht, die Diffusionsgeschwindigkeit der verschiedenen Komponenten der Lösung in der Schicht, u. a. m.

KARRER²⁸ hat ein experimentelles Vorgehen aufgestellt, das die Induktion – wenn sie existiert – von der Durchreduktion zu trennen gestattet. Das Ziel war, die Aktivierungsenergie der Induktion zu bestimmen – insofern man diesen Begriff an einer heterogenen Reaktion überhaupt definieren kann – in der Hoffnung, Aufschluß über den Mechanismus zu erhalten. Ist doch in der Literatur berichtet worden²⁹, daß das Einsetzen der Entwicklung durch eine Wärmetönung von 10 bis 20 kcal/mol, die Durchentwicklung durch eine viel niedrigere, ~ 4 bis 7 kcal/mol, charakterisiert ist; der zweite Teil des Prozesses ist in einer vergossenen Schicht fraglos diffusionsgesteuert. KARRERS Methode ist in einem Originalbeitrag in diesem Heft (s. S. 641) beschrieben. Wesentlich ist hierbei die möglichst gleichförmige Behandlung aller Faktoren, wie Belichtung, chemische Behandlung

usw., durch Verwendung von Emulsionen im flüssigen Zustand, so daß die Resultate im wesentlichen das Benehmen des Einzelkorns reflektieren; weiterhin, daß für die Feststellung irgendwelcher Änderungen am latenten Bild die oben erwähnte elektrochemische Redox-Methode benutzt wurde, die so empfindlich war, daß Vergrößerungen der Keime noch innerhalb des Bereiches des latenten Bildes erfaßt werden konnten.

Das Resultat zusammengefaßt: es gibt keine Induktionsperiode. Sowie das Reduktionsmittel den Entwicklungskeim trifft, setzt eine Reduktion ein, unabhängig von der Temperatur. Man darf schließen, daß Entwicklung durch einen Elektrodenprozeß gesteuert wird. Bei größeren Keimen, durch stärkere Belichtung entstanden, findet Reduktion schneller statt als bei kleinen: ein deutliches Zeichen einer autokatalytischen Reaktion.

PONTIUS und WILLIS³⁰ haben die Entwicklungskinetik elektronenmikroskopisch verfolgt. Dabei hat sich gezeigt, daß die Menge des gebildeten Silbers linear mit der Oberfläche der Entwicklungskeime zunimmt – wie man es von der Elektrodenvorstellung erwarten sollte. Dies trifft sowohl auf das erste Stadium der reinen Vergrößerung der Entwicklungszentren wie auf das Fadenwachstum zu; jedoch sind die Konstanten für diese beiden Stadien nicht notwendigerweise identisch. Hier eine weitere schöne Bestätigung der Funktion der Keime des latenten Bildes als Elektroden zur Aufnahme von Elektronen aus dem Entwickler. PONTIUS und WILLIS haben die einfache Keimvergrößerung mit der Induktion, das Fadenstudium mit der Durchreduktion gleichgesetzt, wobei ihnen hier wohl die Induktion an der Kinetik einer vergossenen Schicht vorschwebte – der Begriff wurde nicht klar definiert.

V. Silberfäden

Die normalerweise auftretende Fadenform des entwickelten Silbers war eine der ersten Entdeckungen der Anwendung der Elektronenmikroskopie auf diesem Gebiet. Schon die klassischen Vorstellungen von GURNEY und MOTT³¹ über den Aufbau des latenten Bildes ließen dies voraussehen: die Keimstelle (der «Reifkeim») an der Kornoberfläche würde Elektronen einfangen, die dann durch bewegliche Silberionen auf Zwischengitterplätzen des Kristalls entladen würden; während der Belichtung sind es Photoelektronen; später entstammen sie dem Entwickler. Die Grenzfläche zwischen Keim und Kristall ist der Ort, wo metallisches Silber niedergelegt wird; der Faden wird, ähnlich Zahnpasta aus einer Tube, aus dem Kristall herausgepreßt. Dabei entstehen oft große Kräfte, die das Korn viele μm durch eine geschwollene Gelatineschicht stoßen können³², wenn Fäden nur aus einer Seite austreten.

Wenn auf solche Weise Silberionen den Kristall verlassen, gehen die Halogenionen in Lösung und hinterlassen Ätzgruben, die manchmal bei den wachsenden Fäden, aber auch an weit fortliegenden Stellen des Kristalls liegen können³³. MITCHELL³⁴ ist der Meinung, daß die Wurzel des Fadens durch eine Flüssigkeitsschicht vom Kristall getrennt ist. Eine solche Vorstellung gewinnt an Gewicht durch eine Untersuchung von LAND und Mitarbeitern³², die gezeigt haben, daß bei dem Einsetzen der Entwicklung ein großer Teil des Silberhalogenids als solches in Lösung gehen kann, insbesondere, wenn der Entwickler Lösungsmittel enthält und die Körner durch eine Schicht eines schwerlöslichen Silbersalzes umgeben ist. Beides trifft in der Praxis oft zu. Die Entstehung des Fadens aus einem kleinen «Topf» konzentrierter Lösung von Silberhalogenid an der Kornoberfläche wäre plausibel, selbst wenn über die Natur des komplexierenden Agens noch keinerlei Angaben gemacht werden können.

Der geschilderte Extrusionsprozeß ist jedoch nicht die einzige Möglichkeit der Fadenbildung: ein Faden würde auch entstehen, wenn sich Silber nur an seiner Spitze absetzen würde. Die übliche etwas knorrige Form der Fäden läßt auf solche Prozesse schließen. Tatsächlich hängt die Dicke der Fäden von dem Lösungsvermögen des Entwicklers für Silberionen ab^{33, 35}. Ein nichtlösender Entwickler soll seine Fäden durch eine rein festkörperphysikalische Reaktion an der Kristalloberfläche erzeugen – mit der eben erwähnten Reservation –; man spricht konventionellerweise von direkter oder chemischer Entwicklung. Aus einem lösenden Entwickler scheiden sich nun Silberionen auch auf den Seiten der Fäden ab und verdicken sie.

Die Fadenform ist ein thermodynamisch recht instabiles Gebilde. Zur Erklärung seiner Stabilität ist vorgeschlagen worden³⁴, daß Material aus der Umgebung, wie z.B. Sulfid oder Komponenten der Gelatine, an den Längsseiten der Fäden adsorbiert werden und so das

Dickenwachstum verhindern. Dies trifft jedoch, wie eben erwähnt, nur in der Abwesenheit von Lösungsmitteln für das Halogenid zu, so daß man den Hauptgrund für die Fadenbildung als solche an den Grenzschichten suchen muß, wo sich das Silber abscheidet.

Wenn wir also nicht mit Sicherheit sagen können, ob Fäden durch exklusive Deposition an einem der Enden zustande kommen, so ist doch eine Situation bekannt, in der dies ohne Frage zutrifft: die «ideale» Entwicklung von METZ³⁶. Diese wird in einem Entwickler mit zusätzlichen Silberionen durchgeführt. Dies verhindert die Auflösung des Silberhalogenidkristalls, der, zusammen mit dem Entwicklungskeim, den Katalysator für die Silberbildung darstellt. Es entstehen Fäden, die sich in mehrfacher Hinsicht von den üblichen unterscheiden: einmal ändert sich ihre Anzahl im Laufe der Entwicklung nicht; dann sind sie gleichförmig im Querschnitt; schließlich lassen sich ihnen durch eine starke Belichtung vor der Entwicklung Köpfe ansetzen, die dann vom Kristall weg hinausgestoßen werden. Keine Frage, daß hier das Silber an der Stoßstelle Kristall–Faden entsteht (Abb. 10). Ein mögliches festkörperphysikalisches Modell für ein solches Fadenwachstum ist schon frühzeitig

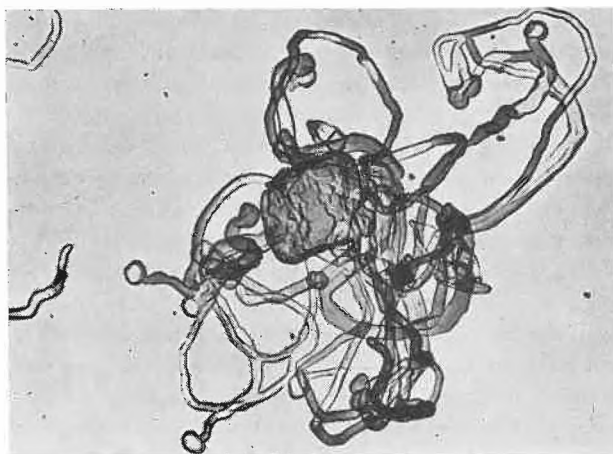


Abb. 10. «Ideale» Entwicklung nach METZ³⁶: der Entwickler enthält zusätzliche Silberionen. So entstehen nur wenige, sehr gleichförmige Fäden: die Stoßstelle zwischen Faden und Kristall ist der katalytische Ort für das Wachstum. Die Ansatzstellen der Fäden sind durch eine starke Belichtung mit «Köpfen» versehen worden, die durch das Wachsen des Fadens vom Kristall weggestoßen werden

²⁸ J. KARRER, Diss. Nr. 4744, ETH Zürich, 1972; W.F. BERG und J. KARRER, *J. Photogr. Sci.* 19 (1971) 143; s. dieses Heft S. 641.

²⁹ G. I. P. LEVENSON, in *Photographic Science*, Ed. W.F. BERG, Focal Press, London 1963, S. 183.

³⁰ R. B. PONTIUS, R. G. WILLIS und R. J. NEWMILLER, *Preprints of the Moscow International Congress on Photographie Science 1970, Section C*, S. 97; R. G. PONTIUS und R. G. WILLIS, *Preprints SPSE Conference Montreal 1972*, S. 198.

³¹ R. W. GURNEY und N. F. MOTT, *Proc. Roy. Soc. A* 164 (1938) 151.

³² E. H. LAND, L. FARNEY und M. M. MORSE, *Phot. Sci. Engng.* 15 (1971) 4; US Pat. 3165 438 (1971).

³³ E. KLEIN, *Phot. Korr.* 91 (1955) 179; *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 62 (1958) 505, 870.

³⁴ H. D. KEITH und J. W. MITCHELL, *Phil. Mag.* (7) 44 (1953) 877.

³⁵ T. H. JAMES und W. VANSELOW, *PSA Journal (Phot. Sci. & Techn.)* 2 (1955) 135; *Phot. Eng.* 7 (1956) 90.

³⁶ H. J. METZ, *J. Photogr. Sci.* 20 (1972) 111.

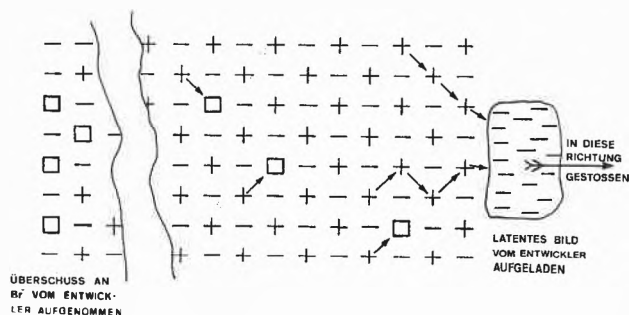


Abb. 11. «Elektrolytischer» Mechanismus des Fadenwachstums³⁷. Das vom Entwickler aufgeladene Entwicklungszentrum entreißt dem Kristall die Silberionen; die entstehenden – negativ geladenen – Fehlstellen diffundieren ab; die Halogenionen gehen in Lösung

vorgeschlagen worden³⁷ (Abb. 11). Es wurde aufgestellt in einem Versuch, zu erklären, woher die Silberionen stammen, die die Fäden aufbauen, da die Zwischen-gitterionen, die nach GURNEY und MOTT³¹ hierfür verantwortlich sein sollen, zu schnell aufgebraucht werden würden, um den Prozeß aufrechtzuerhalten. So wurde angenommen, daß die in der Nähe eines geladenen Entwicklungskeims auftretende elektrische Feldstärke ($\sim 10^8$ V/cm) genügen sollte, die Silberionen aus ihrem Kristallverband genügend stark zu polarisieren, so daß sie reduziert und dem Faden einverleibt werden können. Die entstehenden Silberionenlücken wandern ab und sorgen so für den Ladungsausgleich; wo sie an die Oberfläche gelangen, entsteht ein lokaler Überschuß an Halogenidionen, der in Lösung geht und so die Ätzgruben erzeugt. Bei der idealen Entwicklung würden die entstehenden Ionenlücken sofort wieder aufgefüllt.

Die Tatsache, daß bei den METZschen Versuchen keine Vervielfältigung in der Anzahl der Fäden auftritt, wirft ein Licht auf eine mögliche Erklärung dieser wichtigen Erscheinung. Man weiß, daß die die Körner umhüllende Gelatineschicht einen wesentlichen regulativen Einfluß auf die Entwicklung ausübt; ohne diese Schicht entwickeln die Körner praktisch gleich schnell mit oder ohne Belichtung. Das Entstehen von Ätzgruben würde die kolloidale Schutzwirkung der Gelatine lokal zerstören und so zu neuen Entwicklungszentren Anlaß geben³⁸.

Schließlich ist kürzlich von MUELLER³⁹ eine neue Erklärung für das Auftreten von Fäden gegeben worden: sie sollen durch Anlösung des Silberhalogenids durch einen bislang nicht definierten Komplexbildner entstehen, ein Prozeß, der durch das Einsetzen der Entwicklung eingeleitet wird³². Jedenfalls berichten er und GROSS⁴⁰ über das Auftreten von Fäden, die nach Fixierung hohl erscheinen, aber bei längerer Entwicklung nur Silber enthalten. Es herrscht noch immer eine Kontroverse darüber, ob die Erscheinung (Abb. 12) echt oder ein Artefakt in der Präparation für die Elektronenmikroskopie ist. Nach MUELLERS letzten Versuchen⁴¹ entstehen Fäden sogar dann, wenn die Lösung keine eigentliche Entwicklersubstanz enthält.

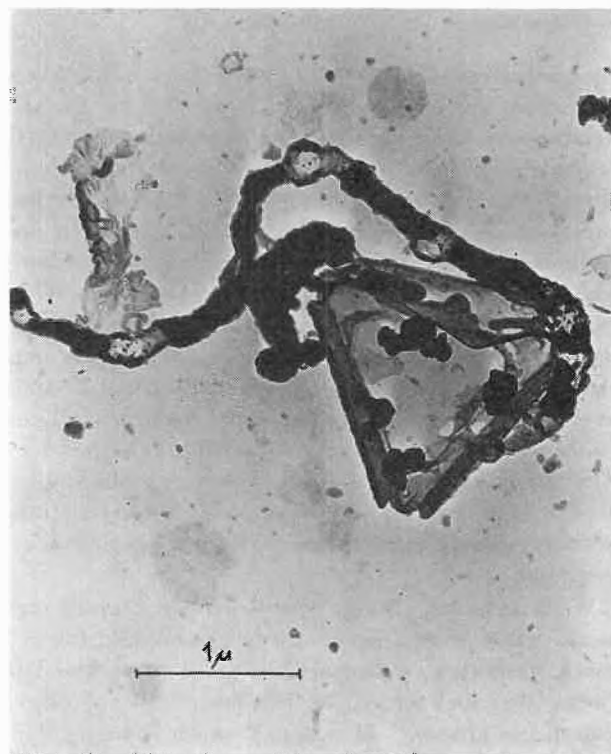


Abb. 12. Unter gewissen Bedingungen entstehen bei der Entwicklung «hohle» Fäden^{39,40}, die kein Silber enthalten. Zu ihrer Präparation sind die folgenden Schritte notwendig: 1) kurze Entwicklung; 2) Bedampfung mit einer Kohlehülle; hierbei entsteht zusätzliches photolytisches Silber; 3) «Schattierung» durch ein Schwermetall; 4) Fixierung. Irgendwelches entstandene Silber scheint im Mikroskop stabil zu sein. Ein hohler Faden würde bedeuten, daß als erste Stufe nicht Silber, sondern ein im Fixierbad löslicher Komplex entstanden ist (Aufnahme W. GROSS)

VI. Zusammenfassung

Die wichtigsten Punkte dieser Übersicht sind die folgenden:

1. Die Kinetik der Entwicklung des Einzelkorns einer photographischen Schicht ist durch einen Elektronenübergang von Lösung zum Keim des latenten Bildes bestimmt. Dieser setzt unabhängig von der Temperatur ein, und maßgebend ist die Größe der Kontaktoberfläche zwischen Lösung und Keim.
2. Die Stabilität eines solchen Keims ist durch ein Elektronen-Termschema verständlich, bei der man auch der umgebenden Lösung ein Termniveau zuordnet.
3. Bei dem Einsetzen der Entwicklung werden zuerst die Entwicklungszentren vergrößert. Später schlägt der Modus der Entwicklung um: die Zahl der Zentren vermehrt sich dramatisch, und es bilden sich Silberfäden. Wahrscheinlich ist es dies, was die globale Kinetik einer vergossenen Schicht am stärksten beeinflusst.

³⁷ W. F. BERG, *Trans. Faraday Soc.* 39 (1943) 115.

³⁸ E. KLEIN und R. MATEJEC, *Z. angew. Physik* 12 (1960) 26.

³⁹ W. E. MUELLER, *Phot. Sci. Engng.* 15 (1971) 369.

⁴⁰ W. GROSS, *J. Photogr. Sci.* 19 (1971) 207.

⁴¹ W. E. MUELLER, *Preprints SPSE Conference Montreal 1972*, S. 217

Mass Spectrometric Determination of Bond Energies of High-Temperature Molecules*

By KARL A. GINGERICH

Department of Chemistry, Texas A and M University, College Station (Texas) 77843 (U.S.A.)

Abstract

The application of the KNUDSEN cell mass spectrometric method for measuring bond energies of high-temperature molecules is described. Selected recent results are presented and discussed in terms of empirical models of bonding.

Introduction

The present paper describes the application of the KNUDSEN cell method combined with mass spectrometric analysis of effusing vapors for the determination of bond energies of high-temperature molecules. The work reported concerns investigations in which the author has been active during the last few years. Thus it is not intended to be a review of the subject. There are of course other important methods for determining bond energies of high temperature molecules which utilize mass spectrometric analysis. Of these, two are mentioned: investigation of the energetics of electron impact processes and photoionization mass spectrometry. The former can be widely used for quite complex molecules that are not necessarily stable at high temperatures but great care must be taken a) in the interpretation of the fragmentation process that leads to the ions measured by mass spectrometry and b) in the interpretation and precise measurement of appearance potentials. In experiments where electron impact and KNUDSEN cell methods were both applied to the mass spectrometric determination of the bond energies of given molecules, the electron impact method has tended to give less reliable results.

Photoionization mass spectrometry, when applied to the measurement of bond energies of high temperature molecules requires these to be present in comparatively large concentrations. In addition, some knowledge concerning the electronic and molecular parameters of the products is necessary. The resulting bond energies of the molecules measured may be considerably more accurate than those obtained by KNUDSEN cell mass spectrometry, although comparatively large discrepancies have occasionally been reported for the same molecule by different workers due to differences in interpretation of measurements.

For most of the current work reported here, it was necessary to use KNUDSEN cell mass spectrometry for determining bond energies of the high-temperature molecules we had been studying because only few of these had previously been known, i.e. characterized by optical spectroscopy, and most of these molecules were present in very minor concentrations, typically 10^{-2} to 10^{-6} of that of the predominant species.

The method and its principle results have been described in a number of reviews¹⁻⁵, and references to these reviews and other papers quoted therein is made. A critical examination of the limitations in applying mass spectrometry to high-temperature equilibrium studies has recently been presented⁶.

We shall immediately proceed to present some of our results and compare them with relevant published data. Where appropriate, the measured bond energies will be discussed in terms of empirical models which also have proven useful for predicting bond energies of not yet known related molecules. These are, the PAULING model of a polar bond⁷ and the model of constant ratio between dissociation energy of a molecule and heat of atomization of the corresponding condensed phase with the same formula⁸.

A large part of the experimental work was performed with a mass spectrometer at the Battelle Memorial Institute. Current work is being performed at Texas A and M University. Some experiments had been carried out with an instrument at the University of Rome.

Selected Results and Discussion

1. Molecular Metals

A large portion of our work in recent years has been devoted to the determination of bond energies of molecular metals and intermetallic compounds with emphasis on diatomic molecules. Among the purposes of this work were the extension and refinement of the PAULING model⁷ and, in applying this model, a possible refinement of the PAULING electronegativity scale.

According to this model, the bond energy, $D(A-B)$, of a diatomic molecule, AB, may be expressed by the relation:

* Lecture given on Dezember 21, 1971 at the Chemical Institute of the University of Zurich.

¹ M.G. INGRAM and J. DROWART, in *High Temperature Technology*, McGraw-Hill Book Company, Incorporated, New York 1960, p. 219-40.

² J. DROWART, in *Condensation and Evaporation of Solids* (E. RUTNER, P. GOLDFINGER, and J.P. HIRTH, Eds.), Gordon & Breach Science Publishers, New York 1964, p. 253-310.

³ R.T. GRIMLEY, in *Characterization of High Temperature Vapors* (J.L. MARGRAVE, Ed.), Wiley-Interscience Publishers, New York 1967, p. 195-243.

⁴ J. DROWART and P. GOLDFINGER, *Angew. Chem.* 79 (1967) 589.

⁵ K.A. GINGERICH, *J. Cryst. Growth* 9 (1971) 31.

⁶ F.E. STAFFORD, *High Temp. - High Press.* 3 (1971) 213.

⁷ L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Edition, Cornell University Press, Ithaca (N.Y.) 1960, Chap. 3.

$$D(A-B) = 1/2 [D(A-A) + D(B-B)] + 23(\chi_A - \chi_B)^2$$

(in kcal mol⁻¹),

where $D(A-A)$ and $D(B-B)$ are "single bond energies" of component elements A and B, respectively, and χ_A and χ_B are the respective electronegativities on the PAULING scale⁷. The first term gives the covalent contribution to the bond energy $D(A-B)$, to which the ionic resonance contribution, expressed by the second term, is added. This arithmetic mean version of the model is most commonly used. The alternate "geometric mean version" is given by $D(A-B) = [D(A-A) \times D(B-B)]^{1/2} + 30(\chi_A - \chi_B)^2$ (in kcal mol⁻¹). The necessary single bond energies for the non-metals are given by PAULING⁷. A set of single bond energies for all non-transition elements has been calculated by SANDERSON⁹. No single bond energies are available for transition metals. Here the experimental dissociation energies may be used when applying the PAULING model for bond energy calculations. Recent reviews of dissociation energies of diatomic metals and intermetallic compounds have been given by SIEGEL¹⁰, DROWART¹¹, GAYDON¹² and GINGERICH⁵.

It is obvious that if the dissociation energy of a homonuclear, diatomic, transition-element molecule can be determined, the PAULING model can be applied to many heteronuclear, diatomic compounds of this metal. Thus, part of our emphasis has been to determine previously unknown dissociation energies of transition metals. In order to test the applicability of the PAULING model we have focussed on intermetallic compounds for which the electronegativity differences of the component atoms are relatively large. Thus the expected ionic resonance contribution is large and a sensitive test of the model is possible. For this reason, we have concentrated our efforts on the investigation of intermetallic rare earth compounds with gold.

Table I. Experimental and calculated bond energies of some gaseous rare earth aurides. Values are in kcal mol⁻¹

(See text for further explanation)

M	$\chi(M)^a$	$D(M-M)$	$D(M-Au)$ Experimental	$D(M-Au)$ Calculated
Sc	1.4	38.0 ± 5 ^b	66.1 ± 4 ^e	69
Y	1.3	37.3 ± 5 ^b	71.1 ± 4 ^e	73
La	1.3	57.6 ± 5 ^b	79.5 ± 5 ^a	78
Ce	1.3	57.0 ± 4 ^a	77.0 ± 3.5 ^a	78
Pr	1.3	(37) ^a	72.0 ± 5 ^a	(71)
Nd	1.3	(32) ^a	70.6 ± 5 ^a	(69)
Tb	1.3	34 ± 8 ^c	67 ± 5 ^c	71.5
Ho	1.3	19.0 ± 4 ^d	60.5 ± 4 ^{c,d}	64
Lu	1.3	33 ± 8 ^c	78.5 ± 4 ^c	71

^a Reference 13

^b Reference 5

^c Reference 16

^d Reference 14

^e Reference 15

Table II. Calculated bond energies of selected diatomic intermetallic compounds with copper using the PAULING model^a and comparison with experimental values (all in kcal mol⁻¹)

M	χ_M^b	$D(M-M)^c$	$\bar{D}(M-Cu)$ Co- valent	Ionic	$D(M-Cu)$ Calcu- lated	Experi- mental ^e
Ti	1.3	32 ± 5	38.5	11.3	49.8	
V	1.3	57 ± 4	51.0	11.3	62.3	
Cr	1.4	36 ± 7	40.5	8.3	48.8	
Mn	1.4	10 ± 7	27.5	8.3	35.8	37.0 ± 4 ^f
Fe	1.7	29 ± 5	37.0	2.1	39.1	
Co	1.7	39 ± 6	42.0	2.1	44.1	37.8 ± 4 ^f
Ni	1.8	52.5 ± 5	48.7	0.9	49.6	48.3 ± 4 ^f
Pd	2.0	25 ± 5	35.0	0.0	35.0	
Ag	1.9	38 ± 1.5	41.5	0.2	41.7	40.7 ± 2.2
Au	2.3	53.0 ± 1.5	49.0	2.1	51.1	55.3 ± 2.2
Al	1.4	40.6 ± 3.5 ^d	42.5	8.3	50.8	50.0 ± 3.0 ^d
Ga	1.5	33.0 ± 2.0	39.0	5.7	44.7	
In	1.6	24 ± 2	34.5	3.7	38.2	
Sn	1.6	45.8 ± 4	45.4	3.7	49.1	41.4 ± 4
Pb	1.6	34.2 ^e	39.6	3.7	43.3	41.4 ± 4
Pb	1.6	20 ± 5	32.5	3.7	36.2	

^a Using $D(M-Cu) = 1/2[D(M-M) + D(Cu-Cu)] + 23(\chi_M - \chi_{Cu})^2$ kcal mol⁻¹ with $D(Cu-Cu) = 45.0 \pm 1.5$ kcal mol⁻¹^c and $\chi_{Cu} = 2.0$ ^b

^b PAULING electronegativities corrected for valence state

^c Reference 5

^d Considering Reference 17 in addition to Reference 5

^e Single bond energy, Reference 7

^f Reference 18

A summary of the results is presented in Table I, along with the bond energies calculated according to the PAULING model and the $D(M-M)$ and χ_M values on which the calculations were based. To obtain the best fit for the molecules LaAu and CeAu¹³, the value $\chi_M = 1.3$ was used for Y and the lanthanides, in preference to the values (1.1 to 1.2) given by PAULING. Accordingly, χ_{Sc} of 1.4 rather than 1.3⁷ was applied. Except for LuAu, the agreement between experimental and calculated values is very good. This agreement can in turn be taken as support for the choice of the electronegativities of the rare earth elements.

In principle, one can use the model to calculate bond energies of many binary metal compounds. This is exemplified in Table II for selected copper-metal compounds for which the electronegativity differences are not as large as for the rare earth aurides. For many of these experimental values are available, which are listed for comparison. Inspection of Table II shows that agreement between experimental and calculated values is good, except for CoCu. Even in this case it is reasonably good when one considers the rather large uncertainty in the experimental value for the dissociation energy of Co₂. Since the ionic contribution is very small for this molecule the small discrepancy may be attributed to a deviation of the covalent contribution rather than a deviation from the model. It is also noteworthy that a better agreement is obtained in the case of SnCu, if the single bond energy is used for $D(Sn-Sn)$ ⁷ instead of the experimental dissociation energy. One could convenient-

ly add calculated values for rare earth intermetallic compounds with copper. Their measurement would lead to a better test of the PAULING model than is provided by the experimental data known to this date, due to the larger electronegativity difference and accompanying larger ionic contribution to the bond energy.

Recently we have measured the atomization energies for the first polyatomic intermetallic compounds, namely LuAu_2 , HoAu_2 , and TbAu_2 ¹⁶. The values suggest symmetric molecules, AuMAu with an average energy per bond that is comparable to the bond energy of the corresponding diatomic M-Au molecule. The results are summarized in Table III. They indicate that the PAULING model can be applied to such polyatomic intermetallic compounds, and gives good agreement with the average bond energy per bond. On the basis of these results we expect the PAULING model also to apply to diaurides of other rare earth metals and of the actinides.

Table III. Comparison of the experimental and calculated bond energies of diatomic and triatomic metal-aurides (in kcal mol⁻¹)^a

M	$D(\text{M-Au})$		$1/2 D(\text{MAu}_2)$	MAu_2
	Calculated	Experimental	Experimental	
Lu	71	78.5 ± 4	72.0 ± 4	LuAu_2
Ho	64	60.5 ± 4	65.5 ± 4	HoAu_2
Tb	71.5	66.8 ± 4	71.6 ± 4	TbAu_2

^a Reference 16

It is also of interest to consider where the PAULING model fails. It is not expected to apply to molecules constituted of non-metals, where multiple bonding is known to occur. According to BREWER¹⁹, multiple bonding is also expected for gaseous intermetallic compounds for which the corresponding condensed systems form very stable compounds. This particularly applies to combinations between electropositive transition metals with empty d -orbitals, such as the group III, IV, or V transition metals, the lanthanides, and actinides, and elements that contain almost filled d -shells, such as the platinum group metals. By transferring one or more of the paired electrons from the platinum group metal atoms to the d -electron deficient transition metal atom more valence electrons on both atoms become available for bonding, thus favoring a bond order higher than one. A qualitative confirmation of this expectation has been provided by spark source mass spectrometric experiments, in which apparently very stable molecules between platinum metals and group IV transition metals were formed²⁰. Subsequent KNUDSEN cell mass spectrometric experiments yielded exceptionally stable molecules, such as LuPt ($D_0^0 = 95 \pm 8$ kcal mol⁻¹)²¹, CePd ($D_0^0 = 76.1 \pm 4$ kcal mol⁻¹)²², and TiRh ($D_0^0 = 88.9 \pm 5$ kcal mol⁻¹)²³. In the latter two instances, the corresponding bond energies calculated after the PAULING model are 60 kcal mol⁻¹ for both, CePd and TiRh . Clearly, the

experimental values are markedly higher, indicating a bond order larger than one, in support of the applicability of the BREWER-ENGEL metallic theory to gaseous intermetallic compounds. Thus a large group of intermetallic compounds may be expected to form stronger bonds than predicted by the PAULING model. Optical spectroscopic measurements on such molecules in addition to bond energy determinations and molecular orbital considerations may throw more light on the nature of the bonding in these molecules.

Another class of intermetallic compounds for which the PAULING model may not apply is the group of compounds formed from copper subgroup elements with alkali metals or alkali earth metals. Already for alkali or alkali earth hydrides the bond energies found are lower than those calculated according to the PAULING model, but this fact has been attributed to electronegativity differences of 1.5 or larger, in which case the model usually no longer applies⁷. So far the bond energy has been measured for only one of these compounds, namely NaAg , and found to be equal to the arithmetic mean of the dissociation energies of the component metals within the accuracy of measurement²⁴. Clearly, the PAULING model does not apply in this case.

2. Molecules Containing Non-metals

The KNUDSEN cell mass spectrometric method has also been found very suitable for the determination of the enthalpies of high temperature equilibria involving new molecules that contain non-metallic elements. From the experimental reaction enthalpies, dissociation and atomization energies for these molecules have been derived. Examples from our laboratory concern mainly molecules which occur in minor concentrations only and for which the method appears to be the only one available for the experimental determination of bond energies. For correlating the measured bond energies, the concept of a

⁸ R. COLIN and P. GOLDFINGER, Ref. 2, p. 165-79.

⁹ R. T. SANDERSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28 (1966) 1553.

¹⁰ B. SIEGEL, *Quart. Rev.* 19 (1965) 77.

¹¹ J. DROWART, in *Phase Stability in Metals and Alloys* (P. S. RUDMAN, J. STRINGER, and R. I. JAFFEE, Eds.), McGraw-Hill, New York 1967, p. 305-17.

¹² A. G. GAYDON, *Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules*, 3rd Edition, Chapman & Hall, London 1968.

¹³ K. A. GINGERICH and H. C. FINKBEINER, *Chem. Comm.* 1969, 901; *J. Chem. Physics* 52 (1970) 2956, 54 (1971) 2621.

¹⁴ D. L. COCKE and K. A. GINGERICH, *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 3264.

¹⁵ K. A. GINGERICH and H. C. FINKBEINER, *Proceedings of the 9th Rare Earth Conference, October 10-14, 1971, Blacksburg, Virginia* (P. E. FIELD, Ed.), TID-4500, Vol. II, p. 795-803.

¹⁶ K. A. GINGERICH, *Chem. Phys. Letters* 13 (1972) 262.

¹⁷ O. M. UY and J. DROWART, *Trans. Faraday Soc.* 67 (1971) 1293.

¹⁸ A. KANT, B. STRAUSS and S. S. LIN, *J. Chem. Physics* 52 (1970) 2384.

¹⁹ L. BREWER, private communication; *Science* 161 (1968) 115.

²⁰ K. A. GINGERICH and R. D. GRIGSBY, *Met. Trans.* 2 (1971) 917.

²¹ K. A. GINGERICH, *High Temp. Sci.* 3 (1971) 415.

²² D. L. COCKE and K. A. GINGERICH, *J. Phys. Chem.* 76 (1972) 2332.

²³ K. A. GINGERICH and D. L. COCKE, *Chem. Commun.* 1972, 536.

²⁴ V. PIACENTE and K. A. GINGERICH, *High Temp. Sci.* 4 (1972) 312.

Table IV. Calculated bond energies of some gaseous rare earth pnictides^a

Metal M	$\chi(M)$ Literature	$D(M-M)$	$D(M-P)^b$ Calculated	$D(M-As)^b$ values	$D(M-Sb)^b$
Sc	1.4	38.0 ± 5	56	43	40
Y	1.3	37.3 ± 5	59	46	42
La	1.3	57.6 ± 5	66	56	52
Ce	1.3	57.0 ± 4	65	56	52
Ho	1.3	19.0 ± 4	46	38	33

^a After PAULING: $D(M-X) = 1/2 [D(M-M) + D(X-X)]$ + $23(\chi_M - \chi_X)^2$, in kcal mol⁻¹^b With $D(X-X)$: P = 51.3; As = 32.1; Sb = 30.2 in kcal mol⁻¹ and χ_X : P = 2.1; As = 2.0; Sb = 1.9

constant α -parameter⁸, has been useful and has been illustrated for application to diatomic metal nitrides⁵. The fact that isoelectronic molecules frequently have similar atomization energies and the observation that in the formation of triatomic molecules the average bond energies from the binary component molecules are transferable to the ternary molecule is also noted. Reference to examples has been made elsewhere⁵.

With respect to the PAULING model, indications that it applies to certain diatomic metal nitrides⁵, carbides²⁵ and borides²⁶ have been discussed elsewhere. It can also be applied to polyatomic molecules, such as metal dicarbides²⁵, diborides²⁷, and cyanides or isocyanides²⁸, if one treats the C₂, B₂ or CN radical as a pseudo atom to which a certain electronegativity can be assigned. One may also expect that the model will apply to pnictides other than nitrides, and to illustrate this point the calculated values for some of the rare earth phosphides, arsenides, and antimonides are shown in Table IV. To test the model further we plan to study some of these molecules. The calculated values for the dissociation energies indicate that these molecules are expected to play a very minor role in the vapor over the corresponding condensed phases, and that high ion detection sensitivity will be required for their measurement.

Finally the estimation of the dissociation energy of the AlN molecule from the comparison of the recently determined dissociation energy of gaseous BP²⁹ with the literature values for the dissociation energies of other molecules isoelectronic with BP is illustrated. For these molecules, the PAULING model does not seem to be applicable, either because of multiple bond formation (e.g. SiC) or because of too large an electronegativity difference between the component atoms (e.g. NaF). It is, however, interesting to note (Table V) that pairs of isoelectronic molecules between members of the same family have, within the accuracy of knowledge, the same dissociation energy, e.g. LiCl and NaF; and BeS and MgO. This holds, despite of the rather large electronegativity difference for the component atoms in each molecule of either pair. Extending this analogy to the corresponding pair BP and AlN, the dissociation energy of the latter has been estimated as 85 ± 10 kcal mol⁻¹.

Table V. Comparison of the dissociation energies of boron monophosphide and isoelectronic molecules

Molecule	$D_0^0(AB)$ kcal mol ⁻¹	Molecule AB	$D_0^0(AB)$ kcal mol ⁻¹
LiCl	113 ± 3^a	AlN	70 ± 23^a
NaF	114 ± 7^a		87 ± 20^c
BeS	88 ± 14^a		$82 - 137^d$
MgO	94 ± 14^a		85 ± 10^b
BP	82 ± 4^b	SiC	103 ± 5^a

^a Reference 12^b Reference 29^c Reference 30^d Reference 31

Other previous estimates for $D(\text{AlN})$, which were based on estimated molecular parameters^{12,30} and on ionic model calculations³¹, are also shown in Table V.

Conclusions

The presented examples for bond energy measurements of small molecules by high temperature mass spectrometry were intended to illustrate the power of this method, especially when applied to molecules that constitute only a small fraction of the equilibrium vapor. Under such conditions the high sensitivity and consequent large dynamic range of the method, together with the possibility to measure partial pressures of all vapor species present, make it superior to any other method presently available. Furthermore for reactions which involving major species, and thus permitting measurements over a very large temperature range, excellent second law reaction enthalpies can be obtained which are as accurate as is possible by any other thermochemical method.

The correlation of results with empirical models of bonding has been illustrated so extensively, because the new data obtained permit the extension and refinement of these models and thus increase their predicting power. This is of theoretical interest as well as of practical interest when measuring new systems and molecules.

It is somewhat surprising that the application of this method to the determination of bond energies of small high temperature molecules has actually diminished

²⁵ K. A. GINGERICH, *J. Chem. Physics* 50 (1969) 2255.²⁶ K. A. GINGERICH, *High Temp. Sci.* 1 (1969) 258.²⁷ K. A. GINGERICH, *J. Chem. Physics* 53 (1970) 746.²⁸ K. A. GINGERICH, presented at the 161st American Chemical Society Meeting, 28 March to 2 April 1971, Los Angeles (CA). Details to be published.²⁹ K. A. GINGERICH, *J. Chem. Physics* 56 (1972) 4239.³⁰ JANAF *Thermochemical Tables*, Dow Chemical, Midland (Michigan) 1967, Second Addendum.³¹ J. L. MARGRAVE and P. STHAPITANONDA, *J. Physic. Chem.* 59 (1955) 1231.

since its high during the first decade. This is accentuated because the knowledge of bond energies of new molecules is also expected to stimulate optical spectroscopic studies of molecular parameters of such molecules in the gas phase and when isolated in a solid inert matrix at very low temperatures. For the smallest molecules the experimental bond energies will also permit to test and thus accelerate the development of, *ab initio* calculations of bond energies. This may lead to a more rapid practical replacement of empirical theories of bonding such as the

PAULING model by more fundamental theories with yet greater and more accurate predicting power.

Acknowledgements

It is a pleasure to acknowledge the kind invitations of Professors OSWALD and VISCONTINI to present this lecture in Switzerland. The author also expresses his appreciation for the support of the preparation of the manuscript by the Robert A. Welch Foundation under Grant A-387, and for Grant GP-31 863 by the National Science Foundation to assist in defraying the transportation expenses.

Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen. Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen)

Développement d'images photolytiques sur des macrocristaux d'halogénures de plomb*

Summary

A method of physical development which provides to develop latent images on lead halide large crystals is described.

The application of that new method shows that the presence of oxygen during exposition to light has a large influence on the aspect of the developed image. The development centers are not made of lead, but probably of an association of O^{-2} and Pb^{+2} ions, oxyhalides for instance.

Dans un travail précédent¹, nous avons exposé à l'ultraviolet des macrocristaux de chlorure et de bromure de plomb. Des images avaient été obtenues par attaque au moyen de solutions aqueuses hydracides halogénés, d'halogénures de potassium ou de nitrate de plomb.

Nous avons également montré que la présence d'oxygène lors de l'exposition lumineuse jouait un rôle déterminant dans la formation des images.

Le présent travail concerne l'obtention d'images par développement physique.

Conditions expérimentales

Les plaques cristallines, de 1 à 3 cm² de surface et d'une épaisseur comprise entre 3 et 6 mm, sont préparées comme décrit dans ¹. Elles sont alors éclairées par un pinceau de lumière de 1 mm de largeur environ provenant d'une lampe à vapeur de mercure (type Osram 3739 spectral Hg/3 KLX, de 230 watt), placée à une distance de 20 cm. Elles sont ensuite immergées dans la solution révélatrice contenant du nitrate d'argent et un réducteur approprié. Avec une solution aqueuse contenant du sulfite de sodium et du nitrate d'argent ou encore de l'acide citrique, du citrate trisodique, du métal et du nitrate d'argent, on obtient des images sur des cristaux de chlorure ou de bromure de plomb polis mécaniquement. Mais les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant comme révélateur le mélange, au moment de l'emploi, des deux solutions suivantes :

A	Ethanol anhydrique	100 ml
	Eau	5 ml
	Acide critique	5 g
	Métal	0,1 g
B	Eau	100 ml
	Nitrate d'argent	5 g

Le pouvoir solvant du révélateur à l'égard des halogénures de plomb dépend de la quantité d'eau qu'il contient. Il est ainsi possible de contrôler le contraste de l'image et aussi de développer le cristal en profondeur.

Résultats

Les figures 1 et 2 donnent des exemples d'images obtenues sur un cristal de bromure de plomb. Les images ont la même largeur que le faisceau lumineux. On le obtient aussi bien sur un cristal poli chimiquement que mécaniquement. La période d'induction qui précède l'apparition de l'image varie beaucoup avec l'intensité de la lumière et avec la durée de l'exposition.



Fig. 1. Cristal de $PbBr_2$ développé avec le révélateur



Fig. 2. Image développée sur un cristal de $PbBr_2$. Exposition en présence d'oxygène: verticale, 1 s; horizontale, 10 s

Elle est comprise ordinairement entre 3 et 10 minutes. Si le développement est poursuivi longtemps le contraste entre zones exposées pendant des durées différentes diminue et la densité tend à devenir uniforme sur toute la surface éclairée. Toutefois, les zones non exposées restent claires, sans formation de voile.

Au début du développement, il se forme des grains d'argent de forme sphérique, qui s'assemblent ensuite.

* Présenté à l'assemblée d'automne de la Société Suisse de Chimie à Lucerne, 14 octobre 1972.

¹ J. F. REBER, J. G. FERNANDEZ-GARCIA, R. STEIGER et CH. G. BOISSONAS, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 1436.

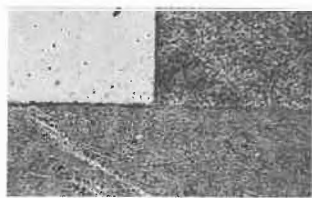


Fig. 3. Image développée sur un cristal de PbBr_2 . Exposition en présence d'oxygène: horizontale, 90 s; verticale, 10 s

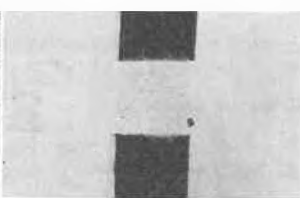


Fig. 4. Image développée sur un cristal de PbCl_2 . Exposition: 20 min à 20 cm de la lampe; horizontale, sous azote; verticale, à l'air

Un exemple des structures obtenues est donné par la figure 3.

Influence de l'oxygène sur la photolyse

Dans une deuxième suite d'expériences, nous avons étudié l'influence de l'oxygène, lors de l'éclairement, sur les images obtenues après développement. La figure 4 donne une image obtenue sur un cristal de chlorure de plomb exposé pendant 20 minutes sous atmosphère d'azote, puis perpendiculairement, pendant la même durée, en présence d'oxygène.

Seule l'exposition en présence d'oxygène donne lieu à une image. De plus, aucune image n'apparaît au croisement des deux faisceaux lumineux. Le résultat est le même si l'exposition en présence d'oxygène précède l'exposition sous azote.

Cela montre que les centres de développement ne peuvent être du plomb. Nous pensons qu'il se pourrait qu'il s'agisse de ions O^{-2} , résultant de la photolyse, associés à des ions Pb^{+2} , peut-être sous forme d'oxyhalogénures. Le plomb superficiel, qui est aussi un germe virtuel, mais facilement oxydable, est peut-être détruit par la solution avant qu'une nucléation puisse se produire.

Conclusions

Des images ont été révélées sur des macrocristaux d'halogénure de plomb exposés à l'ultraviolet, et développés avec un révélateur physique composé de nitrate d'argent, de métol et d'acide citrique en milieu alcoolique. Cette méthode est très sélective.

L'oxygène a une influence considérable sur l'image obtenue, donc sur les centres de développement. Ces derniers ne sont pas constitués par du plomb, mais probablement par des ions O^{-2} associés à des ions Pb^{+2} , par exemple des oxyhalogénures. Des recherches sont continuées dans notre laboratoire afin d'obtenir, avec cette nouvelle méthode, d'autres renseignements sur les propriétés photochimiques des halogénures de plomb.

J. F. REBER, J. G. FERNANDEZ-GARCIA,
R. STEIGER* et CH. G. BOISSONNAS

Laboratoire de chimie physique de l'Université de Neuchâtel

* Ciba-Geigy Photochimie S.A., 1701 Fribourg

Massenspektrometrische Untersuchung der Kinetik von H-Atom-Reaktionen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen in der Gasphase*

Summary

The reaction of hydrogen atoms with benzene was investigated in the gas phase at low pressure (< 1 Torr) using a stationary gas flow method with a mass spectrometer as detector for the reaction components. The loss of hydrogen atoms through wall recombination, favoured by adsorbed organic reaction components, and the pressure drop along the reaction tube was taken into account for the determination of the rate constants. For the initial reaction the rate constant is

$$k(\text{H} + \text{C}_6\text{H}_6) = (1.55 \pm 0.14) \cdot 10^7 \text{ (M}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}.$$

It is found that the main reaction does not proceed to cyclohexane for low pressures but dominantly yields methane and C_2 -products, probably by ring opening of the vibrationally excited cyclohexadienyl radical.

Einleitung

Im Gegensatz zu den Wasserstoff-Atom-Reaktionen mit Olefinen sind die entsprechenden Reaktionen mit aromatischen Verbindungen noch relativ wenig untersucht worden. Die Anlagerung von Wasserstoff-Atomen an Benzol wurde bisher vor allem in relativ komplexen strahlungschemischen Systemen in flüssiger Phase und

in Gasphase (1 atm und mehr) beobachtet¹. Die Konzentration einzelner Reaktionskomponenten wurde mit kinetischer UV-Spektroskopie und durch Produktanalyse gemessen. In der vorliegenden Arbeit wurde diese Reaktion zur selektiven Bestimmung der einzelnen Reaktionsschritte in einem stationären Gasflußsystem bei einem Druck von weniger als 1 Torr untersucht. Der Nachweis der Reaktionskomponenten erfolgte massenspektrometrisch. Durch den Vergleich des Reaktionsverlaufes bei tiefem Druck mit demjenigen bei hohem Druck und in flüssiger Phase können wesentliche Informationen über die Elementarschritte des Reaktionssystems (z. B. Desaktivierung von Zwischenprodukten mit hohen Überschußenergien) gewonnen werden.

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen an der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 14. Oktober 1972 in Luzern. Die Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

¹ a) K. YANG, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 3795. b) M. C. SAUER jr. und B. WARD, *J. Physic. Chem.* 71 (1967) 3971. c) B. D. MICHAEL und E. J. HART, *J. Physic. Chem.* 74 (1970) 2878. d) S. W. BENSON und R. SHAW, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 5351.

Experimentelles

Die H-Atome wurden durch Dissoziation von molekularem Wasserstoff (etwa 1:15 verdünnt mit He) in einer Mikrowellenentladung erzeugt und anschließend mit der organischen Reaktionskomponente bei Raumtemperatur gemischt. Mit der Gasflußmethode wird im Reaktionsrohr ein stationärer Zustand erreicht. Stromabwärts von der Mischstelle entspricht jede Stelle einer bestimmten Reaktionszeit. Durch räumliches Abtasten längs des Reaktionsrohres kann der zeitliche Reaktionsverlauf untersucht werden. Der Detektor (modifiziertes Flugzeit-Massenspektrometer, Typ Bendix 12-107) gibt Auskunft über den Konzentrationsverlauf der Edukte, Zwischenprodukte und Endprodukte. Das Kernstück der Apparatur wird durch zwei koaxiale Quarzrohre gebildet (Abb. 1). Die Position des Detektors ist fest, dagegen wird der Mischpunkt (Beginn der Reaktion) durch Verschieben des zentralen Röhrchens (Reaktionszone 0 bis 25 cm) variiert. Bei einer typischen Flußgeschwindigkeit von 20 ms ergibt sich eine maximale Reaktionszeit von 12 ms mit einer zeitlichen Auflösung von 1 ms. Unter Reaktionsbedingungen pseudo-1. Ordnung können damit Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung im Bereich von 10^6 bis $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden. Die bekannten Geschwindigkeitskonstanten für die Anlagerung von H-Atomen an Olefine liegen alle in diesem Bereich². Die Reaktion von H-Atomen mit Radikalen können hingegen schneller ablaufen³.

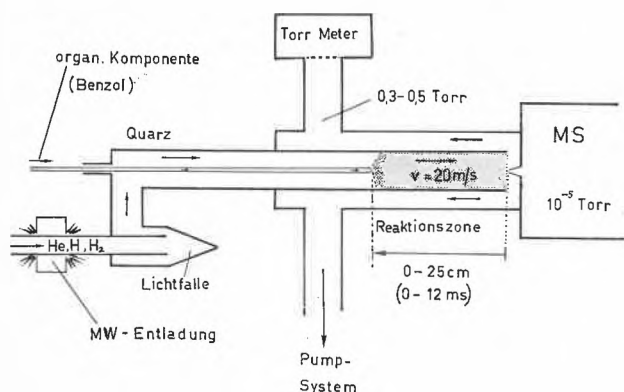


Abb. 1. Kernstück der Gasflußapparatur mit Mikrowellenentladung, verschiebbarem Zentralrohr (organische Reaktionskomponente), Reaktionszone und Detektor (Massenspektrometer)

Die Methode ist nicht geeignet zur direkten Beobachtung von monomolekularen Zerfallsreaktionen, da Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung nur im Bereich von 1 bis 1000 s^{-1} erfasst werden können. Typische experimentelle Bedingungen sind:

- Druck: 0,3 bis 0,5 Torr (mit gasunabhängigem Kapazitätstorrmetertyp Atlas MCT gemessen)
- mittlere Flußgeschwindigkeit im Reaktionsrohr: 20 m/s (aus Rotameterangaben, Druck und Rohrquerschnitt berechnet)
- Konzentrationsverhältnis:
 $[\text{H}] : [\text{Benzol}] : [\text{He}] = 1 : 2 \cdot 10^{-3} : 15$

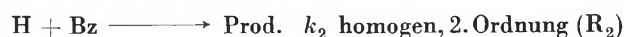
Die absolute H-Atomkonzentration wurde mit Hilfe der sehr raschen Reaktion $\text{H} + \text{NO}_2$ bestimmt⁴. Relative Werte ergaben sich durch Intensitätsmessung der Masse 1 im MS. Um die Überlagerung der Massenspektren der verschiedenen Reaktionskomponenten zu verringern, wurde in der Ionenquelle des MS eine Elektronenenergie von etwa 18 eV gewählt, allerdings auf Kosten der Empfindlichkeit. Zur Aufnahme und Auswertung der Massenspektren wurde ein On-Line-Kleincomputer (PDP-8/I) eingesetzt⁵. Durch die kontinuierliche Wiedergabe des Spektrums auf einem Oszilloskop wurde das System überwacht. Ein 2-Kanal-Kompensationsschreiber diente zur Aufzeichnung zweier interessierender Massen als Funktion der Zeit, z. B. bei Ein- und Ausschaltprozessen und zur Stabilitätsüberwachung.

Die folgenden zwei Faktoren beeinflussen die Analyse des Reaktionssystems wesentlich:

1. Trotzdem das Quarzrohr mit Dri-Film⁶ behandelt wurde, verliert man über die maximale Reaktionsstrecke von 25 cm etwa 10% der H-Atome. Dieser Verlust ist ausschließlich der Wandrekombination zuzuordnen. Ein Beitrag von der homogenen Gasphaserekombination 3. Ordnung ist nicht zu erwarten, da deren Halbwertszeit unter den Versuchsbedingungen etwa 30 s beträgt. Durch die nachträgliche Belegung der Wand mit der organischen Reaktionskomponente während des Experimentes wird leider der Schutzeffekt des Dri-Films stark reduziert.
2. Der Druckabfall im Reaktionsrohr wurde experimentell bestimmt und beträgt bei 0,3 Torr 10% und bei 0,5 Torr noch 4,5% über 25 cm. Er verursacht einerseits eine Zunahme der Flußgeschwindigkeit über die Reaktionsstrecke und andererseits eine druckbedingte Konzentrationsabnahme der Reaktionspartner.

Reaktionsmodell

Das Reaktionsmodell für die Startreaktion läßt sich somit folgendermaßen beschreiben:



$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = -k_1 \cdot [\text{H}] \quad (\text{I})$$

$$\frac{d[\text{Bz}]}{dt} = -k_2 \cdot [\text{H}] \cdot [\text{Bz}]$$

$$\frac{d[\text{H}]}{dx} = -k_1 \cdot [\text{H}] \cdot \frac{P}{v_0 \cdot P_0} + \frac{[\text{H}]}{P} \cdot \frac{dP}{dx} \quad (\text{II})$$

$$\frac{d[\text{Bz}]}{dx} = -k_2 \cdot [\text{H}] \cdot [\text{Bz}] \cdot \frac{P}{v_0 \cdot P_0} + \frac{[\text{Bz}]}{P} \cdot \frac{dP}{dx}$$

$$\text{wobei } [\text{H}]_0 \gg [\text{Bz}]_0 \quad \text{und} \quad P = P_0 + \alpha(l-x)$$

$$\ln \left(\frac{[\text{Bz}]_0}{[\text{Bz}]_l} \right) = k_2 \cdot [\text{H}]_0 \cdot \frac{l}{v_0} \cdot \gamma(k_1, P, l) \quad (\text{III})$$

$[\text{H}]_0$ Konzentration H-Atome ohne Reaktion, am Ende des Reaktionsrohres

$[\text{Bz}]_0$ Konzentration Benzol ohne Reaktion, am Ende des Reaktionsrohres

$[\text{Bz}]_l$ Konzentration Benzol mit Reaktion, am Ende des Reaktionsrohres

x Position innerhalb der Reaktionszone

l Länge der Reaktionszone für bestimmte Stellung des Zentralrohres

P Totaldruck an Stelle x

P_0 Totaldruck am Ende des Reaktionsrohres

α Koeffizient für Druckabfall im Reaktionsrohr

v_0 Flußgeschwindigkeit am Ende des Reaktionsrohres

γ Korrekturfaktor, Funktion von k_1, P, l

² a) F. E. DABY, H. NIKI und B. WEINSTOCK, *J. Physic. Chem.* 75 (1971) 1601. b) J. A. COWFER, D. G. KEIL, J. V. MICHAEL und C. YEH, *J. Physic. Chem.* 75 (1971) 1584.

³ M. J. KURYLO, N. C. PETERSON und W. BRAUN, *J. Chem. Physics* 53 (1970) 2776.

⁴ a) L. F. PHILLIPS und H. I. SCHIFF, *J. Chem. Physics* 37 (1962) 1233. b) R. V. POIRIER und R. W. CARR, *J. Physic. Chem.* 75 (1971) 1593.

⁵ R. KNUTTI und R. E. BÜHLER, *Chimia* 24 (1970) 437.

⁶ GE-Silicone Dri-Film SC-27.

Wegen des großen H-Überschusses ist die Reaktion (R_1) allein für den H-Verlust verantwortlich. Beim Übergang vom zeitabhängigen Ansatz (I) zur Konzentration in Funktion der Reaktionsstrecke x (II), erscheint auch der zusätzliche Term für die Konzentrationsänderung durch die Variation des Gesamtdruckes. Der Druckabfall ist innerhalb der experimentellen Genauigkeit linear. Integration von (II) führt zur Bestimmungsgleichung (III) für k_2 . Diese entspricht einer Reaktion pseudo-1. Ordnung bezüglich $\frac{l}{v_0} \cdot \gamma(k_1, P, l)$, wobei $\gamma (\approx 1)$ die Funktion eines Korrekturfaktors hat.

Resultate und Diskussion

1. H + Benzol bei fester Position l

Die verstärkte Rekombination der H-Atome durch die Belegung der Wand mit der organischen Komponente (Benzol) kann zur Bestimmung von k_2 benutzt werden.

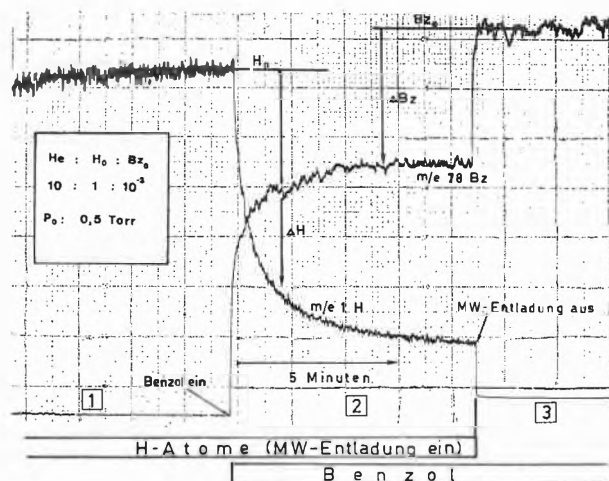


Abb. 2. Relaxationsexperiment zur Bestimmung von k (H + Benzol) durch Änderung der H-Atom-Konzentration unter pseudo-1. Ordnungs-Bedingungen (verstärkte Wandrekombination der H-Atome durch Belegung der Oberfläche mit Benzol)

Abb. 2 zeigt ein solches Experiment. Die Intensitäten von m/e 78 (Benzol) und m/e 1 (H) sind gegen die Zeit aufgetragen. Die Maßstäbe unterscheiden sich um einen Faktor 1000. Zur Desaktivierung der Wandoberfläche wird die Benzolzufuhr für etwa 20 Minuten unterbrochen [1]. Durch Einschalten des Benzols [2] wird ein Relaxationsprozeß ausgelöst. Die durch den Benzolbelag verstärkte Rekombination der H-Atome auf der Oberfläche (R_1) nimmt zu, und gleichzeitig nimmt der Reaktionsumsatz der homogenen Reaktion H + Benzol (R_2) ab. Wird die Mikrowellenentladung ausgeschaltet [3], so fällt die Masse 1 auf null, und die Masse 78 geht auf den Wert für $[Bz]_0$. Dieses Experiment wurde an verschiedenen Positionen l wiederholt. Trägt man den H-Verlust für eine bestimmte Zeit des Relaxationsprozesses gegen l auf, so findet man 1. Ordnung. Eine größere Abweichung von der Geraden tritt erst bei 20 bis 25 cm auf.

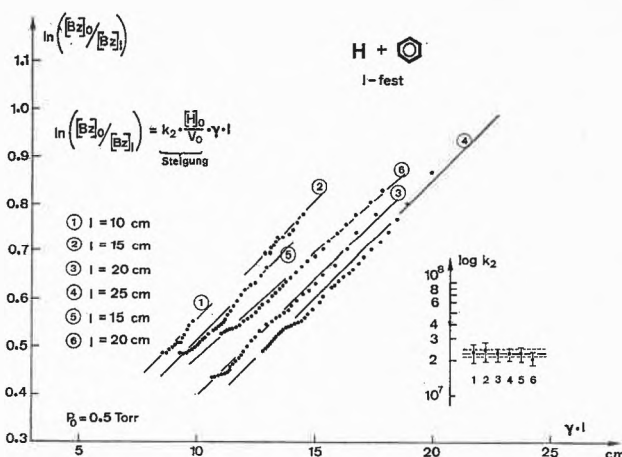


Abb. 3. Relaxationsexperiment bei fester Reaktionsstrecke l . Pseudo-1. Ordnungs-Darstellung für H + Benzol. Jeder Satz von Meßpunkten entspricht einem Relaxationsprozeß. $k_2 = (2,25 \pm 0,12) 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (— Mittelwert, --- Fehlergrenze des Mittelwertes)

Da der Korrekturfaktor eine Funktion von k_1 ist, kann k_2 aus einem einzelnen Relaxationsprozeß bestimmt werden. In Abb. 3 ist der Benzolverlust gegen die mit dem Korrekturfaktor γ multiplizierte Reaktionsstrecke l aufgetragen. Jeder Satz von Meßpunkten entspricht einem Relaxationsprozeß. Aus der Steigung ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_2 .

2. H + Benzol mit variabler Position l

Abb. 4 zeigt die Bestimmung von k_2 bei 0,3 Torr. Aufgetragen ist wiederum der Benzolverlust gegen die mit dem Korrekturfaktor γ multiplizierte Reaktionsstrecke l . In diesem Experiment wurde der Benzolumsatz durch Ein- und Ausschalten der Mikrowellenentladung in Funktion der Reaktionsstrecke bestimmt. Der H-Atom-Verlust ist kleiner als im vorangehenden Experiment und liegt zwischen 2 und 35%. Die nach dieser Methode bestimmten Werte für k_2 liegen um etwa 30% tiefer als diejenigen aus der Methode mit fester Position l . Da der

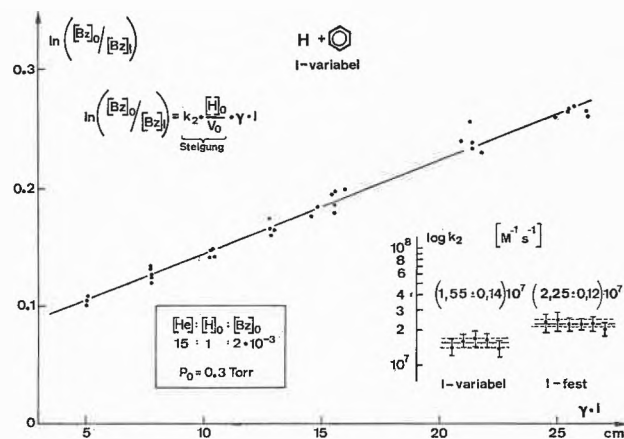


Abb. 4. Bestimmung von k (H + Benzol) unter pseudo-1. Ordnungs-Bedingungen durch Variation der Reaktionsstrecke l (— k_2 -Mittelwert, --- Fehlergrenze des Mittelwertes)

Tabelle 1. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Reaktion	Druck (Torr)	k ($M^{-1}s^{-1}$) $\times 10^{-7}$	
H + Benzol	0,3	$1,55 \pm 0,14$	($n = 5$)
H + Benzol ^a	500	1	
H + Benzol ^b	760	$3,1 \pm 0,5$	
H + 1,3-cyclo-C ₆ H ₈	0,3	127 ± 21	($n = 1$)
H + 1,4-cyclo-C ₆ H ₈	0,3	98 ± 13	($n = 1$)
H + c C ₆ H ₁₀	0,3	44 ± 7	($n = 1$)
H + trans-Buten-2	0,3	47 ± 12	($n = 4$)
H + trans-Buten-2 ^c	1	53 ± 4	

n Anzahl Experimente

^a YANG^{1a}, ⁶⁰Co-Radiolyse, Produktanalyse^b SAUER und WARD^{1b}, Pulsradiolyse, kinetische UV-Spektroskopie^c DABY, NIKI und WEINSTOCK^{2a}, Gasflußsystem, MS

Korrekturfaktor γ einige vereinfachende Annahmen enthält, ist zu erwarten, daß die Messungen mit $\gamma \approx 1$ (im vorliegenden Fall mit variablem l) korrektere Werte ergeben. Tabelle 1 gibt die resultierenden Konstanten für verschiedene Reaktionen wieder. Ein Vergleich der Konstanten für H + trans-Buten-2 mit Literaturwerten bestätigt die Richtigkeit der Methode. Die Startreaktion H + Benzol verläuft um eine bis zwei Zehnerpotenzen langsamer als die Anlagerungsreaktionen an Olefine². Dies bedeutet, daß Zwischenprodukte nur in geringen Konzentrationen zu erwarten sind.

3. Reaktionsmechanismus

Abb. 5 zeigt einige wenige Schritte des komplexen Reaktionsmechanismus für H + Benzol. Zur Vermeidung von Fehlinterpretationen aufgrund der Fragmentierungsspektren von möglicherweise vibratorisch stark angeregten Molekeln wurden die desaktivierten Reaktionsprodukte zusätzlich über einen Bypass in die Ionenquelle des MS gebracht. Die Hauptreaktion führt nicht zu Cyclohexan. Hauptprodukte sind vielmehr Methan und

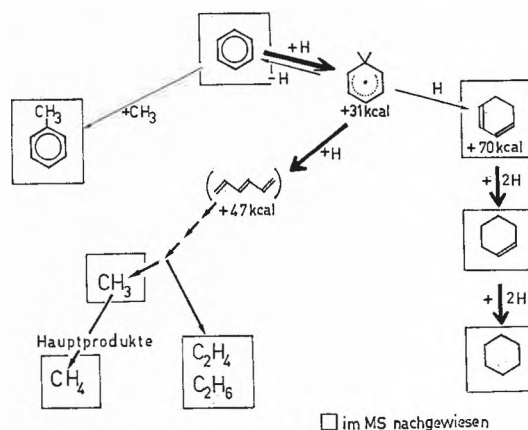


Abb. 5. Postulierte Reaktionsschritte im System H + Benzol

Druck ≈ 1 Torr, $[H] \gg [Benzol]$

→ Hauptreaktionen, → Nebenreaktionen

Äthan oder Äthylen. Der Benzolring wird somit ziemlich vollständig in kleine Bruchstücke zerlegt. Die separat untersuchten Reaktionen mit den beiden Cyclohexadienen und mit Cyclohexen führen vorwiegend zu Cyclohexan. Wir vermuten deshalb, daß die Ringöffnung bereits beim vibratorisch angeregten C₆H₇-Radikal stattfindet und daß der Reaktionsweg über das offenkettige Hexatrien führt.

Versuche mit dieser leider nicht sehr stabilen Verbindung haben bisher diese These weder bestätigt noch widerlegt. Das für die Bildung des Hauptproduktes Methan und des ebenfalls nachgewiesenen Nebenproduktes Toluol benötigte Methylradikal konnte massenspektrometrisch nachgewiesen werden (Messung des Ionisationspotentials).

R. KNUTTI und R. E. BÜHLER

Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

1,2-Diazaazulene und 1,2-Diazapentalene, zwei neue Klassen von nichtbenzoiden Heteroaromaten*

Summary

1,2-diazaazulenes and 1,2-diazapentalenes are produced from the corresponding pyrazoles by mild dehydrogenation. They are stable, but sensible against strong acids. They are easily converted in nitrocompounds.

Voraussetzungen

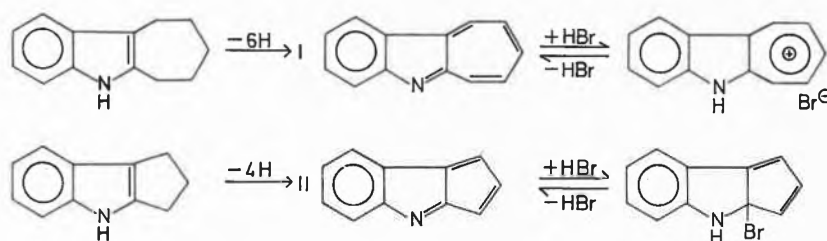
Die ersten Azaazulene (1-Aza-2,3-benzazulen I¹) und Azapentalene (1-Aza-2,3-benzpentalen II²) wurden in unserm Arbeitskreis 1953 und 1958 aus ihren Hydroprodukten durch Dehydrierung hergestellt. Unsere Nomenklatur war zwar formelmäßig anschaulich, doch führt der Ersatz einer =CH-Gruppe durch =N-, unter

Einbeziehung des einsamen Elektronenpaares des Stickstoffs in die Konjugation, zu Verbindungsklassen, die chemisch mit Azulenen und Pentalenen wenig gemein haben. Mit starken Säuren bildet das 1-Azaazulen I ein stark ionisiertes Salz des Azuleniumkations (schon mit der schwachen Essigsäure), 1-Azapentalen II dagegen, ebenso wie das Indolizin, ein unpolares Addukt.

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen vor der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 14. Oktober 1972 in Luzern.

¹ W. TREIBS, R. STEINERT und W. KIRCHHOF, *Liebigs Ann. Chem.* 581 (1953) 54.

² W. TREIBS, *Naturwiss.* 46 (1958) 170.

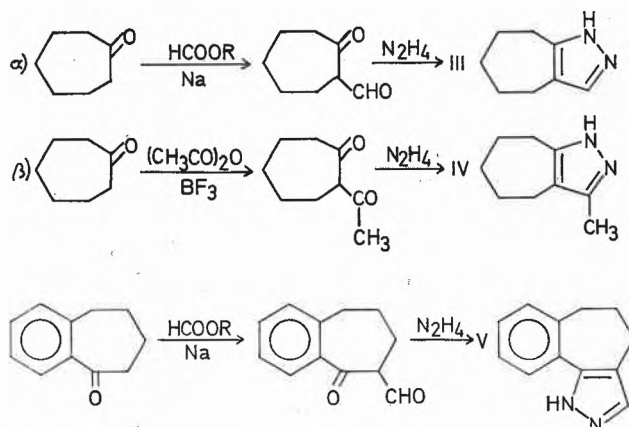


Hydro-1,2-diazaazulene und 1,2-diazapentalene (Pyrazole)

Analog dem 1-Azaazulen I und 1-Azapentalen II synthetisierten wir die entsprechenden 1,2-Diaza-Verbindungen durch Dehydrierung ihrer Hydroprodukte (Pyrazole).

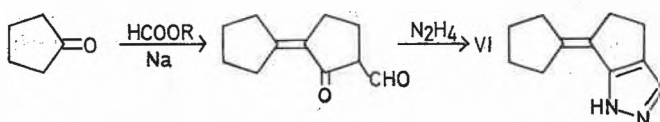
Hexahydro-1,2-diazaazulene

Das Hexahydro-1,2-diazaazulen III und sein 3-Methyl-derivat IV sowie sein 7,8-Benzologes V hatten W. TREIBS und H. J. NEUPERT³ bereits 1955 aus Cycloheptanon und Benzocycloheptanon dargestellt:



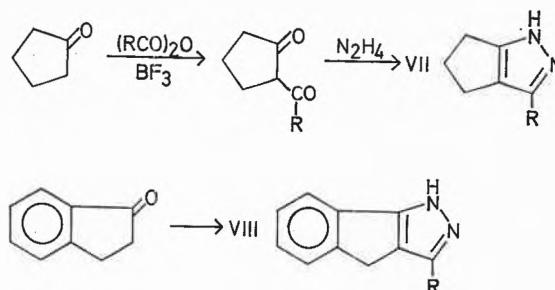
Tetrahydro-1,2-diazapentalene

Die Übertragung der Abwandlung Ba von Cycloheptanon auf Cyclopentanon mittels Ameisensäureester und metallischem Natrium durch W. TREIBS und A. BHARAMARAMBA⁴ führte stets unter völliger Kondensation des Ketons zu VI



Dagegen erhielten wir aus Cyclopentanon und Säureanhydriden (Essigsäureanhydrid, Benzoesäureanhydrid) mittels Lewis-Säuren (z. B. BF_3 oder sein Diätherat) die gewünschten Diketone und aus diesen mit Hydrazin die bizyklischen Pyrazole (Tetrahydro-1,2-diazapentalene) VII. Analog ließ sich Indanon-1 über das Diketon in das

trizyklische 3-Methyl-dihydro-1,2-diaza-5,6-benzpentalen VIII überführen (R: CH_3 VII, C_6H_5).



Dehydrierung der Pyrazole

Zur Wasserstoffabspaltung hatten wir bei Hydroazulen und Hydro-azapentalenen Brom, Bromsuccinimid und das von uns in dieses Gebiet zuerst eingeführte Chloranil mit guten Ergebnissen verwendet, soweit die entstandenen nichtbenzoiden Aromaten mit letzterem Reagenz nicht sekundär Dienprodukte bildeten⁵. Bei den Pyrazolen III bis VIII waren anfangs stets Di- und Polymerisation eingetreten. Monomere Dehydrierungsprodukte wurden nur in geringern Mengen erhalten. Die Pyrazole hatten sich als sehr empfindlich gegen die bei allen obigen Verfahren stets auftretenden Mineralsäuren, besonders bei höheren Temperaturen, erwiesen. Erst als wir neuerdings säurebindende oder -schwächende Zusätze oder Lösungsmittel verwandten, gelang die Dehydrierung zu Monomeren mittels Bromsuccinimid und Chloranil in guten Ausbeuten, und zwar um so leichter, je weniger Wasserstoff abzuspalten war. Die 2 Wasserstoffatome des Pyrazols VIII aus Indanon-1 zum 1,2-Diaza-5,6-benzpentalen IX wurden durch Chloranil und Bromsuccinimid bereits bei Zimmertemperatur abgespalten. Dimerisation ließ sich allerdings auch unter mildesten Bedingungen nicht ganz vermeiden.

1,2-Diazaazulene

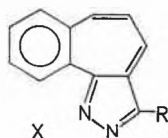
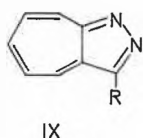
Aus den Pyrazolen III bis V wurden bisher, am besten durch Chloranil, die Grundkörper, das bizyklische 1,2-Diazaazulen IX, das trizyklische 1,2-Diaza-7,8-benzazulen X sowie beide 3-Methyl- und 3-Phenyl-derivate erhalten (R: H, CH_3 , C_6H_5). Erfolgte die Darstellung in

³ Liebigs Ann. Chem. 595 (1955) 219.

⁴ Tetrahedron Letters 1966, 1867.

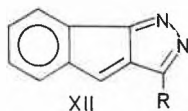
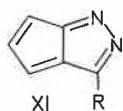
⁵ W. TREIBS und K. EL AZEM, Liebigs Ann. Chem. 740 (1970) 112.

mineralsaurem Milieu oder bei höheren Temperaturen, dann entstanden kristallisierte, sehr schwer lösliche Dimere.



1,2-Diazapentalene

Die Grundkörper, das 1,2-Diazapentalen und sein Benzologes, ließen sich bisher, wie bereits oben erwähnt, nicht darstellen, da Reaktionsfolge Ba stets zur Kondensation zweier Ketonmoleküle und damit zu VI führte. Dagegen wurden die 3-Methyl- und 3-Phenylhomologen des bityklichen 1,2-Diazapentalens XI nach B β in guten Ausbeuten erhalten und noch leichter, wie bereits oben erwähnt, das trizyklische benzologe 3-Methyl-1,2-diaza-5,6-benzpentalen XII (R: CH₃, C₆H₅).



Eigenschaften und Spektren

Die 1,2-Diazaazulene und -pentalene sind leicht in Äther und Aceton, schwer oder kaum in Petroläther und Methanol löslich. Sie, und ebenso die Pyrazole ihrer Synthesen, riechen sehr schwach, aber äußerst anhaftend nach Indol. Sie bilden keine Addukte mit starken Säuren, gegen die sie sehr empfindlich sind. In ihren *Farbnuancen* (in Äther und Aceton) von Rotgelb bis Rotbraun unterscheiden sich beide Gruppen und ihre Derivate viel weniger als die Azulene und sind vom Lösungsmittel unabhängig. Ihre *Spektren im sichtbaren Gebiet* sind untereinander ziemlich ähnlich, mit Hauptmaxima bei 328 bis 335 m μ .

1,2-Diazaazulene

bityklich	329	371	462
trizyklisch	328	369	455

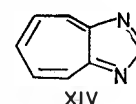
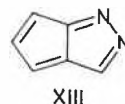
1,2-Diazapentalene

bityklich	331	370	466
trizyklisch	335	382	472

Während die Absorptionsmaxima bei trizyklischen 1,2-Diazapentalenen höher liegen als bei bityklichen, sind sie bei allen bisher dargestellten 1,2-Diazaazulenen fast gleich. Seitenketten in 3-Stellung sind ohne merklichen Einfluß auf die Spektren. Der wichtigste Faktor für Farben und spektrale Maxima dürfte demnach die =N-N= -Gruppierung sein.

Im *IR-Spektrum* ist der auffälligste Unterschied zwischen einem Pyrazol und der daraus erhaltenen 1,2-Diazaverbindung die Verschiebung von 3160–3170 nach 3350–4000 cm⁻¹, die ebenfalls für den Übergang von -NH-N= nach =N-N= spricht.

Inzwischen ist uns auch die Synthese des Grundkörpers der 1,2-Diazapentalene, des unsubstituierten Diazapentalens XIII, und die des 1,3-Diazaazulens XIV durch Dehydrierung der betreffenden Hexahydroimida-zols gelungen, über die wir in Kürze berichten werden. XIV wurde von T. Nozoe⁶ aus Tropolon gewonnen und eingehend untersucht.



Eine Reaktion, die für alle Azulene, Aza- und Diazaazulene sowie -pentalene charakteristisch ist, besteht in ihrer Überführung in feste gelbrote *Nitroverbindungen*, schon unter den mildesten Bedingungen, die mit einer hypsochromen Verschiebung des spektralen Maximums von 10 m μ verbunden ist.

Für die Unterstützung der Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF.

WILHELM TREIBS

Universität Heidelberg, 69 Heidelberg (BRD)

⁶ z.B. D. GINSBERG, *Non Benzenoid Aromatic Compounds*, New York 1959, S. 320.

Umlagerungen bityklicher 2-Vinyl-aziridine*

Summary

Addition of phthalimidonitrone to cyclopentadiene (5), 1,3-cyclohexadiene (6) as well as cyclooctatetraene (7) led to the bicyclic 2-vinyl-aziridines: N-phthalimido-6-aza-bicyclo [3.1.0] hex-2-ene (8a), N-phthalimido-7-aza-bicyclo [4.1.0] hept-2-ene (9a) and N-phthalimido-9-aza-bicyclo [6.1.0] nona-2,4,6-triene (10a), respectively. Thermolysis of 8a gave pyridine (16) and phthalimide (17), whereas from the thermolysis of 9a and of 10a the products of a 2-vinylaziridine-rearrangement were isolated, namely N-phthalimido-7-aza-bicyclo [2.2.1] hept-2-ene

(11) and N-phthalimido-9-aza-bicyclo [4.2.1] nona-2,4,7-triene (23), respectively. 11 was found to be thermally labile under the conditions of its formation and decomposed into N-phthalimido-pyrrole (12) and, presumably, ethylene. N-Phthalimido-indole (24) was isolated as a by-product from the thermolysis of 10a.

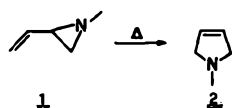
* Vorläufige Mitteilung, vorgetragen auf der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Luzern, 14. Oktober 1972.

Hydrazinolyse von **8a** und von **9a** gaben die entsprechenden N-amino-aziridine **8b** und **9b**, respectively. NMR-Monitoring der CDCl_3 -Solutions von **8b** und von **9b** suggested the formation of N-amino-5-aza-bicyclo[2.1.1]hex-2-ene (**22**) along with cyclopentadiene (**5**), and of N-amino-7-aza-bicyclo[2.2.1]hept-2-ene (**13**) along with 1,3-cyclohexadiene (**6**), respectively, as well as of hydrazine (**14**). In the presence of catalytic amounts of **14**, **8b** and **9b** decomposed into cyclopentene (**21**) and cyclohexene (**15**), respectively.

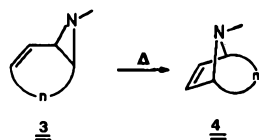
Interpretations are suggested for these highly diversified reactions.

1. Einleitung

Vor wenigen Jahren berichteten verschiedene Autoren von der thermischen^{1,2} und in einem Falle auch Kaliumjodid-katalysierten³ Umlagerung von 2-Vinyl-aziridinen (**1**) in 3-Pyrroline (**2**).



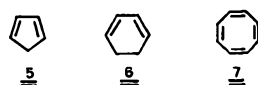
Wir haben damit begonnen zu untersuchen, ob sich diese Umlagerung auf bicyklische 2-Vinyl-aziridine vom Bicyclo[$n+2.1.0$]-Typ (**3**) übertragen lassen, wodurch ein neuer Syntheseweg zu den Bicyclo[$n.2.1$]-Systemen (**4**) mit Stickstoff in der 1-Brücke eröffnet würde.



Dabei beschränkten wir bisher unsere Untersuchung auf N-Phthalimido- und N-Amino-substituierte bicyklische 2-Vinyl-aziridine.

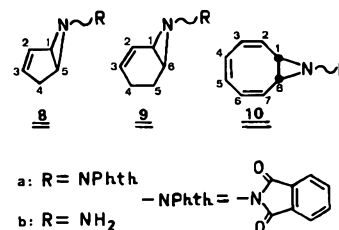
2. Bicyklische 2-Vinyl-aziridine durch Addition von Phthalimido-nitren an zyklische 1,3-Diene

Die ausschließliche (NMR der Rohproduktgemische) im 1,2-Modus erfolgende Addition des oxidativ aus N-Amino-phthalimid erzeugten Phthalimido-nitrens^{4,5} an Cyclopentadien (**5**), 1,3-Cyclohexadien (**6**) und Cyclo-octatetraen (**7**) führte zu den Aziridinen **8a***, Smp. 172° (69%) [$100\text{ MHz-}^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7,85$ bis $7,6$ /symm. M, 4 Pr (Phthaly-H); 6,2 bis 5,9/AB-System ($J = 6$) mit Feinstruktur, 2 Pr (H-C2, -C3); 3,8 bis 3,5/AB-System ($J = 5$) mit Feinstruktur im A-Teil (H-C1) und mit D-Aufspaltung ($J = \text{etwa } 4,5$) sowie zusätzlicher Feinstruktur im B-Teil (H-C5), 2 Pr; 3,1 bis



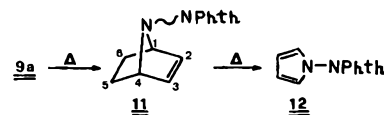
* Alle neuen Verbindungen, außer **8b**, **13** und **22**, sind auch durch Elementaranalysen sowie IR-, UV- und MS-Spektren charakterisiert. Über diese wird später berichtet.

2,5/AB-System ($J = 19$) mit Feinstruktur (*endo*- und *exo*-H-C4); ppm (Hz)], **9a****, Smp. 131° (49%) und **10a*****, Smp. 189° d. (40%) [$100\text{ MHz-}^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7,9$ bis $7,5$ /symm. M, 4 Pr (Phthaly-H); 6,6 bis 6,0/AB-System ($J = 12$) mit Feinstruktur, 4 Pr (H-C2, -C3, -C6, -C7); 6,0 bis 5,85/symm. M, 2 Pr (H-C4, -C5); 3,20/S, 2 Pr (H-C1, -C8); ppm (Hz)].



3. Thermolyse von N-Phthalimido- und N-Amino-7-aza-bicyclo[4.1.0]hept-2-en (**9a** und **9b**)

Thermolyse von **9a** unter verschiedenen Bedingungen (siedendes *p*-Xylol; 24, 48 und 60 Std. oder siedendes Dekalin; 1 Std.) ergab Gemische aus unreaktiertem **9a**, dem Produkt einer 2-Vinylaziridin-Umlagerung **11** und N-Phthalimido-pyrrol (**12**), deren Zusammensetzung nach NMR zwischen 80 : 15 : 5 und 13 : 7 : 80 variierte. Nach 48 Std. in siedendem *p*-Xylol konnte das N-Phthalimido-7-aza-bicyclo[2.2.1]-hept-2-en (**11**), Smp. 128° [$100\text{ MHz-}^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7,85$ bis $7,55$ /symm. M, 4 Pr (Phthaly-H); 6,16/D $\times$ D ($J = 1 \times 1$), 2 Pr (H-C2, -C3); 5,05 bis 4,95/symm. M, 2 Pr (H-C1, -C4); 2,02/D ($J = 10$) mit Feinstruktur, 2 Pr (*exo*-H-C5, -C6); 1,16/D $\times$ D ($J = 10 \times 3$ bis 4), 2 Pr (*endo*-H-C5, -C6); ppm (Hz)] chromatographisch abgetrennt werden (15%). Nach 4,5 Std. in siedendem Dekalin isolierte man (88%) nur **12** (identisch mit einem authentischen Präparat⁷). Seine Bildung deuten wir als Ergebnis einer Cycloreversion aus intermediärem **11** unter Abspaltung von (bisher nicht nachgewiesenem) Äthylen. Nach 48stündigem Kochen mit Kaliumjodid in Aceton blieb **9a** unverändert (vgl.^{1,3}).



** Verbesserung von Ausbeute und Reinheit gegenüber früher⁵.

*** Kürzlich auch von einer anderen Arbeitsgruppe⁸ auf dem gleichen Wege synthetisiert.

¹ R.S. ATKINSON und C.W. REES, *Chem. Commun.* 1967, 1232; *J. Chem. Soc. (C)* 1969, 778.

² A. MISHRA, S.N. RICE und W. LWOWSKI, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 481.

³ P. SCHEINER, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 2628.

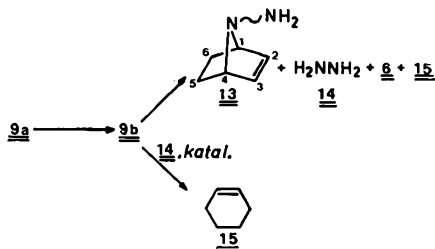
⁴ D.J. ANDERSON, T.L. GILCHRIST, D.C. HORWELL und C.W. REES, *Chem. Commun.* 1969, 146; *J. Chem. Soc. (C)* 1970, 576.

⁵ L. HOESCH und A.S. DREIDING, *Chimia* 23 (1969) 405.

⁶ G.C. TUSTIN, C.E. MONKEN und W.H. OKAMURA, *J. Amer. Chem. Soc.* 94 (1972) 5112.

⁷ R. EPTON, *Chem. & Ind.* 1965, 425.

Das für eine Synthese von **11** (und anderer daraus potentiell ableitbarer Derivate) ungünstige Verhältnis der beiden Thermolysegeschwindigkeiten $9a \rightarrow 11 \rightarrow 12$ veranlaßte uns, das Verhalten des N-Amino-7-aza-bicyclo[4.1.0]hept-2-ens (**9b**) zu untersuchen. **9b** war durch Hydrazinolyse* von **9a** zugänglich (76%), Smp. 40° [$100\text{ MHz-}^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6,2$ bis $5,5$ /AB-System ($J = 10$) mit Feinstruktur, 2 Pr (H-C2, -C3); 3,61/br. S, mit D_2O auswaschbar, 2 Pr (NH_2); 2,5 bis 1,1/M, 6 Pr (H-C1, -C4, -C5, -C6); ppm (Hz)]. Ließ man eine CDCl_3 -Lösung von **9b** 4 Tage bei Rt. stehen, so entstand ein Gemisch von Hydrazin (**14**), 1,3-Cyclohexadien (**6**), Cyclohexen (**15**) und einem als N-Amino-7-aza-bicyclo[2.2.1]hept-2-en (**13**) interpretierten Produkt im Verhältnis von etwa 5:6:8:10. Diese Substanzen wurden nicht getrennt, waren aber im NMR-Spektrum durch folgende Signale erkennbar. **14**: $\delta =$ etwa $4,8^{**}$ /br. S, auswaschbar mit D_2O . **6**: $\delta = 5,83$ /M (Vinyl-H); 2,14/M (Allyl-H). **15**: $\delta = 5,65$ /M (Vinyl-H). **13**: $\delta = 6,51$ /D $\times$ D ($J = 5 \times 3$) (H-C2, -C3); 3,62/symm. M (H-C1, -C4); 3,22/br. S, auswaschbar mit D_2O (NH_2); ppm (Hz). Einstrahlen bei $\delta = 3,62$ ppm vereinfachte das Signal bei $\delta = 6,51$ ppm zum S. Das im Spektrum außerdem sichtbare M bei $\delta = 2,1$ bis $1,1$ ppm entsprach den Erwartungen für **13** (H-C5, -C6) und **15** (aliphatische H).



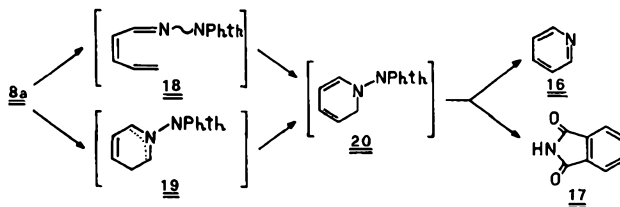
13 ist das Resultat einer 2-Vinylaziridin-Umlagerung von **9b**. Ob **6** und **14** Zerfallsprodukte des N-Aminoaziridins **9b** oder des N-Amino-7-aza-norbornens (**13**) sind, muß vorläufig offenbleiben. **15** dagegen resultierte anscheinend direkt aus **9b**, da eine Lösung von **9b** in Gegenwart von katalytischen Mengen Hydrazin (**14**) nach 5 Tagen bei Rt. praktisch reines Cyclohexen ergab. Für diese letzte Reaktion kann man einen Wolff-Kishner-ähnlichen Verlauf in Betracht ziehen.

4. Thermolyse von N-Phthalimido- und N-Amino-6-azabicyclo[3.1.0]hex-2-en (**8a** und **8b**)

Nach 60 min Erhitzen von **8a** in Mesitylen (160°) isolierten wir in 50prozentiger Ausbeute nur Pyridin (**16**) und Phthalimid (**17**). Bei tieferer Temperatur (siedendes Toluol oder *p*-Xylol) beobachteten wir im NMR-

Spektrum das Auftreten noch nicht identifizierter Zwischenprodukte.

16 und **17** könnten durch β -Elimination aus intermediärem Dihydropyridin (**20**) entstanden sein, wobei als Zwischenstufen das Hydrazon **18** (Analogie zu ⁹) oder das dipolare **19** (Analogie zu ¹⁰) in Betracht gezogen werden könnten.



Hydrazinolyse von **8a** lieferte (38%) N-Amino-6-azabicyclo[3.1.0]hex-2-en (**8b**) [$60\text{ MHz-}^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5,9$ bis $5,5$ /AB-System ($J = 6$) mit Feinstruktur, 2 Pr (H-C2, -C3); 3,32/br. S, 2 Pr (NH_2); 2,7 bis 2,3/M, 4 Pr (H-C1, -C4, -C5); ppm (Hz)] als Öl. Dieses Rohprodukt in CDCl_3 zerfiel nach einigen Tagen bei Rt. in Cyclopenten (**21**) und Hydrazin (**14**; $\delta = 5,0^{**}$ ppm, auswaschbar mit D_2O) im Verhältnis von etwa 4:1, verunreinigt (nach NMR) mit geringen Mengen unidentifizierter Produkte.

Anders verlief die Zersetzung von **8b**, wenn man dessen Lösung in CDCl_3 mit Essigsäure (etwa 0,1 Mol-äquivalent) versetzte. Nach 1 bis 2 Tagen bei Rt. entstand dann ein Gemisch aus unzersetztem **8b**, Cyclopenten (**21**), Cyclopentadien (**5**), geringen Mengen noch unidentifizierter Substanzen und einem Produkt, dem wir vorläufig die Struktur des N-Amino-5-aza-bicyclo[2.1.1]hex-2-ens (**22**) zuordnen. Unsere Interpretation stützt sich auf das $60\text{-MHz-}^1\text{H-NMR}$ des Gemisches. **5**: $\delta = 6,5$ bis $6,2$ /symm. M (Vinyl-H); 2,9 bis 2,8/symm. M (Allyl-H). **8b** und **21**: $\delta = 5,9$ bis $5,5$ /M (Vinyl-H). **22**: $\delta = 6,01$ /T oder D $\times$ D ($J = 3$ bis 4) (H-C2, -C3); 4,04/symm. M (H-C1, -C4); ppm (Hz). Bei $\delta = 3,55$ und $3,36$ ppm erscheinen die Signale der NH_2 -Gruppen aus **22** und **8b**. Eine Folge von M bei $\delta = 2,5$ bis $1,0$ ppm vereinigt die Signale der aliphatischen Protonen von **8b** und **21**, von **22** (H-C6) und von den noch unidentifizierten Produkten. Nach den Intensitäten der Vinylprotonensignale bei $\delta = 6,5$ bis $5,5$ ppm und des M bei $\delta = 4,04$ ppm verhalten sich die Anteile von **8b** + **21** : **22** wie 8 : 3 : 3 nach 28 Std. bei Rt. Nach 8 Tagen bei Rt. waren die vorläufig **22** zugeordneten Signale aus dem NMR verschwunden. **21** und **5** (im Verhältnis von etwa 6 : 4) waren die einzigen dann im Misch-NMR identifizierbaren Produkte.

* Die Methode der Hydrazinolyse von N-Phthalimido-aziridinen stammt von FELIX, MÜLLER, HORN, JOOS, SCHREIBER und ESCHENMOSER⁸, denen wir für Informationen vor der Veröffentlichung danken.

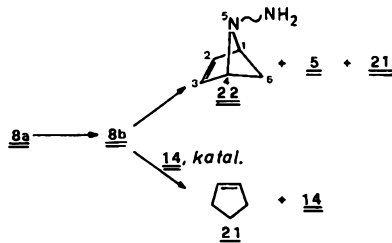
** δ -Wert nicht konstant, wie auch mit authentischem Hydrazin (**14**) gefunden.

⁸ D. FELIX, R. K. MÜLLER, U. HORN, R. JOOS, J. SCHREIBER und A. ESCHENMOSER, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 1276.

⁹ P. SCHIESS und H. L. CHIA, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 485.

¹⁰ F. W. FOWLER, *Angew. Chem.* 83 (1971) 147 und 148.

Eine Analogie des Verhaltens von **8b** zu demjenigen von **9b** ergibt sich, wenn man annimmt, daß **8b** im Rohprodukt durch geringe Mengen Hydrazin (**14**) verunreinigt war, welches die Zersetzung zu **21** katalysierte (Analogie: **9b** + **14** → **15**). Zusatz von Essigsäure würde das Hydrazin (**14**) neutralisiert und so eine erfolgreiche Konkurrenz der 2-Vinylaziridin-Umlagerung (**8b** → **22**) und der Bildung von **5** gegenüber der Zersetzung zu **21** ermöglicht haben (Analogie: **9b** → **13** + **6**).

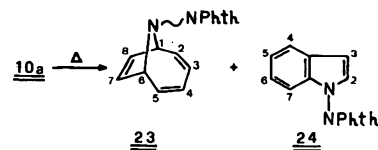


5. Thermolyse von N-Phthalimido-9-aza-bicyclo [6.1.0]-nona-2,4,6-trien (**10a**)

Das Aziridin **10a** erwies sich als thermolabiler als die Aziridine **8a** und **9a**, indem **10a** schon nach 12 Std. in siedendem Toluol unter Argon im NMR-Spektrum des Rohproduktgemisches nicht mehr nachweisbar war. Wir isolierten aus diesem Gemisch das N-Phthalimido-9-aza-bicyclo [4.2.1] nona-2,4,7-trien (**23**)*, Smp. 136° d. (47%) [$100\text{ MHz-}^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7,9$ bis $7,5$ /symm.M, 4 Pr (Phthalyl-H); $6,3$ bis $5,9$ /M, 4 Pr (H-C2, -C3, -C4, -C5); $5,58$ /S, 2 Pr (H-C7, -C8); $4,76$ /D ($J = 6$), wird durch Einstrahlen bei $6,09$ zum S, 2 Pr (H-C1, -C6); ppm (Hz)] und ein um zwei Wasserstoffatome ärmeres Oxidationsprodukt, das N-Phthalimido-indol (**24**), Smp. 156° (15%) [UV ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): Sch. 301 (2090); Max. 288 (5770); Sch. 279 (6480); Max. 276 (7140);

* **23** wurde jüngst auch von anderen Autoren⁶ im Gemisch der Produkte einer Thermolyse von **10a** beobachtet, ohne isoliert worden zu sein.

Max. 260 (10150); Sch. 235 (11850); nm (ϵ). $100\text{ MHz-}^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8,05$ bis $7,75$ /symm.M, 4 Pr (Phthalyl-H); $7,75$ bis $7,60$ /M, 1 Pr (H-C4 oder -C7); $7,30$ bis $7,00$ /M, 4 Pr (H-C2, -C5, -C6, -C7 oder -C4); $6,70$ /D $\times$ D ($J = 3,7 \times 0,7$), 1 Pr (H-C3); ppm (Hz)].



Offenbar handelt es sich bei der Bildung von **23** um eine 2-Vinylaziridin-Umlagerung, die bisher keine Analogie in Thermolysen anderer Derivate^{11, 12, 13, 14} des 9-Aza-, cyclo [6.1.0] nona-2,4,6-triens hat. Als mögliche Vorstufe von **24** nehmen wir ein 8,9-Dihydroindol an, für dessen Bildung man eine Folge von Elektrozyklisierungen über ein N-Phthalimido-azonin in Betracht ziehen könnte (vgl. analoge Indol-⁶, 8,9-Dihydroindol-¹⁵ und 8,9-Dihydroindenbildungen^{16, 17, 18}).

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Wir danken auch der Firma Sandoz AG, Basel, für großzügige Forschungsbeiträge.

LIENHARD HOESCH und ANDRÉ S. DREIDING

Organisch-Chemisches Institut, Universität Zürich
Rämistrasse 76, 8001 Zürich

¹¹ S. MASAMUME und N. T. CASTELLUCCI, *Angew. Chem.* 76 (1964) 569.

¹² A. G. ANASTASSIOU, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 1527.

¹³ G. SCHRÖDER, G. HEIL, H. RÖTTELE und J. F. M. OTH, *Angew. Chem.* 84 (1972) 474.

¹⁴ A. G. ANASTASSIOU, S. W. EACHUS, R. L. ELLIOTT und E. YAKALI, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1972, 531.

¹⁵ A. G. ANASTASSIOU und J. H. GEBRIAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 4011.

¹⁶ A. G. ANASTASSIOU und R. C. GRIFFITH, *Chem. Commun.* 1971, 1301; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1972, 399.

¹⁷ A. G. ANASTASSIOU, E. REICHMANIS und R. C. GRIFFITH, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1972, 913.

¹⁸ J. E. BALDWIN, A. H. ANDRIST und R. K. PINSCHMIDT jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 94 (1972) 5845.

Konformationsanalyse und Kinetik der Konformationsänderungen von membranaktiven Antibiotika*

Summary

Molecular properties of the membrane active antibiotics enniatin B, valinomycin and gramicidin A were investigated in various solvents. The conformational rearrangements of these antibiotics have been studied as a function of solvent polarity by spectroscopic techniques and ultrasonic absorption measurements. The results of these experiments provide information about conformational equilibria, about the number of populated conformers, and the kinetics of their interconversions. Enniatin B shows conformational changes which can be explained by reorientation of the polar groups in the molecule induced by specific interactions between polar solvent molecules

with the ester and amide groups of the depsipeptide. The conformational rearrangements of valinomycin are due to a stepwise opening of a structure stabilized by intramolecular hydrogen bonds. These conformational transitions give rise to relatively rapid relaxation processes in the frequency range of 10 to 100 MHz and also to slower conformational processes around 1 MHz rate constants of about 10^7 s^{-1} .

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen an der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 14. Oktober 1972 in Luzern.

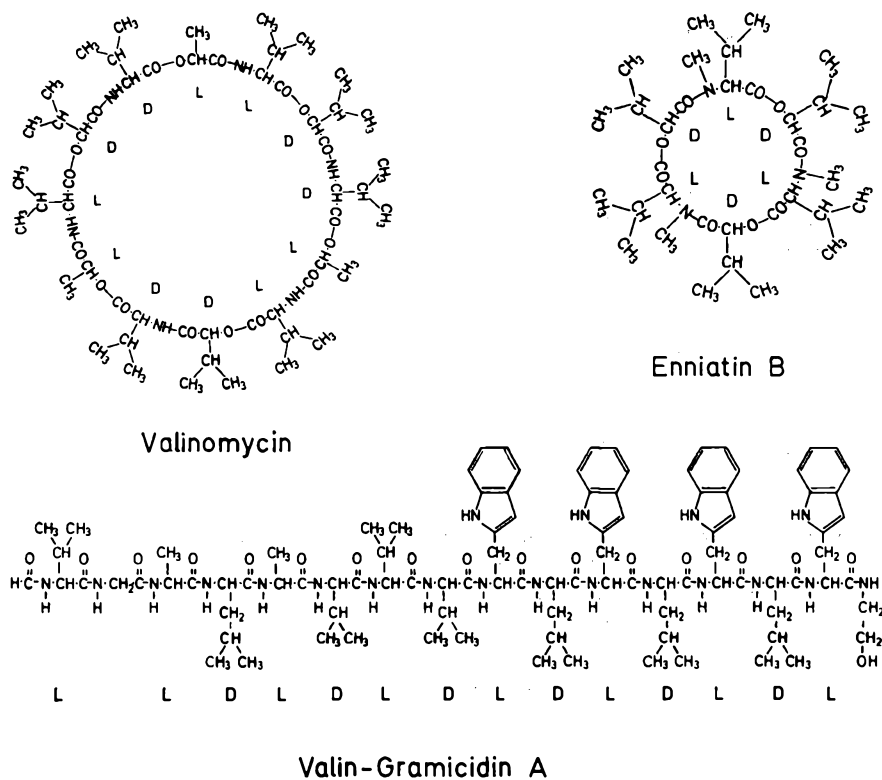


Abb. 1. Struktur der Cyclodepsipeptide Valinomycin und Enniatin B sowie des Valin-Gramicidin A

Einleitung

Membranaktive Antibiotika, wie die Cyclodepsipeptide Enniatin B^{1,2} und Valinomycin^{3,4} (Abb. 1), sowie das lineare Peptid Gramicidin A⁵ (Abb. 1) induzieren einen selektiven Alkaliionen-Transport in biologischen Membranen^{6,7} und Modellmembransystemen⁸⁻¹⁰. Während die Cyclodepsipeptid-Antibiotika in der Membran als Ionen-Carrier wirken^{9,11}, bildet das Gramicidin A Ionenleitungs Kanäle¹¹⁻¹⁴, die aus assoziierten Gramicidin-A-Molekülen bestehen¹²⁻¹⁴. Die Ionenselektivität wird durch eine spezifische Komplexbildung zwischen Kationen und diesen Antibiotika an der Membranoberfläche erreicht und ist auch in homogener Lösung zu beobachten. Bei dieser Komplexbildung müssen Konformationsänderungen des Antibiotikums im Verlaufe des Ligandenaustausches am Kation und der damit zusammenhängenden Anpassung der Ligandenkonformation an Ionen verschiedener Größe von entscheidender Bedeutung sein¹⁵. Andererseits sind während der Diffusion des unkomplexierten Antibiotikums durch die Membranbereiche verschiedener Polarität ebenfalls Konformationsumlagerungen zu erwarten.

In diesem Zusammenhang interessieren die Konformationseigenschaften dieser Moleküle. Daher werden die Konformationsänderungen in Lösungsmitteln verschiedener Polarität anhand von spektroskopischen Eigenschaften und relaxationskinetischen Untersuchungen diskutiert. Die Ergebnisse unserer kinetischen Experimente geben nicht nur Aufschluß über die Geschwindigkeiten der Konformationsumlagerungen, sondern auch über die Anzahl der im Gleichgewicht vorhandenen Konformationszustände.

Experimentelle Methoden

Die Messungen des Zirkulardichroismus erfolgten mit einem Roussel-Jouan-Dichrograph (Modèle CD 185) und werden als molare Elliptizität $[\theta]$ angegeben. Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit einem Varian-HA-100-Spektrometer aufgenommen. Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt in ppm, relativ zum internen Standard Tetramethylsilan.

Für die kinetischen Untersuchungen der Konformationsänderungen haben sich zwei neue, speziell für kleine Flüssigkeitsmengen (etwa 1 ml) entwickelte Ultraschall-Relaxationsverfahren¹⁶ als besonders geeignet erwiesen. Die Ultraschallwelle verursacht eine periodische Störung des chemischen Gleichgewichtes durch Druck- und Temperaturosillationen. Infolge einer verzögerten Einstellung des chemischen Gleichgewichtes wird die Schallwelle bei ihrer Ausbreitung gedämpft.

- 1 P. A. PLATTNER, K. VÖGLER, R. O. STUDER, P. QUITT und W. KELLER-SCHIERLEIN, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 927.
- 2 M. M. SHERYAKIN, YU. A. OVCHINNIKOV, A. A. KIRYUSHKIN und V. T. IVANOV, *Tetrahedron Letters* 885 (1963).
- 3 M. M. SHERYAKIN, N. A. ALDANOVA, E. I. VINOGRADOVA und M. YU. FEIGINA, *Tetrahedron Letters* 1921 (1963).
- 4 H. BROCKMANN, M. SPRINGORUM, G. TRÄXLER und I. HÖFER, *Naturwiss.* 50 (1963) 689.
- 5 R. SARGES und B. WITKOP, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 2011.
- 6 C. MOORE und B. C. PRESSMAN, *B. B. Res. Comm.* 15 (1964) 562.
- 7 H. A. LARDY, S. N. GRAVEN und S. ESTRADA-O, *Fed. Proceed.* 26 (1967) 1355.
- 8 P. MÜLLER und D. O. RUDIN, *B. B. Res. Comm.* 26 (1967) 398.
- 9 D. C. TOSTESON, T. E. ANDREOLI, M. TIEFFENBERG und P. COOK, *J. Gen. Physiol.* 51 (1968) 373 S.
- 10 G. EISENMAN, S. M. CIANI und G. SZABO, *Fed. Proceed.* 27 (1968) 1289.
- 11 S. KRASNE, G. EISENMAN und G. SZABO, *Science* 174 (1971) 412.
- 12 S. B. HLADKY und D. A. HAYDON, *Nature* 225 (1970) 451.
- 13 M. C. GOODALL, *Arch. Biochem. Biophys.* 147 (1971) 129.
- 14 D. W. URRY, M. C. GOODALL, J. D. GLICKSON und D. F. MAYERS, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* 68 (1971) 1907.
- 15 TH. FUNCK, F. EGGERS und E. GRELL, *Chimia* 26 (1972) 637.
- 16 F. EGGERS und TH. FUNCK, in Vorbereitung.

Die vom Relaxationsprozeß herrührende Ultraschalldämpfung ist durch die folgende Funktion gegeben¹⁷:

$$\alpha\lambda = A \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}$$

ω ist die Kreisfrequenz der Schallwelle ($\omega = 2\pi f$) als periodischer Störung; τ ist die Relaxationszeit für den betreffenden chemischen Prozeß; A ist ein Maß für die Relaxationsamplitude und ist abhängig von der Reaktionsenthalpie und dem Reaktionsvolumen; $\alpha\lambda$ ist die vom Relaxationsprozeß verursachte Ultraschallabsorption pro Wellenlänge. Bei Auftragung von $\log \alpha\lambda$ gegen $\log f$ ergibt sich für einen Einzelprozeß ein charakteristischer Kurvenverlauf (vgl. Abb. 6b) mit einem Maximum bei $f = 1/2\pi\tau$. Bei mehreren Relaxationsvorgängen setzt sich die Gesamtabsorption aus den Absorptionsbeiträgen der einzelnen Prozesse zusammen. Aus der Anzahl der Relaxationszeiten lassen sich Schlüsse auf die Anzahl der im Gleichgewicht vorliegenden Zustände gewinnen¹⁷.

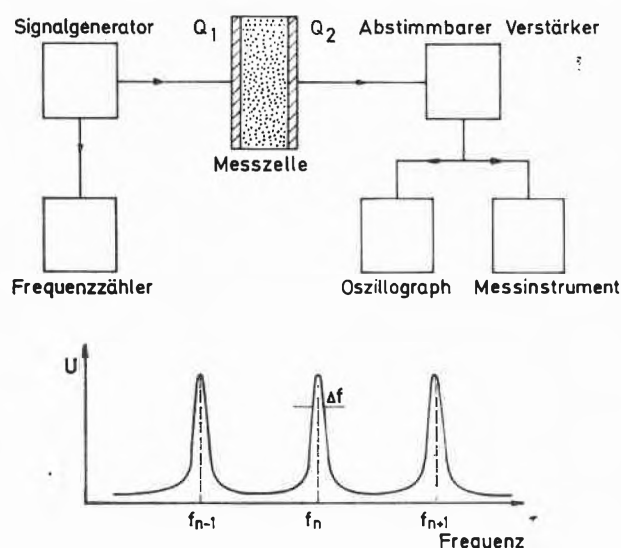


Abb. 2. Resonatormethode zur Messung der Ultraschallabsorption. Oben: Blockschaltbild. Unten: Frequenzabhängigkeit der Ausgangsspannung am Empfängerquarz Q_2 mit Resonanz-Peaks von der Halbwertbreite Δf

Die Resonatormethode (Abb. 2) benutzt stehende Schallwellen (0,4 bis etwa 25 MHz) in einem Plattenresonator, der aus zwei Quarzwandlern (Q_1 und Q_2) und dem von beiden Wandlern eingeschlossenen Flüssigkeitsvolumen gebildet wird. In der Ausgangsspannung am Empfängerquarz Q_2 treten Resonanzpeaks auf, aus deren Halbwert-Breiten (Δf) sich $\alpha\lambda$ bestimmen läßt. Die Pulsmethode (Abb. 3) benutzt die Ausbreitung von

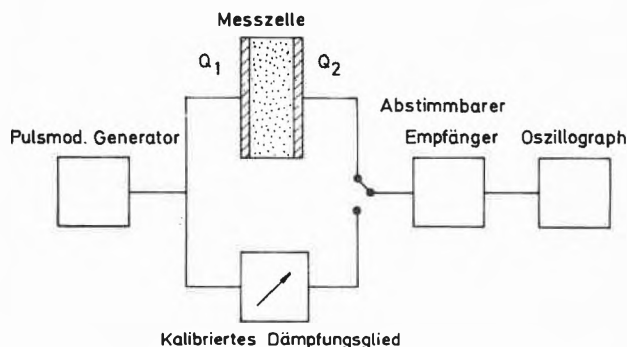


Abb. 3. Blockschartbild der Pulsmethode zur Messung der Ultraschallabsorption

impulsmodulierten Schallwellen (etwa 15 bis 150 MHz) in der Flüssigkeit; sie werden beim Durchgang vom Senderquarz Q_1 zum Empfängerquarz Q_2 um den Faktor $e^{-\alpha x}$ (x : Weglänge des Schalls in der Zelle) gedämpft. Durch den Vergleich des Signals am Empfängerquarz Q_2 mit dem durch ein kontinuierlich einstellbares, kalibriertes Dämpfungsglied geschwächten Eingangssignal wird $\alpha\lambda$ für verschiedene Schallfrequenzen bestimmt.

Ergebnisse und Diskussion

Enniatin B

Die spektroskopischen Eigenschaften des Enniatin B in verschiedenen Lösungsmitteln weisen auf von der Polarität des Lösungsmittels abhängige Konformationsänderungen hin^{18, 19}. Die Änderungen des Zirkulardichroismus in den Lösungsmittelsystemen *n*-Hexan/Äthanol und Äthanol/Trifluoräthanol (Abb. 4) lassen die Existenz mehrerer solcher Konformationsgleichgewichte erkennen. Einzelheiten dieser Konformationsumlagerungen gehen aus der Abhängigkeit spektroskopischer Eigenschaften von der Lösungsmittelzusammensetzung hervor. Als Beispiel zeigt Abb. 5 eine Zusammenstellung der Lösungsmittelabhängigkeit des Zirkulardichroismus und der chemischen Verschiebungen für die α CH-Protonen der N-Methyl-L-valin-Reste ($\delta_{\alpha\text{-CH}}^{\text{L-Val}}$) und der D- α -Hydroxy-isovaleriansäure-Reste ($\delta_{\alpha\text{-CH}}^{\text{D-Val}}$) im ¹H-NMR-Spektrum des Enniatin B.

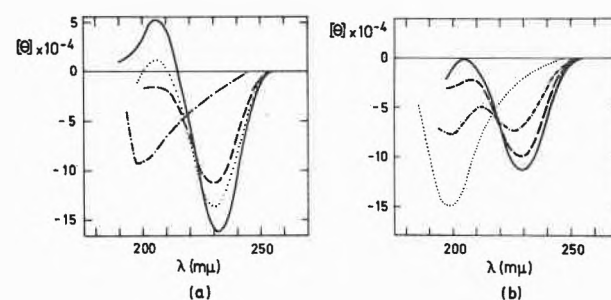


Abb. 4. Zirkulardichroismus von Enniatin B in verschiedenen Lösungsmitteln ([θ]: molare Elliptizität; Angabe der Lösungsmittelzusammensetzung in Vol.-%; $T = 25^\circ\text{C}$): (a) *n*-Hexan (—); 30% Äthanol in *n*-Hexan (· · ·); Äthanol (---); 38% Wasser in Äthanol (- · - · -). (b) Äthanol (—); 10% Trifluoräthanol in Äthanol (---); 30% Trifluoräthanol in Äthanol (- · - · -); Trifluoräthanol (· · ·)

Die chemische Verschiebung der α CH-Protonen der N-Methylvalinreste bzw. der α -Hydroxy-isovaleriansäure-Reste wird durch den Anisotropieeffekt der benachbarten Ester- bzw. Amidcarbonylgruppen beeinflusst. Da der Anisotropieeffekt auch von der räumlichen

¹⁷ M. EIGEN und L. DE MAEYER, in *Techniques of Organic Chemistry*, Vol. 8, Part 2, Interscience, New York 1963, S. 895.

¹⁸ M. M. SHEMYAKIN, YU. A. OVCHINNIKOV, V. T. IVANOV, V. K. ANTONOV, E. I. VINogradova, A. M. SHKROB, G. G. MALENKOV, A. V. EVSTRATOV, I. A. LAINE, E. I. MELNIK und I. D. RYABOVA, *J. Membrane Biol.* 1 (1969) 402.

¹⁹ E. GRELL, TH. FUNCK und F. EGGERS, in *Symposium on Molecular Mechanisms of Antibiotic Action on Protein Biosynthesis and Membranes* (Ed. D. VASQUEZ), Elsevier Publ. Co., 1972.

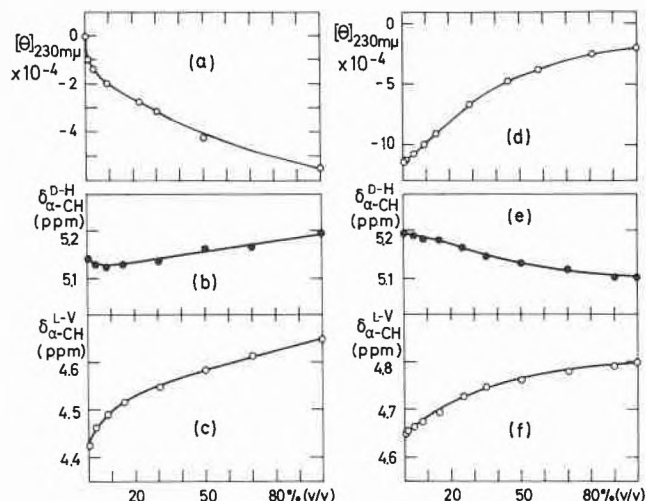
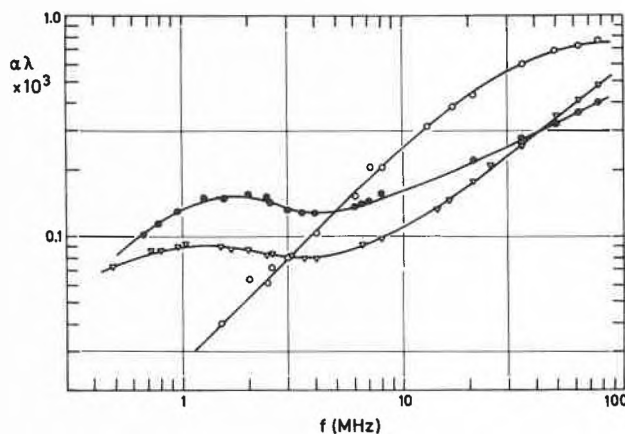


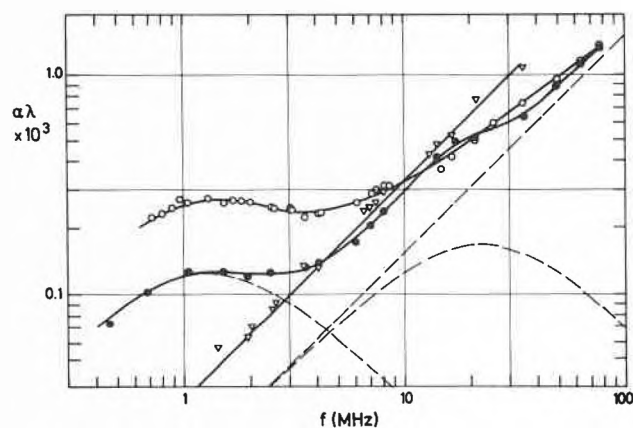
Abb. 5. Spektroskopische Eigenschaften von Enniatin B als Funktion der Lösungsmittelzusammensetzung (in Vol.-%): Zirkulardichroismus bei 230 m μ ($[\theta]$: molare Elliptizität; $T = 25^\circ\text{C}$) in *n*-Hexan/Äthanol (a) und in Äthanol/Trifluoräthanol (d). Chemische Verschiebungen für das αCH -Proton im β - α -Hydroxy-isovaleriansäure-Rest ($\delta_{\alpha\text{-CH}}^{\text{D-H}}$) in d_{12} -Cyclohexan/ d_6 -Äthanol (b), in d_6 -Äthanol/ d_3 -Trifluoräthanol (e) und für das αCH -Proton im N-Methyl-L-valin-Rest ($\delta_{\alpha\text{-CH}}^{\text{L-V}}$) in d_{12} -Cyclohexan/ d_6 -Äthanol (c) und in d_6 -Äthanol/ d_3 -Trifluoräthanol (f)

Anordnung beider Gruppen zueinander abhängt, können Konformationsumlagerungen durch Änderungen der chemischen Verschiebung angezeigt werden. Die bei der Erhöhung der Polarität im Lösungsmittelsystem *n*-Hexan/Äthanol nur an den αCH -Protonen der N-Methylvalin-Reste deutlich auftretenden Verschiebungsänderungen (Abb. 5c) weisen deshalb auf eine bevorzugte Umorientierung der Estercarbonylgruppen hin. Aus der Übereinstimmung des Verlaufs dieser Mediumabhängigkeit mit derjenigen des Zirkulardichroismus (Abb. 5a) folgt, daß mit beiden Methoden dieselben Prozesse erfaßt werden. Erst beim Übergang zum polaren Lösungsmittelsystem Äthanol/Trifluoräthanol ist auch eine ausgeprägte Abhängigkeit der Verschiebung der αCH -Protonen der α -Hydroxy-isovaleriansäure-Reste vom Medium zu beobachten (Abb. 5e, f), was auf eine Umlagerung der gesamten Molekülstruktur schließen läßt.

In den Ultraschallabsorptionsspektren des Enniatin B (Abb. 6a, b) kommen die vorliegenden Konformationsgleichgewichte in den durch Relaxationsprozesse gekennzeichneten Konformationsübergängen zum Ausdruck. Selbst im unpolarsten Medium, in *n*-Hexan, liegt das Enniatin B nicht in einer einheitlichen Konformation vor, denn in der Ultraschallabsorption tritt ein ausgeprägter Relaxationsprozeß um 80 MHz (Relaxationszeit: $2 \cdot 10^{-9}\text{s}$) als Kennzeichen eines Konformationsgleichgewichts auf. Mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels tritt ein neuer Relaxationsprozeß bei niedrigeren Frequenzen um 1,6 MHz (Relaxationszeit: 10^{-7}s) in den Vordergrund, der die Beteiligung eines zusätzlichen Gleichgewichts anzeigt. Die Amplitude dieser Re-



(a) Ultraschallabsorptionsspektren von Enniatin B ($5,2 \cdot 10^{-2}\text{ m}$) (○) in *n*-Hexan, (●) 31% Äthanol in *n*-Hexan und (▽) in Äthanol ($T = 25^\circ\text{C}$)



(b) Ultraschallabsorptionsspektren von Enniatin B (0,15 m) in (○) Äthanol, (●) in 17% Trifluoräthanol in Äthanol und (▽) in Trifluoräthanol ($T = 25^\circ\text{C}$). Zerlegung der Gesamtabsorption in die Anteile der einzelnen Relaxationsprozesse (----) für (●)

Abb. 6. Kinetik der Konformationsänderungen von Enniatin B

laxation durchläuft bei etwa 25% Äthanolgehalt ein Maximum (Abb. 7). Dies weist in Übereinstimmung mit dem Verlauf des Zirkulardichroismus und der NMR-Parameter (Abb. 5) darauf hin, daß in diesem Medium die beiden beteiligten Konformationszustände annähernd gleich besetzt sind. In Lösungsmitteln höherer Polarität, im System Äthanol/Trifluoräthanol, treten kompliziertere Ultraschallabsorptionsspektren (Abb. 6b) auf, die auf andere Übergänge zwischen verschiedenen Konformationszuständen schließen lassen. Im reinen Trifluoräthanol führen die Wechselwirkungen zwischen dem Antibiotikum und den Lösungsmittelmolekülen wieder zu einheitlicheren Konformationszuständen und damit zu der beobachteten Vereinfachung der Ultraschallabsorption. Insgesamt wird die Vielfalt der Konformationsumlagerungen beim Enniatin B nur durch Solvationsumlagerungen induziert, z.B. durch spezifische Wechselwirkungen zwischen den Ester- und Amidgruppen des Antibiotikums und polaren Lösungsmittelmolekülen.

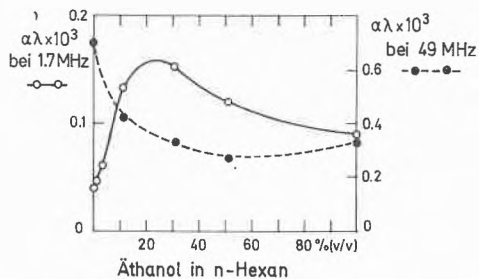


Abb. 7. Ultraschallabsorption von Enniatin B ($5,2 \cdot 10^{-2}$ m) bei 1,7 MHz (○) und 49 MHz (●) in Abhängigkeit von der Lösungsmittelzusammensetzung im System *n*-Hexan/Äthanol ($T = 25^\circ\text{C}$)

Valinomycin

Für das Valinomycin ist der Mechanismus der spezifischen Komplexbildung mit Alkaliionen aufgeklärt worden¹⁵. Da Konformationsänderungen im Verlaufe der Komplexbildung zur Spezifität entscheidend beitragen, sind genauere Untersuchungen des konformativen Verhaltens dieses Antibiotikums von besonderem Interesse. Konformationszustände können beim Valinomycin durch Ausbildung innermolekularer Wasserstoffbrücken zwischen den Amidgruppen stabilisiert werden. So bildet sich in unpolaren Lösungsmitteln eine ringförmig gefaltete, durch sechs intramolekulare Wasserstoffbrücken stabilisierte, kompakte Struktur aus¹⁸, die der durch Kristallstrukturanalyse ermittelten Struktur des Valinomycins im Valinomycin- K^+ -Komplex sehr ähnlich ist²⁰.

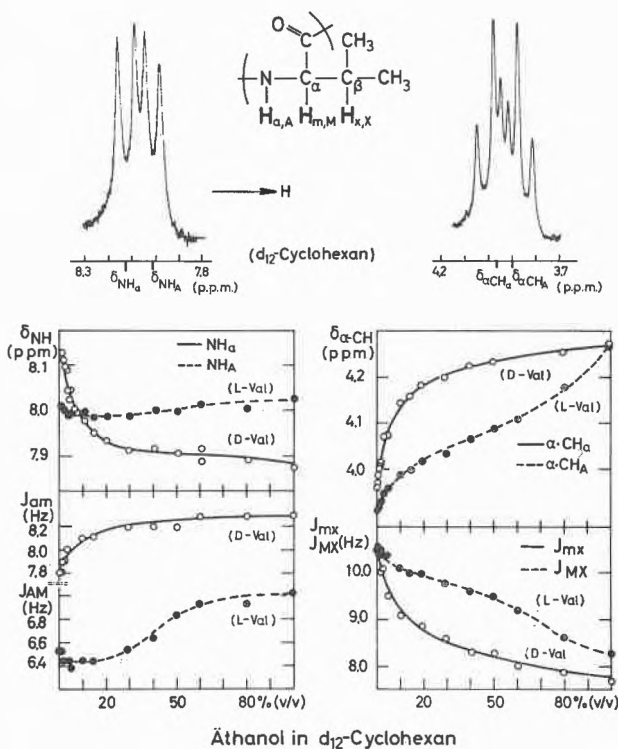


Abb. 8. Konformationsänderungen von Valinomycin im Lösungsmittelsystem d_{12} -Cyclohexan/Äthanol. Oben: ^1H -NMR-Teilspektrum in d_{12} -Cyclohexan (Signale der NH - und αCH -Protonen der D- und L-Valin-Reste). Unten: Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten (J) als Funktion der Lösungsmittelzusammensetzung

In dieser Konformation sind jeweils drei Wasserstoffbrücken in zwei verschiedenen Ebenen angeordnet, die einerseits die D-Valin- und L-Milchsäure-Reste (Lac-Ebene) und andererseits die L-Valin- und D- α -Hydroxyisovaleriansäure-Reste (HyIv-Ebene) enthalten¹⁹. Bei Erhöhung der Polarität des Lösungsmittels werden die innermolekularen Wasserstoffbrücken nacheinander aufgebrochen, wobei sich das Molekül schrittweise auseinanderfaltet. Die Konformationsänderungen bei diesem Auffaltungsprozeß lassen sich anhand der spektroskopischen Eigenschaften des Valinomycins deutlich nachweisen¹⁹.

Als Beispiel hierfür ist in Abb. 8 die Lösungsmittelabhängigkeit der in den ^1H -NMR-Spektren des Valinomycins auftretenden chemischen Verschiebungen und

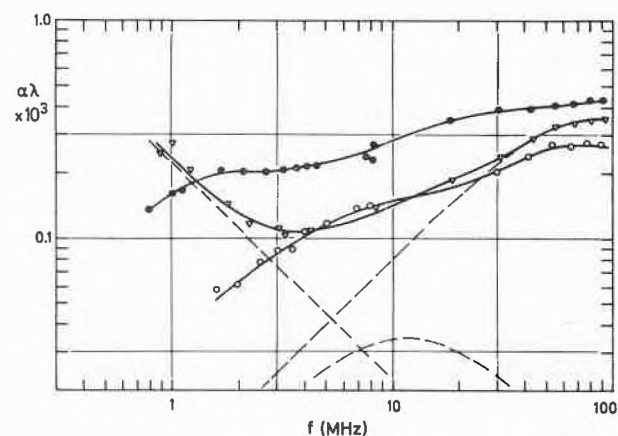


Abb. 9a) Kinetik der Konformationsänderungen von Valinomycin. Ultraschallabsorptionsspektren von Valinomycin (10^{-2} m) in (○) *n*-Hexan, (▽) 17% Äthanol in *n*-Hexan und in (●) 50% Äthanol in *n*-Hexan ($T = 25^\circ\text{C}$). Zerlegung der Gesamtabsorption in die Anteile der einzelnen Relaxationsprozesse (---) für (▽)

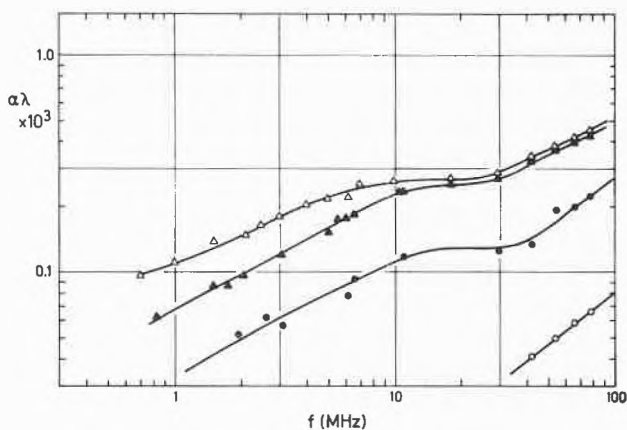


Abb. 9b) Ultraschallabsorptionsspektren von Gramicidin A im Lösungsmittelsystem Di-*n*-butyläther/Äthanol. Die angegebenen Absorptionskurven beziehen sich auf eine normierte Konzentration von $8 \cdot 10^{-3}$ m. Experimentelle Bedingungen: (○) Di-*n*-butyläther ($2 \cdot 10^{-3}$ m); (●) 10% Äthanol in Di-*n*-butyläther ($5 \cdot 10^{-3}$ m); (▲) 30% Äthanol in Di-*n*-butyläther ($7 \cdot 10^{-3}$ m); (△) Äthanol ($8 \cdot 10^{-3}$ m). $T = 25^\circ\text{C}$

²⁰ M. PINKERTON, I. K. STEINRAUF und P. DAWKINS, *B. B. Res. Comm.* 35 (1969) 512.

Kopplungskonstanten für verschiedene Protonen der Valinreste dargestellt. Dabei kennzeichnen die Indizes a, m und x die Protonen der D-Valin-Reste und andererseits A, M und X die Protonen der L-Valin-Reste. Durch kleine Zusätze von Äthanol, d. h. durch geringe Polaritätserhöhung, werden nur die Parameter für die Protonen der D-Valin-Reste geändert. Sowohl die deutliche Verschiebung der NH_α - und αCH_α -Signale als auch die Änderungen der Kopplungskonstanten werden als Auffaltung der durch Wasserstoffbrücken stabilisierten Struktur interpretiert, die vorwiegend die Lac-Ebene erfaßt. Die Signale der in der anderen Ebene angeordneten Reste bleiben nahezu unverändert. Erst im Bereich höherer Polarität, bei Äthanolgehalten über 30%, zeigen die Kopplungskonstanten Konformationsumlagerungen auch im Bereich der HyIV-Ebene an, in der jedoch die innermolekularen Wasserstoffbrücken weitgehend erhalten bleiben, was aus der unveränderten Verschiebung der NH_α -Signale folgt. Eine vollständige Auffaltung des Moleküls ist erst in den Spektren des Valinomycins in Lösungsmitteln noch höherer Polarität zu erkennen.

Die Ultraschallabsorptionsspektren des Valinomycins in diesem Lösungsmittelsystem (Abb. 9a) entsprechen völlig dem geschilderten Verhalten und lassen darüber hinaus schon in *n*-Hexan auf Grund der beobachteten Relaxationsprozesse das Vorliegen von mindestens zwei Konformationsgleichgewichten erkennen. Im Polaritätsbereich der Auffaltung der Lac-Ebene tritt bei niedrigen Frequenzen (unterhalb 1 MHz) eine intensive Ultraschallabsorption auf, die von verhältnismäßig langsamen Konformationsänderungen (Relaxationszeiten um 10^{-7} s) hervorgerufen wird. Bei höheren Äthanolzusätzen verschwindet dieser Relaxationsprozeß wieder, so daß in diesem Polaritätsbereich Konformationsänderungen mit kürzeren Relaxationszeiten im Vordergrund stehen,

bis schließlich im weitgehend geöffneten Valinomycinmolekül in Methanol ein kontinuierliches Spektrum zahlreicher Konformationsübergänge zu beobachten ist (vgl. Abb. 5 in ¹⁵).

Gramicidin A

Die Ultraschallabsorptionsspektren des Gramicidin A (Abb. 9b) zeigen, daß in Lösungsmitteln geringer Polarität im Zeitbereich unserer kinetischen Messungen (0,4 μs bis 1 ns) keine Relaxationsprozesse zu beobachten sind, d. h. daß das Molekül vorwiegend in einem einheitlichen Konformationszustand vorliegt. Beim Übergang zu polarerer Medien tritt in zunehmendem Maße Ultraschallabsorption auf. Aus der Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit folgt, daß den entsprechenden Relaxationen neben Konformationsumlagerungen auch von der Polarität des Mediums abhängige Assoziationsprozesse zugeordnet werden müssen. Dieses kinetische Verhalten des Gramicidin A steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen spektroskopischer Untersuchungen ²¹.

Wir danken Herrn Dr. R. O. STUDER, F. Hoffmann-La Roche & Co., Basel, für die Überlassung des Enniatin B, und Herrn Dr. E. GROSS, National Institutes of Health, Bethesda (Md.), für die Überlassung des Gramicidin A. Den Herren Dr. G. ENGLERT, F. Hoffmann-La Roche & Co., Basel, und Dr. H.-M. SCHIEBEL, Gesellschaft für molekularbiologische Forschung, Stöckheim, sind wir für die Zusammenarbeit bei der Messung der NMR-Spektren dankbar. Herrn Professor M. EIGEN danken wir für zahlreiche Diskussionen.

E. GRELL, F. EGGERS und Th. FUNCK

Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie,
D-34 Göttingen-Nikolausberg

²¹ B. E. ISBELL, C. RICE-EVANS und G. H. BEAVEN, *FEBS Letters* 25 (1972) 192.

Kinetik und Mechanismus der selektiven Bindung von Ionen durch Cyclodepsipeptid-Antibiotika*

Summary

Stability constants for cation complexes of valinomycin and enniatin B were determined in methanol employing spectrophotometric titrations. Kinetic studies by relaxation methods led to the elucidation of the reaction mechanism of complex formation. Complexation of valinomycin with cations follows a multistep reaction characterized by two relaxation times. The rate constants observed for complex formation of approximately $10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ are remarkably small compared to diffusion controlled reactions and correspond to the rate constants of the slow conformational changes of the uncomplexed depsipeptide. Therefore, the rate limiting step of cation complexation is a ligand conformational change which occurs during the stepwise substitution of solvent molecules from the cation. Differences in the rates of complex formation of valinomycin with sodium and potassium ions are significant for the mechanism of ion selectivity which is related to conformational properties.

Einleitung

Spezielle Funktionen biologischer Membransysteme, wie z. B. die Erregung der Nervenmembran, sind oft mit einem schnellen und spezifischen Austausch von Na^+ und K^+ gekoppelt. Wegen der Komplexität solcher Systeme gelang eine Aufklärung der molekularen Mechanismen noch nicht. Hingegen wurden ionenspezifische Antibiotika, wie z. B. die Cyclodepsipeptide Va-

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen an der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 14. Oktober 1972 in Luzern.

linomycin^{1,2} und Enniatin B^{3,4} entdeckt, welche den passiven Transport von K^+ durch Modell- als auch durch biologische Membransysteme selektiv beschleunigen⁵⁻¹¹. Diese definierten Verbindungen sind zur Untersuchung der prinzipiellen Mechanismen der Alkaliionen-Selektivität geeignet. Da ferner diese membranaktiven Antibiotika sowohl im membrangebundenen Zustand¹² als auch in homogener Lösung^{13,14} Komplexe mit Alkaliionen bilden, konnte die Unterscheidung von Ionen nach deren Größe auf eine selektive Komplexbildung zurückgeführt werden. Im Falle des K^+ -Komplexes von Valinomycin gelang eine Kristallstrukturanalyse¹⁵. Das Antibiotikum umschließt das zentrale Kation durch eine Koordination der sechs Ester-Carbonylgruppen, entsprechend einem multidentalen Komplexbildner, wobei die Konformation des Liganden durch Ausbildung von sechs intramolekularen Wasserstoffbrücken zwischen den Amidgruppen stabilisiert wird.

Die Ionenspezifität für Alkaliionen bestimmter Größe wird durch den Unterschied in der Solvatisierungsenergie begrenzt. Um eine möglichst ausgeprägte Spezifität zu erreichen, ist eine vollständige Substitution der Solvatmoleküle durch den Liganden erforderlich. Die maximale Stabilität ist für ein Ion bestimmter Größe dann zu erreichen, wenn die Differenz zwischen der Ligandenbindungsenergie und der Solvatisierungsenergie für das entsprechende Kation ein Maximum aufweist, was nur durch besondere Konformationseigenschaften des Liganden ermöglicht werden kann¹⁶. Damit eine hohe Komplexbildungsgeschwindigkeit erreicht werden kann, forderten EIGEN und WINKLER eine schrittweise Substitution der Solvatmoleküle, was mit kinetischen Messungen am Na^+ -Komplex des Monactins in Übereinstimmung steht¹⁶.

Da Valinomycin die ausgeprägteste K^+/Na^+ -Selektivität aller untersuchten Antibiotika aufweist, war eine Aufklärung des Mechanismus der Komplexbildung sowie der Ionenspezifität im Hinblick auf die biologische Bedeutung dieser Prozesse von Interesse.

Experimentelle Methodik

Gleichgewichtsuntersuchungen und spektroskopische Methoden. Die scheinbaren Stabilitätskonstanten der Kationenkomplexe von Valinomycin und Enniatin B wurden in wasserfreiem Methanol durch spektralphotometrische Titration im UV-Bereich mit Hilfe eines Cary-14-Spektrometers bestimmt. Die Messung der IR-Absorption erfolgte in NaCl- und Irtran-5-Zellen an einem Perkin-Elmer-IR-Spektrophotometer 521 und des Zirkulardichroismus an einem Roussel-Jouan-Dichrograph (Modèle CD 185).

Kinetische Messungen. Die Kinetik der Komplexbildung in Methanol ließ sich unter Anwendung der Ultraschallabsorptionsmethode im Frequenzbereich von 0,4 bis 100 MHz¹⁷ sowie der Temperatursprung-Relaxationsspektrometrie¹⁸ untersuchen. Bei der letzteren Methode wurde das chemische Komplexe-Gleichgewicht in Methanol, enthaltend Tetrabutylammonium-perchlorat (0,1 m), durch eine sprunghafte Änderung der Temperatur innerhalb von wenigen Mikrosekunden (μs) gestört. Da sich die Absorptionseigenschaften des komplexierten von denen

des unkomplexierten Valinomycins unterscheiden, kann man die Zeitkonstante der Anpassung des Gleichgewichtssystems an die neuen äußeren Bedingungen (Relaxationszeit τ) mit einem UV-empfindlichen Detektionssystem messen. Der Aufbau des UV-Temperatursprung-Relaxationsspektrometers geht aus dem Blockschaltbild in Abb. 1 hervor.

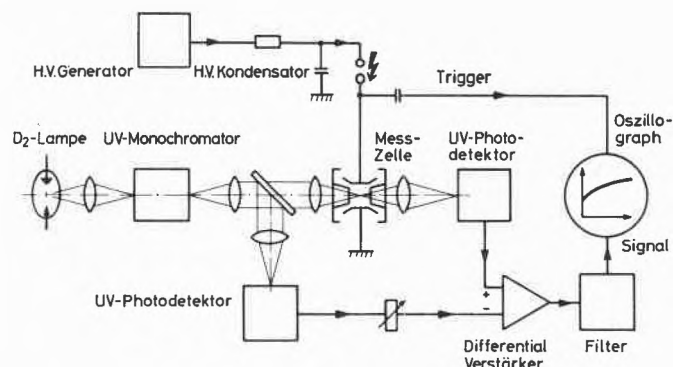


Abb. 1. Blockschaltbild des UV-Temperatursprung-Relaxationsspektrometers

In Abb. 2 ist ein Oszillogramm eines Temperatursprung-experiments mit Valinomycin in Gegenwart von KCl dargestellt. Neben einer schnellen, zeitlich nicht mehr auflösbaren Relaxation ($\tau_1 < 5 \mu s$) beobachtet man einen zweiten, langsameren Prozeß ($\tau_2 = 185 \mu s$). Das folgende kinetische Reak-

- ¹ M. M. SHEMAKIN, N. A. ALDANOVA, E. I. VINOGRADOVA und M. YU. FEIGINA, *Tetrahedron Letters* 1963, 1921.
- ² H. BROCKMANN, M. SPRINGORUM, G. TRÄXLER und I. HÖFER, *Naturwiss.* 50 (1963) 689.
- ³ P. A. PLATTNER, K. VOGLER, R. O. STUDER, P. QUITT und W. KELLER-SCHIERLEIN, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 927.
- ⁴ M. M. SHEMAKIN, YU. A. OVCHINNIKOV, A. A. KIRYUSHKIN und V. T. IVANOV, *Tetrahedron Letters* 1963, 885.
- ⁵ H. A. LARDY, S. N. GRAVEN und S. ESTRADA-O, *Fed. Proceed.* 26 (1967) 1355.
- ⁶ C. MOORE und B. C. PRESSMAN, *B. B. Res. Comm.* 15 (1964) 562.
- ⁷ P. MUELLER und D. O. RUDIN, *B. B. Res. Comm.* 26 (1967) 398.
- ⁸ D. C. TOSTESON, P. COOK, TH. ANDREOLI und M. TIEFFENBERG, *J. Gen. Physiol.* 50 (1967) 2513.
- ⁹ G. EISENMAN, S. M. CIANI und G. SZABO, *Fed. Proceed.* 27 (1968) 1289.
- ¹⁰ B. C. PRESSMAN und D. H. HAYNES, in *Symposium on the Molecular Basis of Membrane Functions* (Ed. D. C. TOSTESON), Prentice Hall, Englewood Cliffs (N. J.), S. 221.
- ¹¹ P. LÄUGER, in *Molecular Mechanisms of Antibiotic Action on Protein Biosynthesis and Membranes* (Ed. E. MUÑOZ, F. GARCÍA-FERRÁNDIZ und D. VÁSQUEZ), Elsevier Publ. Co., 1972.
- ¹² E. GRELL, TH. FUNCK und F. EGERS, in *Molecular Mechanisms of Antibiotic Action on Protein Biosynthesis and Membranes* (Ed. E. MUÑOZ, F. GARCÍA-FERRÁNDIZ und D. VÁSQUEZ), Elsevier Publ. Co., 1972, S. 646.
- ¹³ H. K. WIPF, L. A. R. PIODA, Z. ŠTEFANAC und W. SIMON, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 377.
- ¹⁴ M. M. SHEMAKIN, YU. A. OVCHINNIKOV, V. T. IVANOV, V. K. ANTONOV, E. I. VINOGRADOVA, A. M. SHKROB, G. G. MALENKOV, A. V. EVSTRATOV, I. A. LAINE, E. I. MELNIK und I. D. RYABOVA, *J. Membrane Biol.* 1 (1969) 402.
- ¹⁵ M. PINKERTON, L. K. STEINRAUF und P. DAWKINS, *B. B. Res. Comm.* 35 (1969) 512.
- ¹⁶ M. EIGEN und R. WINKLER, in *The Neurosciences, Second study program* (Ed. F. O. SCHMITT), The Rockefeller University Press, New York 1970, S. 685.
- ¹⁷ E. GRELL, F. EGERS und TH. FUNCK, *Chimia* 26 (1972) 632.
- ¹⁸ M. EIGEN und L. DE MAEYER, in *Techniques of Organic Chemistry*, Vol. 8, Part 2, Interscience, New York 1963, S. 895.

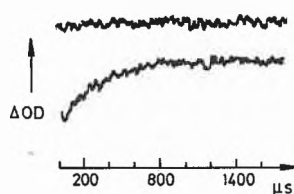
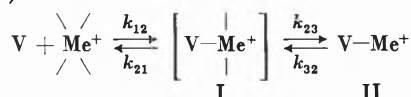


Abb. 2. Kinetik der Komplexbildung von Valinomycin mit K^+ in Methanol, enthaltend $0,1\text{ m}$ Tetrabutylammoniumperchlorat: Oszillogramm eines Temperatursprung-Relaxationsexperimentes (experimentelle Bedingungen: $\lambda = 224\text{ nm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\Delta T = 3,5^\circ\text{C}$, $c_V + c_{KCl} = 1,17 \cdot 10^{-4}\text{ m}$)

tionsschema genügt den experimentellen Befunden (V: Valinomycin):



Die Geschwindigkeitskonstanten der gesamten Bildungsreaktion k_{on} (1) und Zerfallsreaktion k_{off} (2) werden zu (3) und (4) vereinfacht, falls der Zerfall des Zwischenzustandes I schneller erfolgt als die Umwandlung zum Endzustand II ($k_{21} \gg k_{23}$):

$$k_{on} = \frac{k_{12} k_{23}}{k_{21} + k_{23}}; \quad (1)$$

$$k_{off} = \frac{k_{21} k_{32}}{k_{21} + k_{23}}; \quad (2)$$

$$k_{on} = \frac{k_{12} k_{23}}{k_{21}}; \quad (3)$$

$$k_{off} = k_{32}. \quad (4)$$

Für die beiden reziproken Relaxationszeiten gilt unter diesen vereinfachenden Bedingungen (vgl. EIGEN und DE MAEYER¹⁸):

$$1/\tau_1 = k_{21} + k'_{12}; \quad (5)$$

$$1/\tau_2 = k_{32} + \frac{k_{23} k'_{12}}{k_{21} + k'_{12}}; \quad (6)$$

$$k'_{12} = k_{12}(c_V + c_{Me^+}).$$

Nach Gl. (5) wird eine lineare Konzentrationsabhängigkeit für $1/\tau_1$ und nach (6) ein Sättigungsverhalten für $1/\tau_2$ erwartet. Unter den Grenzbedingungen $k_{21} \gg k'_{12}$ bzw. $k_{21} \ll k'_{12}$ folgt für $1/\tau_2$:

$$\frac{1}{\tau_2} = k_{32} + \frac{k_{23} k'_{12}}{k_{21}}; \quad (7)$$

$$\frac{1}{\tau_2} = k_{32} + k_{23}. \quad (8)$$

Ergebnisse und Diskussion

Die durch spektralphotometrische Titration ermittelten Stabilitätskonstanten (K' : scheinbare Stabilitätskonstante unter Vernachlässigung der Aktivitätskoeffizienten) der Komplexe des Valinomycins und des Enniatin B mit verschiedenen einwertigen Kationen sind in Abb. 3 zusammengefasst. In Übereinstimmung mit den durch andere Methoden gewonnenen Gleichgewichtsdaten¹⁴ findet man für die Komplexe des Valinomycins mit den Kationen K^+ und Rb^+ ein ausgeprägteres Stabilitätsmaximum als beim Enniatin B. Diese unterschiedlichen Spe-

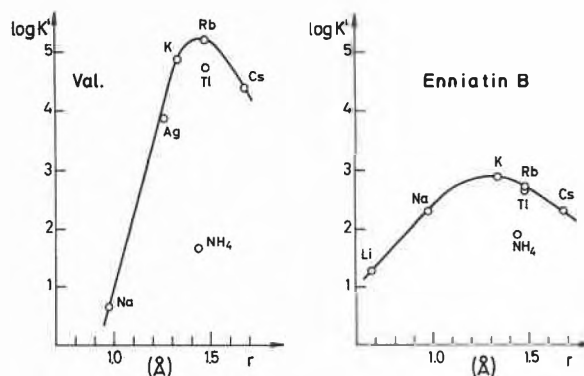


Abb. 3. Stabilitätskonstanten (K') der Komplexe von Valinomycin und Enniatin B mit einwertigen Kationen in Methanol als Funktion des Ionenradius (r). $T = 25^\circ\text{C}$

zifitäten des Valinomycins und des Enniatin B bilden die Grundlagen einer Erklärung der verschiedenartigen Einflüsse dieser Antibiotika auf den Ionentransport in natürlichen Membranen und Modellmembranen.

Wesentliche Unterschiede zwischen Valinomycin und Enniatin B sind an der Konformation des Depsipeptidliganden in den Komplexen mit verschiedenen Kationen zu beobachten. Während die Komplexe des Enniatin B mit verschiedenen Kationen vergleichbare spektroskopische Eigenschaften aufweisen¹², treten bei den Komplexen des Valinomycins auffällige Unterschiede auf, die auf verschiedenartige Strukturen dieser Komplexe hinweisen. Für den Valinomycin- K^+ -Komplex ist nach seinen spektroskopischen Eigenschaften (vgl. Abb. 4) in Lösung eine Struktur anzunehmen, die der durch Röntgenstrukturanalyse für den kristallinen Komplex ermittelten¹⁵ weitgehend ähnlich ist und die durch eine kompakte, durch innermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den Amidgruppen stabilisierte Konformation des Depsipeptids charakterisiert ist. Auch in den Komplexen des Rb^+ und Cs^+ liegt nach ihren Spektren eine sehr ähnliche Konformation des Depsipeptids vor (vgl. Abb. 4b). Dagegen findet man nach den spektralen Eigenschaften im Valinomycin-Komplex des wesentlich kleineren Na^+ -Ions, das sehr viel schwächer gebunden wird, eine völlig andersartige Konformation des Depsipeptids, die z.B. im unterschiedlichen Zirkulardichroismus (vgl. Abb. 4a)

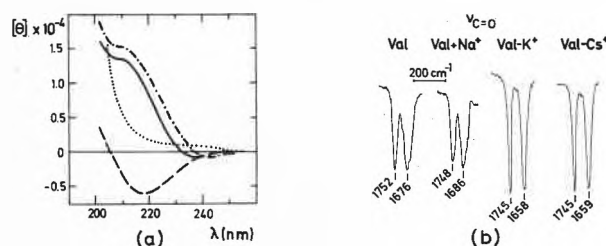


Abb. 4a) Zirkulardichroismus von Valinomycin in Methanol (·····) sowie in Gegenwart von $1,5\text{ m NaClO}_4$ (---), 10^{-2} m KCl (—), $1,2 \cdot 10^{-2}\text{ m CsCl}$ (---). $[\theta]$: molare Elliptizität

Abb. 4b) IR-Absorption von $3,2 \cdot 10^{-2}\text{ m}$ Valinomycin in Methanol, Schichtdicke $d = 0,1\text{ mm}$; $1,5 \cdot 10^{-2}\text{ m}$ Valinomycin mit $1,7\text{ m NaClO}_4$ in Methanol, $d = 0,2\text{ mm}$; $3,2 \cdot 10^{-2}\text{ m}$ Valinomycin mit $5 \cdot 10^{-2}\text{ m KCl}$ bzw. $6,7 \cdot 10^{-2}\text{ m CsCl}$ in Methanol, $d = 0,1\text{ mm}$

und in der veränderten IR-Absorption der Amid- und Estergruppen (vgl. Abb. 4b) zum Ausdruck kommt. Offenbar ist für die Komplexbildung mit dem Na^+ -Ion eine starke Abwandlung der Konformation des Valinomycins im Vergleich zum Valinomycin- K^+ -Komplex erforderlich, die in die Richtung der in polaren Lösungsmitteln beobachteten Konformationen des Valinomycins¹⁷ erfolgt. Diese Konformationsunterschiede des Depsipeptidliganden in Komplexen mit Kationen stark unterschiedlicher Größe dürften ein wesentliches Element der hohen K^+/Na^+ -Selektivität des Valinomycins sein.

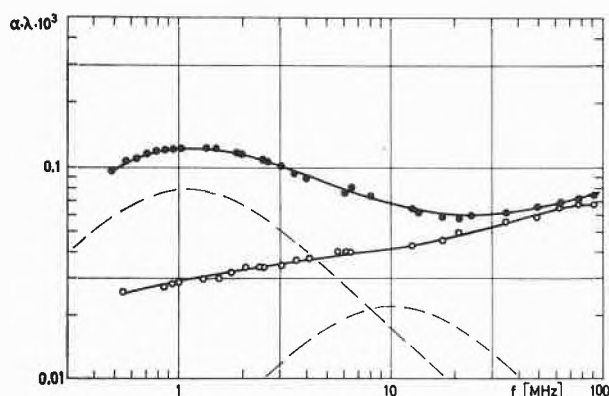


Abb. 5. Kinetik der Komplexbildung von Valinomycin mit Na^+ : Ultraschallabsorptionsspektren von $2,0 \cdot 10^{-2}$ m Valinomycin in Methanol (○) sowie in Gegenwart von 0,4 m NaClO_4 (●). $T = 25^\circ\text{C}$

Die Kinetik der Komplexbildung des Valinomycins wurde für die K^+ -, Rb^+ - und Cs^+ -Komplexe wie oben beschrieben mit einem UV-Temperatursprung-Relaxationsspektrometer untersucht (vgl. Abb. 1 und 2), während für kinetische Messungen an den Komplexen mit geringerer Stabilität (Na^+ , NH_4^+) Ultraschallrelaxationsmethoden^{17,18} angewandt wurden. Die Schallabsorptionsspektren (vgl. ¹⁷) eines Experiments über die Komplexbildung von Valinomycin mit Na^+ sind in Abb. 5 wiedergegeben. Die Gesamtabsorption des Valinomycin- NaClO_4 -Reaktionsgemisches läßt sich in die charakteristischen Absorptionsanteile zweier einzelner Relaxationsprozesse mit den entsprechenden Relaxations-

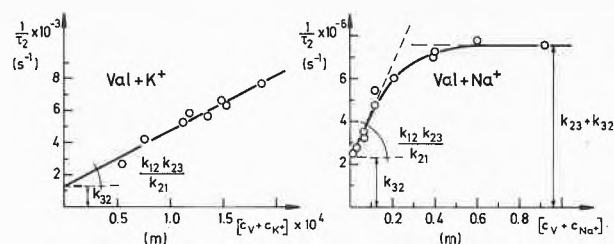


Abb. 6. Kinetik der Komplexbildung von Valinomycin mit K^+ bzw. Na^+ in Methanol: Konzentrationsabhängigkeiten der reziproken Relaxationszeiten $\frac{1}{\tau_2}$. $T = 25^\circ\text{C}$

zeiten τ_1 und τ_2 zerlegen (vgl. ¹⁷). Als Beispiele für die Ergebnisse der Relaxationsmessungen sind in Abb. 6 die Konzentrationsabhängigkeiten von $1/\tau_2$ für die Komplexbildung mit K^+ und Na^+ dargestellt. Die für den oben beschriebenen zweistufigen Reaktionsmechanismus gültigen Beziehungen sind bei der Komplexbildung mit K^+ [vgl. Gl. (7)] und bei der Komplexbildung mit Na^+ in einem weiten Konzentrationsbereich [vgl. Gl. (6)] erfüllt.

Die in Tabelle I für verschiedene Kationen zusammengestellten einzelnen Geschwindigkeitskonstanten zeigen weitere Einzelheiten dieses Reaktionsmechanismus. Die Geschwindigkeitskonstanten für den bimolekularen Reaktionsschritt, in dem die ersten, zu einem wenig stabilen Vorkomplex I führenden Schritte der Bindung des Kations zusammengefaßt sind, sind nur wenig niedriger als die Konstanten für einen Ligandenaustausch, dessen Geschwindigkeit nur durch die Diffusion begrenzt ist. Sie sind kennzeichnend für einen raschen, schrittweisen Ligandenaustausch am Kation, wie er für die Komplexbildung von Monactin mit Na^+ diskutiert worden ist¹⁶. Schon diese ersten Bindungsschritte können zur Spezifität beitragen, wie aus einem Vergleich zwischen den Daten für Na^+ und NH_4^+ hervorgeht. Trotz vergleichbarer Gleichgewichtskonstante (K_{12}) für die primäre Bindung des Kations ist die Bildungsgeschwindigkeit dieses Vorkomplexes (I) beim stabileren NH_4^+ -Komplex wesentlich höher.

Die für alle untersuchten Kationen bestimmbar Geschwindigkeitskonstanten der gesamten Bildungsreak-

Tabelle I. Kinetische Parameter der Komplexbildung von Valinomycin mit Kationen in Methanol ($T = 25^\circ\text{C}$)

(Die hier angegebenen Stabilitätskonstanten der K^+ -, Rb^+ - und Cs^+ -Komplexe wurden in Gegenwart von 0,1 m Tetrabutylammoniumperchlorat bestimmt)

Kation	K' (m^{-1})	k_{12} ($\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$)	k_{21} (s^{-1})	$K_{12} = \frac{k_{12}}{k_{21}}$ (m^{-1})	k_{23} (s^{-1})	k_{32} (s^{-1})	$K_{23} = \frac{k_{23}}{k_{32}}$
NH_4^+	47	$1 \cdot 10^9$	$1,5 \cdot 10^3$	6,5	$2 \cdot 10^6$	$2,5 \cdot 10^5$	3
Na^+	4,7	$7 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^7$	3,5	$4 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$	2
K^+	$3 \cdot 10^4$	k_{on} ($\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$): $3,5 \cdot 10^7$				$1,3 \cdot 10^3$	
Rb^+	$6,5 \cdot 10^4$					$7,5 \cdot 10^2$	
Cs^+	$8 \cdot 10^9$					$2,2 \cdot 10^3$	

tion (k_{on}) sind wesentlich niedriger und stimmen ungefähr mit den Geschwindigkeitskonstanten überein, die für die langsamsten Konformationsänderungen des Valinomycins beobachtet worden sind^{12, 17}. Dies zeigt, daß die Geschwindigkeit der Komplexbildung durch den nach der Bildung des Vorkomplexes I folgenden monomolekularen Schritt bestimmt wird, bei dem eine Änderung der Depsipeptidkonformation erforderlich ist.

Die für die Dynamik der Komplexbildung charakteristischen Geschwindigkeitskonstanten der gesamten Hin- und Rückreaktion ($k_{12}k_{23}/k_{21}$ bzw. k_{32}) sind in Abb. 7 für Alkaliionen verschiedener Größe dargestellt. Beide kinetischen Parameter tragen zu einer optimalen Sta-

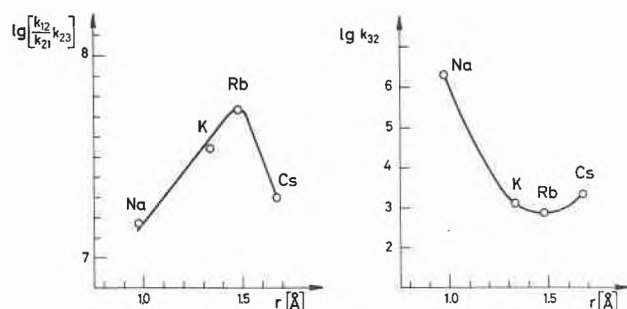


Abb. 7. Kinetische Parameter für die Bildung ($k_{12}/k_{21}k_{23}$) und den Zerfall (k_{32}) von Komplexen zwischen Valinomycin und Alkaliionen, dargestellt als Funktion des Ionenradius (r)

bilität des Rb^+ -Komplexes bei. Einerseits erreicht $k_{12}k_{23}/k_{21}$ für dieses Ion ein Maximum, während k_{32} ein Minimum durchläuft. Offenbar ist das Valinomycin an Kationen dieser Größe nicht nur in thermodynamischer Hinsicht, sondern auch kinetisch angepaßt. Die abgestuften Stabilitäten der Komplexe mit Kationen verschiedener Größe kommen im wesentlichen in den Geschwindigkeitskonstanten der Zerfallsreaktion zum Ausdruck. Darüber hinaus wird die Spezifität dadurch erhöht, daß die Komplexbildungsgeschwindigkeit für Kationen, deren Größe vom Optimum abweicht, deutlich verringert ist. Als Ursachen dafür sind die von der Ionengröße abhängigen Solvatisierungsenergien und, insbesondere für das wesentlich kleinere Na^+ -Ion, die Anpassung der Depsipeptidkonformation an die unterschiedliche Größe des Kations anzusehen, wie sie in den spektralen Eigenschaften des Valinomycin- Na^+ -Komplexes zu erkennen ist. Beide Einflüsse tragen zu der beim Valinomycin beobachteten hohen Spezifität bei.

Wir danken Herrn Dr. R. O. STUDER, F. Hoffmann-La Roche & Co., Basel, für seine hilfreiche Zusammenarbeit und die Überlassung des Enniatins B. Herrn Professor M. EIGEN sind wir für zahlreiche Diskussionen dankbar.

TH. FUNCK, F. EGGERS und E. GRELL

Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie,
D-34 Göttingen-Nikolausberg

Induction of Development as Determined by a Chemical Criterion

Part II*

Abstract

In earlier papers^{1, 2} we reported that we could not find any induction period in a monodisperse liquid AgBr emulsion, using a uniform exposure and a locus- and orientation independent development. This applied to only one system: a pure AgBr emulsion in a simple hydroquinone developer containing no bromide ions (pH 12.1). In an attempt to obtain data which would allow us to generalize this finding we repeated this experiment first with a AgBrI-emulsion, containing 4 Mol-% iodide, secondly with a hydroquinone developer containing KBr ($10^{-3}N$), and obtained essentially the same results.

Procedure

For the discussion of the onset of development we use the quotient n_{PD}/n_D , in which

$n_{PD}(t_D)$ = the number of grains which have started the reaction, i.e. which are part-developed after a time t_D ;
 n_D = the total number of grains which are "developable", i.e. carry a latent-image centre.

It is simple to find n_D . For the determination of n_{PD} we have utilized the following operating scheme:

1. liquid emulsion placed in a flow system;
2. exposure;
3. first development (short) for a time t_D ;
4. stop;
5. preparation of coated samples: addition of gelatin and hardener, coating, drying, washing, drying again;

6. bleach (followed by washing and drying): to remove any unchanged latent image;
7. total development: to determine n_{PD} from measurements of density.

Two different systems were examined:

I. emulsion:	developer:	
silver bromo-iodide	Ascorbic acid	24 g
containing 4 Mol-% iodide,	Hydroquinone	45 g
monodisperse, cubic	Sodium hydroxide	60 g
0,44 μ side length	Water to make	1000 ml
S-digested to optimum		
sensitivity**		
II. emulsion:	developer:	
pure silver bromide	Ascorbic acid	24 g
monodisperse, cubic	Hydroquinone	45 g
0,44 μ side length	Sodium hydroxide	60 g
S-digested to optimum**	Potassium bromide	2.638 g
sensitivity	Water to make	1000 ml

For use the developer was diluted 1 + 10 (together with the emulsion 1 + 20).

* Received October 15, 1972. Part I: see References 1 and 2.

** Kindly supplied by Ciba-Geigy Photochemical Ltd., Marly.

¹ J. KARRER, *Das Einsetzen der chemischen Entwicklung in einer flüssigen photographischen Emulsion*, Diss. ETH Zürich, Nr. 4744 (1972).

² J. KARRER and W. F. BERG, *J. Phot. Sci.* 19 (1971) 143.

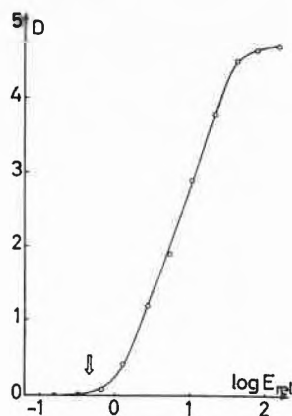


Fig. 1. Characteristic ($D - \log E$) curve of layer coated with emulsion I (AgIBr). The arrow indicates the exposure applied to the liquid emulsion in the present experiments

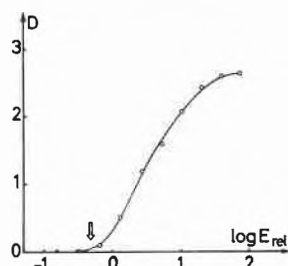


Fig. 2. As fig. 1, for emulsion II (AgBr)

Exposure: System I was exposed 0.35 sec, 1.12 lux in the liquid state resulting in 40% of all grains being "developable" i.e. carrying a latent-image centre.

In system II the exposure was 0.35 sec, 2.56 lux. In this case 47% of all grains carried a latent-image centre in the liquid phase. This corresponds to an exposure in the toe of the characteristic curve for a coated plate, as shown in figs. 1 and 2 (arrow).

All other treatments were identical with those in the earlier experiments^{1,2}.

Results

The onset of development is best discussed^{1,2} with the function

$$n_{PD}/n_D = f(t_D, t_B),$$

in which: t_D = time of first development,
 t_B = time of bleaching.

In the system used, as shown earlier, n_{PD} is proportional to the density. n_D is constant and corresponds to the density D_0 . So the above function can also be written as

$$D/D_0 = f(t_D, t_B).$$

We will first consider the same model as in the previous publications^{1,2}. Fig. 3 shows the expected normalized density as a function of bleaching time and first development time. In model (a) we assume that an induction period exists in the sense of a delayed onset of development. In that case the curves

$$D/D_0 = f(t_B, t_D = 0) \quad \text{and} \quad D/D_0 = f(t_B, \Delta t_D),$$

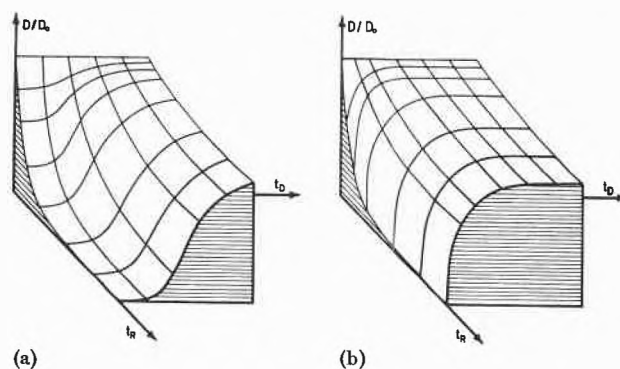


Fig. 3. Schematic representation of the effect of time of bleaching t_B and of development t_D on normalized density D/D_0

(a) for a system with, and
(b) without an induction period in the onset of development

Note: $t_R \equiv t_B$

in which Δt_D means the delayed onset of development, must be identical, i.e. the gradient

$$\left(\frac{\partial(D/D_0)}{\partial t_D} \right)_{t_B} = 0 \quad \text{for} \quad t_D = 0.$$

In model (b) we assume that the development reaction starts at all centers at once. That means that all latent-image centers are enlarged at the time Δt_D . There will be a clear difference in bleaching between such part-developed centers and unchanged latent-image centers. In this case the gradient

$$\left(\frac{\partial(D/D_0)}{\partial t_D} \right)_{t_B} > 0 \quad \text{for} \quad t_D = 0.$$

In fig. 4 the experimental results of system I (i.e. a silver-bromo-iodide emulsion) are shown in the same manner as in the model diagramm. Normalized density is plotted as a function of both bleaching time and time

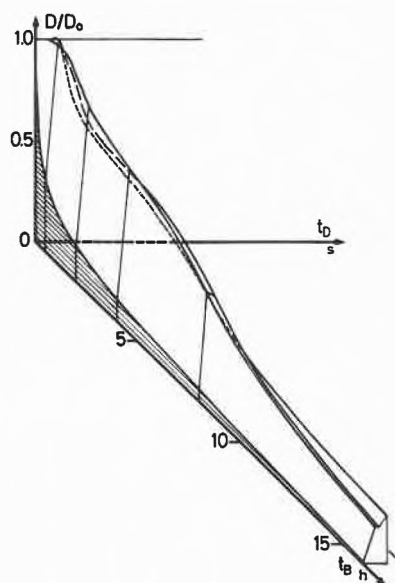


Fig. 4. Experimental data represented as in fig. 3, for emulsion I (AgIBr); no KBr in the developer. The results correspond to case (b) in fig. 3: no induction period

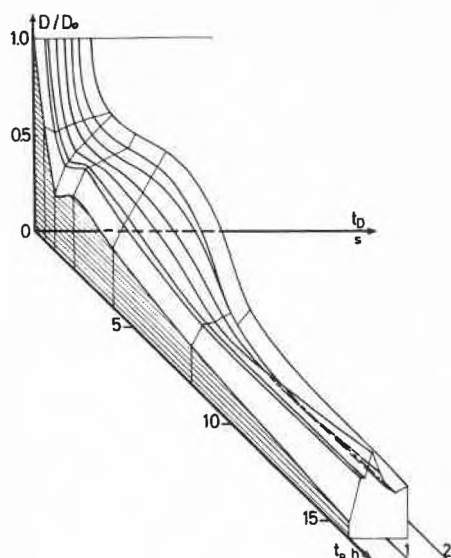


Fig. 5. Experimental data represented as in figs. 3 and 4, for emulsion II (AgBr), with KBr in the developer. Again there is no induction period

of first development. The gradient at $t_D = 0$ is evidently greater than zero.

In fig. 5 the experimental results of system II (i.e. a pure silver-bromide emulsion developed with a bromide-ion containing hydroquinone developer), are shown. Here also normalized density is plotted as a function of time of bleaching and first development. Here also the gradient $\left(\frac{\partial(D/D_0)}{\partial t_D}\right)$ is greater than zero.

Conclusion

In the liquid emulsion systems investigated development started at once at all grains carrying a latent-image cen-

ter in a hydroquinone-ascorbic acid solution at pH 12.1, so that the hydroquinone molecules are essentially doubly charged. No delay in the onset of the reaction could be found. An induction period in this sense did not exist or was at least shorter than 0.3 sec, which is in the order of 1/1000 of the time needed for complete development in the liquid emulsion; these findings apply for:

- a pure monodisperse cubic silver-bromide emulsion developed with a hydroquinone-ascorbic acid developer, pH 12.1 (without potassium bromide)^{1,2};
- the same emulsion developed with the above developer containing potassium bromide ($10^{-3}N$);
- a silver-bromo-iodide emulsion developed with the same developer without potassium bromide.

It is normally assumed^{3,4,5,6}, that a high charge on the developer molecule as well as bromide ion adsorbed to the grain surface are responsible for the induction period. From the fact that even a developer containing essentially doubly charged hydroquinone molecules and potassium bromide in a concentration of $10^{-3}M$, shows no delay in the onset of photographic development, we assume that this statement may be generalized. When an induction period is seen in development of coated layers we believe this to be the result of secondary effects.

J. KARRER and W. F. BERG

Department of Photography, Swiss Federal Institute of Technology (ETH), Zürich

³ G. M. SCHWARZ and F. URBACH, *Z. wiss. Phot. Photophys. Photochem.* 31 (1932) 77.

⁴ T. H. JAMES, *J. Franklin Inst.* 240 (1945) 15.

⁵ T. H. JAMES, *J. Franklin Inst.* 240 (1945) 83, 229.

⁶ T. H. JAMES, *J. Franklin Inst.* 240 (1945) 327.

Thermische Umlagerung von Benzyl-1-alkynyl-äthern in Gegenwart von Aminen*

Summary

The benzyl-1-alkynyl ethers 1a and 1b in the presence of ammonia or diethylamine at 50 to 80° are transformed into the corresponding *o*-tolyl-acetamides 4 to 6 (scheme 1). This observation gives good evidence that benzyl-1-alkynyl ethers 1 rearrange by a [3,3] sigmatropic process to ketene intermediates 3—as suggested by ARENS *et al.*¹—which then react with the amine present. In the absence of ammonia and diethylamine, respectively, 3 yield 2-indanones 2 (scheme 1).

Während Benzyl-vinyläther, abgesehen von einer Ausnahme**, keine aromatische Claisen-Umlagerung eingehen, sondern sich über einen Radikalmechanismus in γ -Oxo-propylbenzole umwandeln³, wurde von ARENS *et al.*¹ berichtet, daß Benzyl-1-alkynyl-äther (1, $R^1 = CH_3$, C_2H_5 , $R^2 = H, CH_3$) (Schema 1) bereits bei 60°

über eine [3,3] sigmatropische Umlagerung und nachfolgende Zyklisierung zu 2-Indanonen 2 abreagieren. Der postulierte Mechanismus ist im Schema 1 angegeben. Das Ketten-Zwischenprodukt 3 wurde nicht direkt nachgewiesen.

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten zum Mechanismus der thermischen^{4,5} und photochemischen^{5,6}

¹ H. OLSMAN, A. GRAVELAND und J. F. ARENS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 83 (1964) 301.

² W. J. LE NOBLE und P. J. CREAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 1649.

³ K. B. WIBERG, R. R. KINTNER und E. L. MOTELL, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 450. A. BURGSTALLER, L. K. GIBBONS und J. C. NORDINS, *J. Chem. Soc.* 1963, 4986.

⁴ J. ZSINDELY, Dissertation Universität Zürich, 1971.

⁵ H. SCHMID, J. ZSINDELY und H.-J. HANSEN, *XXIIIrd International Congress of Pure and Applied Chemistry, Boston 1971*, Vol. 1, S. 251.

⁶ P. GILGEN, Diplomarbeit Universität Zürich, 1971.

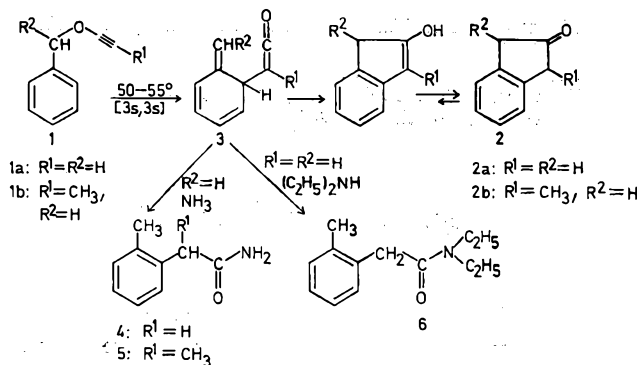
* Eingegangen am 27. Oktober 1972.

** Nach LE NOBLE und CREAN² lagert sich 3,5-Dimethoxybenzyl-isopropenyläther bei 240° in 2,4-Dimethoxy-6-methylphenyl-aceton um.

Bildung von 2-Indanonen aus 6-Methylen-tricyclo-[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en-8-onen untersuchten wir die thermische Reaktion der Benzyl-1-alkinyl-äther **1a** und **1b** in Gegenwart von Aminen. Durch Abspaltung von Chlorwasserstoff und Benzylalkohol aus Chloracetaldehyd-dibenzylacetal (vgl. hierzu^{7,8}) erhielt man den noch unbekannten Benzyl-äthynyl-äther (**1a**) und durch Umsetzung des Natriumsalzes von **1a** mit Methyljodid den Benzyl-propinyläther **1b**. **1a** konnte infolge seiner thermischen Labilität nur in Lösung (CCl₄) erhalten werden.

Die Umlagerung von **1a** in Tetrachlorkohlenstofflösung bei 50 bis 55° lieferte als einziges isolierbares Produkt in etwa 45% präparativer Ausbeute 2-Indanon (**2a**) (Schema 1). Desgleichen ergab die schon bekannte Umlagerung von **1b** 1-Methyl-2-indanon (**2b**) in vergleichbarer Ausbeute¹. Wurde **1a** oder **1b** in wäßriger Ammoniaklösung während 3 Stunden auf 80 bis 90° erwärmt, so resultierten 2-Tolyl-acetamid (**4**)* bzw. 2-(2'-Methylphenyl)-propionsäureamid (**5**) als einzige isolierbare Produkte in etwa 20% bzw. 54% präparativer Ausbeute. Entsprechend ergab die Umlagerung von **1a** in Diäthylamin bei 56° 17% N,N-Diäthyl-2-tolyl-acetamid (**6**). Bei der Umlagerung der Acetylenäther **1a** und **1b** in Gegenwart der Amine traten die entsprechenden Indanone **2a** bzw. **2b** nicht mehr auf.

Wir werten diese Befunde als Beweis für das Auftreten der schon von ARENS *et al.*¹ postulierten Keten-Zwischenstufen **3**, die mit den Aminen zu den beobachteten Amiden rascher abreagieren, als sie sich zu den Indanonen cyclisieren (Schema 1).

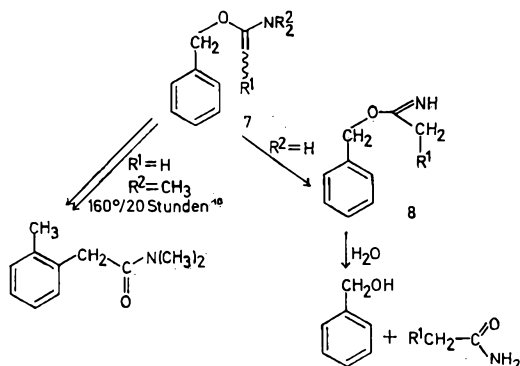


Schema 1

Für die Bildung der Amide **4** bis **6** aus den Äthern **1a** und **1b** in Gegenwart von Ammoniak bzw. Diäthylamin ist noch ein anderer Weg denkbar. Es ist bekannt, daß Äthoxyacetylen mit Diäthylamin bei 20stündigem Rückflußkochen 1-Äthoxy-1-diäthylaminoäthylen und 1,1-Bisdiäthylaminoäthylen liefert⁹. Entsprechend könnte aus **1a** mit Diäthylamin 1-Benzoyloxy-1-diäthylaminoäthylen (**7**, R¹=H, R²=C₂H₅) entstehen (Schema 2). Die thermische Umlagerung solcher Benzyl-dialkyl-amino-keten-acetale **7** in N,N-Dialkyl-tolyl-acetamide tritt nach ESCHENMOSER *et al.*¹⁰ in der Regel erst bei

* **4** entstand auch, wenn **1** in wäßriger Ammoniaklösung bei Raumtemperatur während 16 Stunden stehengelassen wurde.

Temperaturen > 120° und Reaktionszeiten von 14 bis 24 Stunden ein. Weiterhin ist zu erwähnen, daß bei der Umsetzung von Äthoxyacetylen mit primären Aminen (wie z. B. Benzylamin oder auch Ammoniak) die primär zu erwartenden Ketenaminoacetale rasch zu den entsprechenden N-Alkyl-acetaminoäthyläthern vom Typ **8** tautomerisieren⁹, die mit Wasser zu N-Alkyl-acetamiden weiterreagieren¹¹.



Schema 2

Die Reaktion der Acetylenäther **1a** und **1b** in Gegenwart von wäßrigem Ammoniak sollte demnach bei einer vorgängigen Addition des Ammoniaks an die Acetylenbindung zu Acetamid bzw. Propionamid führen.

Die Bildung von **4** und **5** kann somit nur durch eine Claisen-Umlagerung der Acetylenäther und nachfolgende Addition des Ammoniaks an die Keten-Zwischenstufe erklärt werden. Das gleiche gilt sicher auch für die Bildung des Diäthylamids **6**.

Experimenteller Teil

1. Benzyl-äthynyläther (**1a**) (vgl.⁷)

Zu 40 ml flüssigem Ammoniak gab man 0,28 g Natrium und etwas Eisen(III)-nitrat und wartete die Amidbildung ab. Man fügte 1,1 g Chloracetaldehyd-dibenzylacetal (hergestellt aus Chloracetaldehyd-dimethylacetal und Benzylalkohol in Gegenwart katalytischer Mengen *p*-Toluolsulfonsäure*) hinzu und hielt unter Schwenken 30 min auf -35°. Der Ammoniak wurde im Stickstoffstrom abgetrieben und der Rückstand bei -20° mit auf -20° gekühlter Natriumchloridlösung versetzt und anschließend mit Natriumdihydrogenphosphatlösung auf pH=7 gebracht. Anschließend wurde mit 50 ml eisgekühltem Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Die erhaltene Tetrachlorkohlenstofflösung (Stammlösung) zeigte im IR-Spektrum** zwei intensive, etwa gleich starke Banden bei 3330 (—C≡C—H) und 2155 (—O—C≡C—H). Eine schwächere Bande bei 3610

* Das Dibenzylacetal enthielt laut NMR-Spektrum etwa 30% des gemischten Chloracetaldehyd-benzyl-methylacetals.

** Angaben in cm⁻¹.

⁷ Organic Syntheses 34 (1954) 46.

⁸ J. F. ARENS, *Adv. Org. Chem.* 2 (1960) 117.

⁹ J. F. ARENS und Th. R. RIX, *Proc. Kon. Ned. Akad. Wetenschap. B* 57 (1954) 275.

¹⁰ A. E. WICK, D. FELIX, K. STEEN und A. ESCHENMOSER, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 2425. D. FELIX, K. CSCHWEND-STEEN, A. E. WICK und A. ESCHENMOSER, *ibid.* 52 (1969) 1030.

¹¹ J. F. ARENS und Th. R. RIX, *Proc. Kon. Ned. Akad. Wetenschap. B* 57 (1954) 270.

zeigte noch die Anwesenheit von Benzylalkohol an. Der Benzylalkohol konnte zwar durch Chromatographie an Alox (Pentan/Äther 19:1) entfernt werden, jedoch wurde 1a dabei zum großen Teil in 2-Indanon (2a) umgewandelt. IR (CCl₄) nach Chromatographie an Alox: 3330 und 2155 schwach, 1760 (>C=O, 2-Indanon⁴).

1.1 Umlagerung von 1a zu 2-Indanon (2a): 10 ml der Stammlösung von 1a wurden 3,5 Stunden auf 50° bis 55° gehalten. Danach war dünnschichtchromatographisch (Alox, Pentan/Äther 9:1) kein 1 (*R_f* = 0,59) mehr nachweisbar; 2-Indanon (2a) (*R_f* = 0,18) hatte sich gebildet. Es wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie (präp. DC) isoliert und destilliert; Ausbeute 45 mg (etwa 47%, bezogen auf eingesetztes Dibenzylacetal), Smp. 58°, Misch-Smp. mit authentischem 2-Indanon: keine Depression. Smp. des Oxims von 2a 153°; Misch-Smp. mit authentischem 2-Indanon-oxim: keine Depression.

1.2. Umlagerung von 1a in Ammoniaklösung: 20 ml der Stammlösung wurden bei 0° im Vakuum rasch eingengt und der Rückstand (etwa 200 mg) in 2 ml 30prozentiger Ammoniaklösung und 0,5 ml Aceton 2 Stunden auf 80 bis 90° gehalten. Man versetzte mit Wasser und extrahierte mit Äther. Nach dem Abdestillieren des Äthers verblieb ein öliges Rückstand, der beim Lösen in Pentan kristallisierte. Man erhielt 23 mg (etwa 20%, bezogen auf eingesetztes Dibenzylacetal) 2-Tolyl-acetamid (5) vom Smp. 163 bis 164°. Eine Mischprobe mit authentischem 2-Tolyl-acetamid zeigte keine Smp.-Depression.

1.3. Umlagerung von 1a in Diäthylamin: 20 ml der Stammlösung wurden bei 0° im Vakuum rasch eingengt und der Rückstand (etwa 200 mg) in 5 ml Diäthylamin 3 Stunden unter Rückflußkochen (56°) erwärmt. Man destillierte das Diäthylamin ab, reinigte den Rückstand durch präp. DC (Kieselgel, Pentan/Äther 7:3) und erhielt nach Kugelrohrdestillation bei 80 bis 90°/0,01 Torr 28 mg (etwa 17%, bezogen auf eingesetztes Dibenzylacetal) N,N-Diäthyl-2-tolyl-acetamid (6) als farbloses Öl. Die Identifikation erfolgte durch spektroskopischen Vergleich mit authentischem Material.

2. Benzyl-1-propinyläther (1b) (vgl. ¹)

Nach 1 wurden 1,1 g Chloracetaldehyd-dibenzylacetal mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak umgesetzt. Nach 30 min Reaktionszeit gab man 2,0 g Methyljodid zur Reaktionslösung. Nach weiteren 15 min wurde wie unter 1 beschrieben aufgearbeitet und mit Äther extrahiert. Man engte ein und entfernte den Benzylalkohol und weitere Nebenprodukte durch Chromatographie an Alox (Pentan/Äther 7:1) und präp. DC an Kieselgel. Destillation im Kugelrohr bei 50 bis 60°/0,01 Torr gab 115 mg (20%) 1b als farbloses Öl. IR: 2280 (—O—C≡C—, sehr stark), 1755 (>C=O, 2-Indanon, sehr schwach). NMR (CCl₄)*: 7,33 [s; 5 arom. H], 4,70 [s; 2H an C(1')], 1,65 [s; 3H an C(3)]. MS: 146 (M⁺, 23%), 91 (100). Die thermische Umlagerung von 2 in Tetrachlorkohlenstoff¹ lieferte 1-Methyl-2-indanon (4)¹². IR (CCl₄): 1755 (>C=O, 2-Indanon).

2.1. Umlagerung von 1b in Ammoniaklösung: 25 mg 1b wurden in 2 ml 30prozentiger Ammoniaklösung und 0,5 ml Aceton während 3 Stunden auf 80 bis 90° erwärmt und wie unter 1.2 beschrieben aufgearbeitet. Man erhielt 15 mg (54%) 2-(2'-Methylphenyl)-propionsäureamid (6) vom Smp. 125° (Lit. 125 bis 126°¹³). IR (CHCl₃): 3510, 3395 (—NH₂), 1675 (Amid I), 1580 (Amid II). NMR (CDCl₃): 7,4 bis 7,15 [m; 4 arom. H], 5,3 [sehr breites s; NH₂], 3,81 [q, *J* = 7,5 Hz; H an C(2)], 2,34 [s; CH₃ an C(2')], 1,54 [d; 3H an C(3)]. MS: 163 (M⁺, 42%), 119 (100), 105 (30), 91 (33).

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds für die Unterstützung dieser Arbeit.

A. WUNDERLI, J. ZSINDELY, H.-J. HANSEN
und H. SCHMID

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

* Angaben in ppm, relativ zu internem Tetramethylsilan, = 0;
s = Singulett, d = Dublett, q = Quartett, m = Multipllett.

¹² A. T. BLUMQUIST und E. J. MORICONTI, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 3761.

¹³ M. S. GIBSON, *J. Chem. Soc.* 1956, 808.

Studies on the primary structure of cow κ -casein: the primary sequence of cow para- κ -casein*

Summary

The present note indicates the primary structure of cow para- κ -casein.

The primary action of rennin (EC 3.4.4.3) on casein is constituted by the split of a Phe → Met linkage, as shown by JOLLÈS *et al.*^{1,2} and the release of the caseino-(glyco)-peptide from κ -casein; at the same time para- κ -casein precipitates. The present Note deals with the establishment of the primary structure of cow para- κ -casein. In two previous papers^{3,4}, we have established in detail the structure of two long as well as of four shorter peptides from para- κ -casein accounting for nearly all the amino acids^{5,6} present in this molecule:

1. Gln-Gln-Gln-Asn-Glu-Glu-Glu-Pro-Ile-Arg-Cys-Glu-Lys-Asp-Glu-Arg-Phe-Phe-Ser-Asp-Lys-Ile-Ala-Lys-Tyr-Ile-Pro-Ile-Gln-Tyr-Val-Leu
2. Ile-Asn-Asn-Gln-Phe
3. Gln-Gln-Lys-Pro-Val-Ala-Leu
4. Tyr-Ala-Lys-Pro-Ala-Ala-Val-Arg

5. Val-Leu-Ser-Arg-Tyr-Pro-Ser-Tyr-Gly-Leu-Asn-Tyr-Tyr
6. (C-terminal sequence): Ser-Pro-Ala-Gln-Ile-Leu-Gln-Trp-Gln-Val-Leu-Ser-Asn-Thr-Val-Pro-Ala-Lys-Ser-Cys-Gln-Ala-Gln-Pro-Thr-Thr-Met-Ala-Arg-His-Pro-(Pro, His)-His-Leu-Ser-Phe. OH

We want briefly to indicate how these six sequences could be joined.

* 28th communication on caseins. Received by the editor, November 11, 1972. — Note added in proof. A Note devoted to the same subject by G. BRIGNON, J.-C. BRIGNON, B. RIBADEAU-DUMAS and B. C. DAS appeared in November 1972 in the *FEBS Letters* 27 (1972) 301. Following our previous published data, both studies were thus completed quite independently at the same time.

¹ P. JOLLÈS, *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* 5 (1966) 558.

² A. DELFOUR, J. JOLLÈS, C. ALAIS and P. JOLLÈS, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 19 (1965) 452.

³ J. JOLLÈS, C. ALAIS and P. JOLLÈS, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 1918.

⁴ J. JOLLÈS, F. SCHOENTGEN, C. ALAIS, A.-M. FIAT and P. JOLLÈS, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) in the press (issue N° 8, December).

⁵ H. A. MCKENZIE, *Adv. Prot. Chem.* 22 (1967) 122.

⁶ J.-C. MERCIER, J. URO, B. RIBADEAU-DUMAS and F. GROSCLAUDE, *Eur. J. Biochem.* 27 (1972) 535.

Alignment: peptide 1 → peptide 5

The tryptic core peptide II (see Fig. 1, ref. ⁴) was purified and submitted to an automatic degradation with a Beckman Sequencer, model 890 B. The following N-terminal sequence was established:

Tyr-Ile-Pro-Ile-Gln-Tyr-Val-Leu-Ser-X-Tyr-Pro-Ser-Tyr-Gly

(X = unidentified amino acid). This result allowed to join peptide 5 to peptide 1.

Alignment: peptide 5 → peptide 3

The tryptic core peptide III (see Fig. 1, ref. ⁴) was also submitted after purification to an automatic EDMAN degradation. The N-terminal sequence was determined as: Tyr-Pro-Ser-Tyr-Gly-Leu-Asn-Tyr-Tyr-Gln-Gln-Lys-Pro-Val-Ala.

Thus peptide 5 could be lengthened by peptide 3.

*Lengthening of peptide 2: characterization of peptide 2**

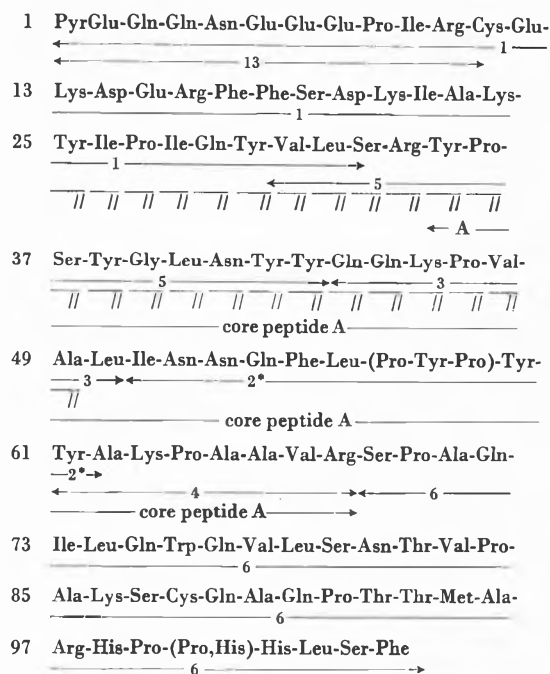
In the course of our study devoted to the chymotryptic peptides obtained from reduced aminoethylated cow κ_A -casein⁴, peptide 2 (C6c, ref. ⁴) was found again in a longer sequence the structure of which was determined by the manual EDMAN-dansyl procedure and by digestion with carboxypeptidase A (R_f in solvent A [ref. ⁴]: 0.75; mobility at pH 6.5 = 0):

Ile-Asn-Asn-Gln-Phe-Leu-(Pro, Tyr, Pro)-Tyr-Tyr (peptide 2*)

The short sequence between parentheses was not yet entirely established; as several expected enzymic digestion products could not be obtained, the most probable sequence might be Pro-Tyr-Pro.

Alignment: peptide 5 → peptide 3 → peptide 2 → peptide 4*

In a second series of experiments, the tryptic core⁴ obtained from 180 mg reduced aminoethylated κ_A -casein was no more filtered on Sephadex G-50⁴, but chromatographed on a very short column of Dowex 1 × 2 (13 × 1 cm) equilibrated with a solution containing 1% pyridine and 1% collidine, the pH of which was adjusted to 8.4 with acetic acid. Gradient elution was then begun by adding successively 0.5 M and 2 M acetic acid into a 150 ml mixing chamber containing the buffer solution of pH 8.4. A tryptic core peptide (A) with the following amino acid composition could thus be purified: Asp₃, Ser₁, Glu₃, Pro₅, Gly₁, Ala₄, Val₂, Ile₁, Leu₃, Tyr₇, Phe₁, Lys₂, Arg₁. Its N-terminal sequence was characterized as Tyr-Pro-Ser-Tyr... and its C-terminal amino acid as Arg. Among the chymotryptic digestion products, peptides 2*, 3 and 4 could be identified. These data and the results reported above allowed to conclude that the tryptic core peptide A contained the C-terminal moiety of peptide 5 as N-terminal sequence followed by peptides 3, 2* and 4, successively. The sequence Lys-Pro which occurred twice in this core peptide (yield 30%) was not split by trypsin. However among the soluble tryptic



Peptides 1, 2, 3, 4, 5 and 6, see Table IV, ref. ⁴.

Peptide 2* and core peptide A, see present Note.

Peptide 13, see ref. ³.

//, amino acid residue determined with a Beckman Sequencer
PyrGlu, pyrrolidonecarboxylic acid; see ref. ³ and ⁴.

Fig. 1. Primary sequence of cow *para-κ_A*-casein

peptides³, the sequence Pro-Ala-Ala-Val-Arg could be characterized (yield 20%). Thus the second Lys-Pro linkage is partly sensitive to the action of trypsin.

Structure of cow para-κ_A-casein

The alignment of peptides 1 → 5 → 3 → 2* → 4 contains 68 amino acids and peptide 6, which constitutes the C-terminal sequence of *para-κ_A*-casein as previously established^{3,4} 37 amino acids. All these peptides account thus for the totality of the amino acid residues (104 ± 2) characterized in cow *para-κ_A*-casein^{5,6}. We propose thus for this latter the primary structure indicated in Fig. 1. Peptides 1 → 5 → 3 → 2* → 4 constitute the N-terminal sequence. As several techniques did not allow the characterization of a N-terminal residue for κ_A -casein, the presence of a blocked N-terminal amino acid or of pyrrolidonecarboxylic acid was suggested⁴. After pretreatment with NaOH and dansylation (see also peptide 13, ref. ³) Glu was determined. Thus the N-terminal residue of peptide 1 is pyrrolidonecarboxylic acid.

The chemical structure studies were carried out by J. JOLLÈS, F. SCHOENTGEN and P. JOLLÈS, the purification of κ_A -casein by C. ALAIS.

This research was supported in part by the C.N.R.S. (ER 102), I.N.S.E.R.M. (groupe 116) and D.G.R.S.T. (contrat 72.7.0470).

JACQUELINE JOLLÈS^a, FRANCOISE SCHOENTGEN^a,
CHARLES ALAIS^b and PIERRE JOLLÈS^a

Laboratory of Biochemistry, University of Paris VI, 96,
boulevard Raspail, F-75006 Paris^a and Department of
Biochemistry, University of Nancy, F-54 Nancy^b

Vortragsreferate

Chemische Gesellschaft Freiburg

13. Juni 1972

A. LUDI (Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern), *Struktur und Farbe polynuklearer Cyanokomplexe*

Cyanokomplexe $M(CN)_n^{z-}$, wobei $n = 2, 4, 6$ die häufigsten Werte für die Koordinationszahl darstellen, sind von nahezu allen Übergangsmetallen und B-Metallen bekannt¹. Historisch gesehen bildet jedoch nicht ein einfacher, mononuklearer Komplex den Anfang, sondern das zu Beginn des 18. Jahrhunderts hergestellte polynukleare Berlinerblau, das als erste synthetische Koordinationsverbindung gelten darf. Der ambidente Charakter des Cyanidions – sowohl C als auch N sind potentielle Ligandatome – kommt in den einkernigen Komplexen nicht zum Ausdruck, indem in allen stabilen Spezies $M(CN)_n^{z-}$ die Anordnung M–C–N vorliegt. In den polynuklearen Cyaniden wird die Doppelzähnigkeit des Cyanidliganden zu einem wesentlichen strukturechemischen Merkmal; sowohl das C- als auch das N-Atom sind Bestandteil eines Koordinationspolyeders. Das Bauelement der vielkernigen Substanzen ist somit durch die vieratomige Gruppe $M^B-C-N-M^A$ gebildet. M^B und M^A sind Übergangsmetallionen oder B-Kationen, Spezialfälle sind realisiert, wenn M^A durch das Proton repräsentiert wird². Vom koordinationschemischen Verhalten der beiden Metallionen hängt es nun ab, auf welche Art und Weise diese vieratomigen Grundbausteine zu einem Kristallgitter kombiniert werden. Eindimensionale Kettenstrukturen liegen vor in den Cyaniden von einwertigen Silber und Gold³ und in Doppelkomplexen von Nickel⁴. Eine Kombination zu zweidimensionalen Schichtengittern findet sich in den Strukturen der Cyanid-Ammoniak-Clathrate⁵. Die dritte, größte Gruppe polynuklearer Cyanide schließlich ist dadurch charakterisiert, daß beide Kationen in einem oktaedrischen Koordinationspolyeder stecken. Damit resultiert zwangsläufig ein dreidimensionales Kristallgitter. Diesen polymeren Cyaniden kommt die generelle Zusammensetzung $M_k^A [M^B(CN)_6]_l \cdot xH_2O$ zu, wobei zusätzliche Schwierigkeiten, bedingt durch variable, nicht-stöchiometrische Kaliumgehalte, hier nicht diskutiert werden.

Ein gemeinsames Merkmal sehr vieler dieser dreidimensional polymeren Cyanide ist in der kubischen Elementarzelle, üblicherweise mit Flächenzentrierung, gegeben. Unabhängig von der Art der jeweiligen Kationen M^A und M^B und unabhängig von der Stöchiometrie, d.h. vom Verhältnis $k:l$, findet man für die Gitterkonstante einen Wert zwischen 9,9 und 10,9 Å. Auf der Basis der Gitterkonstanten stellten KEGGIN und MILES ein allgemeines Strukturmodell für diese Berlinerblau-Analogen auf⁶. Wegen der extremen Feinteiligkeit dieser sehr schwerlöslichen Cyanide konnten jedoch bis vor kurzem keine vollständigen Strukturbestimmungen durchgeführt werden. Die wäh-

rend der letzten Jahre erfolgten Untersuchungen an Einkristallen ergaben, daß im allgemeinen Fall in den Gittern dieser Cyanide bestimmte kristallographische Plätze unvollständig besetzt sind⁷. Dabei wird für die stöchiometrischen Verbindungen keine Evidenz einer geordneten Verteilung der entsprechenden Leerstellen gefunden. Fernerhin zeigten diese Strukturanalysen, daß ein Teil des Wassers als koordinierte Wassermoleküle vorliegt⁷. Tabelle 1 faßt die strukturellen Eigenschaften einiger repräsentativer polynuklearer Cyanide zusammen.

Ein wesentlicher Grund für das Interesse, das die polynuklearen Cyanide immer wieder hervorgerufen haben, ist zweifellos der auffälligen Farbe einiger dieser Vertreter zuzuschreiben. Für viele Cyanide läßt sich zwar das Elektronenspektrum eindeutig als eine Superposition eines $M^B C_6$ - und $M^A N_x O_{6-x}$ -Spektrums interpretieren⁷. Im Falle der intensiv gefärbten Cyanidpigmente dagegen kann das Absorptionsspektrum nicht mehr einfachen oktaedrischen Chromophoren zugeordnet werden. Die dominierende Lichtabsorption im sichtbaren Bereich wird hier einem Elektronentransfer $M^B \rightarrow M^A$ zugeschrieben⁸. Tabelle 2 enthält die Absorptionsmaxima einiger dieser polymeren Pigmente.

Analoge Intervallabsorptionen⁹ treten nicht nur bei diesen verbrückten hochpolymeren Komplexen auf, sondern sind in letzter Zeit auch bei zweikernigen Komplexen gefunden worden. Als Brückenliganden sind dabei vor allem Pyrazin¹⁰ und Cyanid untersucht worden. Einige dieser Elektronentransferspektren sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 2: Absorptionsmaxima der Elektronentransferbande polynuklearer Cyanide $M_k^A [M^B(CN)_6]_l \cdot xH_2O$

M^A	M^B	$\bar{\nu}_{max}$ (kK)	λ_{max} (nm)
Fe (III)	Fe (II)	14,7	680
Fe (III)	Ru (II)	17,5	570
Fe (III)	Os (II)	16,8	595
Cu (II)	Fe (II)	21,1	475
Cu (II)	Ru (II)	25,0	400
Cu (II)	Os (II)	24,0	415
Fe (II)	Cr (III)	22,0	455

Tabelle 3: Absorptionsmaxima der Elektronentransferspektren zweikerniger Cyanokomplexe

	$\bar{\nu}_{max}$ (kK)	λ_{max} (nm)
$[(CN)_5Fe(III)-NC-Fe(II)(CN)_5]^{6-}$	7,7	1300
$[(CN)_5Fe(III)-NC-Ru(II)(CN)_5]^{6-}$	12,4	805
$[(CN)_5Fe(III)-NC-Os(II)(CN)_5]^{6-}$	9,4	1060
$[(NH_3)_5Ru(III)-NC-Fe(II)(CN)_5]^-$	10,4	960
$[(NH_3)_5Ru(III)-NC-Ru(II)(CN)_5]^-$	14,8	675
$[(NH_3)_5Ru(III)-NC-Os(II)(CN)_5]^-$	12,6	795

Autoreferat

Tabelle 1: Strukturelle Eigenschaften polynuklearer Cyanide $M_k^A [M^B(CN)_6]_l \cdot xH_2O$

	z	p	d_{exp}	$d_{rö}$	$M^A N_x O_{6-x}$
Cd $[Pd(CN)_6]$	4	1	1,92	1,92	CdN ₆
Fe ₄ $[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$	1	¾	1,78	1,79	FeN _{4,5} (H ₂ O) _{1,5}
Mn ₃ $[Cr(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$	1½	¾	1,50	1,48	MnN ₄ (H ₂ O) ₂
Cu ₂ $[Os(CN)_6] \cdot xH_2O$	2	½	2,18	2,13	CuN ₃ (H ₂ O) ₃

z : Anzahl Formeleinheiten pro Zelle
 p : Besetzungsgrad der M^B -, C- und N-Plätze
 d_{exp} , $d_{rö}$: gemessene und röntgenographische Dichte (gcm⁻³)
 $M^A N_x O_{6-x}$: mittlere Zusammensetzung des M^A -Koordinations-oktaeders

¹ B.M. CHADWICK und A.G. SHARPE, *Advances Inorg. Chem. Radiochem.* 8 (1966) 83.

² H.U. GÜDEL, A. LUDI, P. FISCHER und W. HÄLG, *J. Chem. Physics* 53 (1970) 1917.

³ D. BRITTON, *Perspectives Structural Chem.* 1 (1967) 109.

⁴ M. RÜEGG und A. LUDI, *Theoret. Chim. Acta* 20 (1971) 193.

⁵ R. BAUR und G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 842. T. IWAMOTO et al., *Inorg. Chim. Acta* 2 (1968) 313.

⁶ J.F. KEGGIN und F.D. MILES, *Nature* 137 (1936) 577.

⁷ A. LUDI, H.U. GÜDEL und M. RÜEGG, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 2224. A. LUDI und H.U. GÜDEL, *Struct. Bonding*, im Druck.

⁸ M.B. ROBIN, *Inorg. Chem.* 1 (1962) 337.

⁹ N.S. HUSH, *Progr. Inorg. Chem.* 8 (1967) 391.

¹⁰ C. CREUTZ und H. TAUBE, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 3988.

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Herbstversammlung in Luzern am 14. Oktober 1972

Wissenschaftlicher Teil

Gruppe A: Anorganische und physikalische Chemie

M. TEXTOR und W. LUDWIG (Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *d-Orbitalreihenfolge in planaren Platin (II)-Komplexen*

Komplexe des Typs $\text{trans-PtL}_2\text{X}_2$ (L = Piperidin, Pyridin, substituiertes Pyridin und X = Cl, Br, J) wurden mit Hilfe der Elektronenspektroskopie untersucht. Ist L = Piperidin und X = Cl, so beobachtet man im gesamten Spektralbereich unterhalb 45 kK ($1 \text{ kK} = 1000 \text{ cm}^{-1}$) nur Ligandenfeld (LF-)Banden relativ geringer Intensität ($\epsilon \lesssim 200$). Von den total vier beobachteten LF-Banden sind zwei noch einmal deutlich weniger intensiv und als spinverbotene Singulett-Triplett-Übergänge zu klassifizieren. Da die Symmetrie D_{2h} dieser Komplexe keine entarteten Repräsentationen kennt, theoretisch also acht LF-Banden erwartet werden, muß man annehmen, daß im Spektrum mehrere Übergänge zufälligerweise zu einer Bande zusammenfallen.

Eine zuverlässige Zuordnung der Banden zu Einelektronenübergängen ist dann möglich, wenn man auch die Daten entsprechender Komplexe mit Pyridin und substituiertem Pyridin mitberücksichtigt. Sowohl in den Lösungs- wie in den Reflexionsspektren dieser Verbindungen sind die schwachen LF-Übergänge durchwegs durch vier intensive Banden verdeckt, deren eine durch Vergleich mit der Absorption des freien Liganden eindeutig einem Pyridin-internen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang zuzuordnen ist. Da wegen der geringen optischen Elektronegativität von Platin (II) keine normalen ET-Übergänge $\text{Cl} \rightarrow \text{Pt}$ oder $\text{N} \rightarrow \text{Pt}$ im zugänglichen Spektralbereich auftreten, sind die übrigen drei intensiven Banden bei etwa 31 kK ($\epsilon \approx 2000$), 34 kK ($\epsilon = 8000$) und 41 kK ($\epsilon = 15000$) als inverse Übergänge des Typs $5d(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*(\text{Pyridin})$ anzusehen. Dabei wird ein Elektron aus einem MO mit vorwiegend 5d-Platin-Charakter in eine Kombination leerer π^* -Orbitale der Pyridinbase übergeführt. Es kann anhand einer großen Zahl von Komplexen gezeigt werden, daß in allen Fällen im Bereich unterhalb 50 kK nur Übergänge nach dem tiefsten unbesetzten π^* -Orbital der organischen Base auftreten.

Die Energien der LF- wie der inversen ET-Übergänge lassen sich theoretisch in einem einfachen Modell durch vier LF-Parameter, die die Energien der «d-Orbitale» festlegen, und durch den Racah-Parameter B, der die interelektronische Wechselwirkung beschreibt, ausdrücken. Versucht man nun mit Hilfe dieser fünf variablen Größen die experimentell bestimmten Übergangsenergien von vier LF- und drei inversen ET-Banden zu berechnen, so erhält man bei einer vernünftigen Wahl des Racah-Parameters B (700 cm^{-1}) nur dann eine plausible Korrelation, falls man eine Zufallsentartung der Orbitale xy , xz und yz annimmt. Nur das senkrecht zur Komplexebene stehende z^2 -Orbital ist um 6,5 kK stabiler, während das einzige unbesetzte x^2-y^2 37 kK höher liegt. Unter dieser Annahme ist die Korrelation erstaunlich gut; die berechneten Bandenlagen stimmen innerhalb $\pm 1 \text{ kK}$ mit den beobachteten überein. Die erste spinerlaubte LF-Bande (32 kK) im Spektrum von $\text{trans-Pt}(\text{Piperidin})_2\text{Cl}_2$ ist damit gleichzeitig den drei Einelektronenübergängen, xy , xz und $yz \rightarrow x^2-y^2$, die zweite spinerlaubte Bande (37,8 kK) dem Übergang $z^2 \rightarrow x^2-y^2$ zuzuordnen.

Für eine eingehendere Diskussion sei auf die ausführliche Publikation¹ verwiesen.

Autoreferat

¹ M. TEXTOR und W. LUDWIG, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 184.

A. SALZER und H. WERNER (Universität Zürich), *Über die erstmalige Darstellung von Tripeldeckersandwich-Komplexen* (kein Manuskript eingegangen).

J. R. GÜNTHER und H. R. OSWALD (Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Topotaktische Entwässerung von Molybdäntrioxid-Hydraten*

Hydrate des Molybdäntrioxids sind unter dem Namen «Molybdänsäuren» seit langem bekannt. Ihre Beschreibung in der älteren Literatur läßt auf die Existenz von mindestens drei verschiedenen Phasen schließen. Eine davon stellt ein Molybdäntrioxid-Dihydrat, $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, die anderen beiden Monohydrate, $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, dar. Die ersten kristallographischen Daten einer dieser Phasen stammen aus der Kristallstrukturbestimmung des Dihydrats von KREBS¹, die von ÅSBRINK und BRANDT verfeinert wurde². Das Molybdäntrioxid-Dihydrat ist aus leicht deformierten Schichten von verzerrten, eckenverknüpften Oktaedern $[\text{MoO}_6(\text{H}_2\text{O})]$ aufgebaut. Eine zweite Wassermolekel ist zwischen den Schichten eingelagert, ohne direkt mit dem Metall koordiniert zu sein.

Wir haben uns in letzter Zeit mit dem Entwässerungsverhalten dieser Verbindung beschäftigt. Die Gewichts-Temperatur-Kurve der Entwässerung zeigt, daß die Reaktion in zwei deutlich getrennten Stufen erfolgt. Aus dem Gewichtsverlust läßt sich berechnen, daß die Zwischenstufe einem Monohydrat entspricht, über das bisher keine strukturellen Daten vorliegen. Der zweite Entwässerungsschritt führt zum wasserfreien Molybdäntrioxid, einer gut charakterisierten Verbindung³.

Unsere Versuche haben gezeigt, daß die gesamte Entwässerung streng topotaktisch verläuft, d.h. daß sich das Endprodukt in einer definierten kristallographischen Orientierung zum Ausgangsprodukt bildet und damit die entstehende Pseudomorphose sich gegenüber Röntgenstrahlen wie ein Einkristall verhält. Aufgrund dessen konnte ein röntgenographisch orientierter Ausgangskristall stufenweise thermisch zersetzt und von jeder Stufe der Reaktion Pseudoeinkristall-Röntgenbeugungsaufnahmen registriert werden. Diese ergaben für das Monohydrat die folgenden Gitterkonstanten: $a = 7,55 \text{ Å}$, $b = 10,69 \text{ Å}$, $c = 7,28 \text{ Å}$, $\beta = 91^\circ$. Auffallend ist die starke Ähnlichkeit der Dimensionen in den Oktaederschichten (010) der beiden Hydrate und des Oxids. Die gegenseitigen Orientierungsbeziehungen der drei Kristallgitter zeigen deutlich, daß diese Oktaederschichten während der gesamten Reaktion nur geringfügig verändert werden und dadurch als strukturerhaltende Elemente wirken: $(010)_{\text{Di}} \parallel (010)_{\text{Mo}} \parallel (010)_{\text{Ox}}$, $[101]_{\text{Di}} \parallel [001]_{\text{Mo}} \parallel [100]_{\text{Ox}}$, $[101]_{\text{Di}} \parallel [100]_{\text{Mo}} \parallel [001]_{\text{Ox}}$ (Di = Dihydrat, Mo = Monohydrat, Ox = wasserfreies Oxid).

Mit Hilfe dieser Beziehungen und der Kristallstrukturen des Ausgangs- und des Endprodukts konnte ein Strukturvorschlag für das Zwischenprodukt hergeleitet werden. Es wurde dazu angenommen, daß die Oktaederschichten des Dihydrats bei der Entwässerung in ihrem Aufbau nur sehr wenig verändert werden, daß aber das «Zwischenschichtwasser» entfernt wird und die Schichten um 3,1 Å zusammenrücken, während das dem Metall koordinierte Wasser den Kristall erst in der zweiten Entwässerungsstufe verläßt.

Als weiteres Indiz für den angegebenen Reaktionsmechanismus kann die Morphologie der Produkte herangezogen werden. Während das Dihydrat aus quaderförmigen Einkristallen besteht, deren Oberflächen vollständig glatt erscheinen, sind die Oberflächen der Kristallpseudomorphosen des Monohydrats und des Oxids matt und weisen unter dem Lichtmikroskop Anzeichen einer Streifung auf. Das Rasterelektronenmikroskop

¹ B. KREBS, *Chem. Commun.* 1970, 50; *Acta Crystallogr. B* 28 (1972) 2222.

² S. ÅSBRINK und B. G. BRANDT, *Chemica Scripta* 1 (1971) 169.

³ G. ANDERSSON und A. MAGNELI, *Acta Chem. Scand.* 4 (1950) 793.

ermöglicht es, die Natur dieser Streifung festzustellen: es handelt sich um Spalten, die den Quader in eine spielkartenpaketartige Aggregation dünner Plättchen aufteilen.

Aufnahmen eines vorher röntgenographisch orientierten Kristalls beweisen, daß die von der Aufspaltung nicht betroffenen Plättchenoberflächen den (010)-Ebenen in der Kristallstruktur, d.h. den erwähnten Oktaederschichten, entsprechen.

Damit wird bestätigt, daß auch in diesem Fall, wie in zahlreichen anderen untersuchten topotaktischen Reaktionen⁴, ein bestimmtes ausgezeichnetes Element, hier eine Schicht von eckenverknüpften Oktaedern, strukturerhaltend zu wirken vermag und so die Bildung des Produkts im Eduktkristall lenkt, indem die Keimbildung im Kristallinnern unter Erhaltung dieses Strukturelements stark begünstigt ist. Es handelt sich also um Topotaxie als Folge orientierter Keimbildung an inneren Gitterebenen.

Eine ausführliche Arbeit über den festkörperchemischen Teil wird im *J. Solid State Chem.*, über den morphologischen Teil in den Beiträgen zur elektronenmikroskopischen Abbildung von Oberflächen erscheinen.

Autoreferat

⁴ J. R. GÜNTER und H. R. OSWALD, *Chimia* 24 (1970) 421.

W. STEINMANN und TH. KADEN (Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel), *Einfluß der Ringgröße auf die Komplexbildung von Tetraazacycloalkanen*

Die Komplexbildung von Tetraazacycloalkanen mit Übergangsmetallionen ist viel langsamer als diejenige mit analogen offenkettigen Tetraaminen^{1,2}. Zur Deutung dieser Beobachtung haben wir früher die Hypothese aufgestellt¹, daß die Beweglichkeit und Flexibilität des Kohlenstoffgerüsts des Makrozyklus maßgebend an der Herstellung der zweiten koordinativen Bindung beteiligt sein könnte. Wir haben deshalb an Liganden unterschiedlicher Ringgröße, wie 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan (Cyclam 12), 1,4,7,10-Tetraazacyclotridecan (Cyclam 13) und 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (Cyclam 14), sowie an verschieden stark substituierten Cyclam-13-Derivaten, wie 12,12-Dimethyl-1,4,7,10-tetraazacyclotridecan (2-Me-Cyclam 13), 11,11,13-Trimethyl-1,4,7,10-tetraazacyclotridecan (3-Me-Cyclam 13) und 1,4,7,10,12,12-Hexamethyl-1,4,7,10-tetraazacyclotridecan (6-Me-Cyclam 13), untersucht, wie sich diese zwei Parameter auf die Komplexbildungsgeschwindigkeit auswirken.

Die aus der potentiostatisch verfolgten Kinetik erhaltenen und mit Hilfe der dritten Dissoziationskonstanten der tetra-protonierten Form des Liganden umgerechneten Geschwindigkeitskonstanten zeigen, daß der 13-Ring um einen Faktor 3 rascher als Cyclam 12 und um einen Faktor 3 bis 40 rascher als Cyclam 14 mit Ni^{2+} , Cu^{2+} und Co^{2+} reagiert. Zwei Faktoren müssen berücksichtigt werden: auf der einen Seite bewirkt die elektrostatische Abstoßung zwischen dem Metallion und der positiv geladenen monoprotonierten Form des Makrozyklus, daß die Stabilität des zunächst erhaltenen Zwischenproduktes vom 12- zum 14-Ring zunimmt; auf der anderen Seite darf man aus Entropiegründen erwarten, daß die Koordination der anderen Aminogruppen leichter in einem kleineren als in einem größeren Ring vor sich geht. Durch das Zusammenwirken dieser beiden entgegengesetzten Faktoren könnte man das beim 13-Ring auftretende Reaktivitätsmaximum deuten.

Substitution am Ring wirkt sich unterschiedlich auf die Komplexbildungsgeschwindigkeit aus. Wenn sich die Methylgruppen an einer vom Ligandatom (Aminostickstoff) entfernten Position befinden, wie im 2-Me-Cyclam 13, dann beobachtet man praktisch keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Substituiert man hingegen in α -Stellung (3-Me-Cyclam

13) oder am Stickstoff (6-Me-Cyclam 13), so wird die Komplexbildungsreaktion mit Ni^{2+} und Cu^{2+} um einen Faktor 4 bis 8 bzw. 20 bis 50 verlangsamt. Dies weist darauf hin, daß bei der Komplexbildung wichtige sterische Wechselwirkungen der Methylgruppen vorliegen, die die Beweglichkeit und somit auch die Reaktivität des Makrozyklus herabsetzen können.

Autoreferat

TH. KADEN (Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel), *Magnetozirkulardichroismus-Untersuchungen an Co(II)-Komplexen und Co(II)-substituierten Metallenzymen*

Obwohl magnetisch induzierte optische Aktivität vor mehr als hundert Jahren von FARADAY entdeckt wurde, sind Untersuchungen mit Hilfe dieser Technik dank der Perfektionierung der Instrumentation und der Entwicklung einer auf der Quantenchemie basierenden Theorie¹ erst vor kurzem wieder aktuell geworden.

Um zu untersuchen, welche Aussagen in bezug auf strukturelle Probleme bei Koordinationsverbindungen durch solche Messungen gewonnen werden können, haben wir als Beispiel das Co(II) -Ion gewählt, da 1) Co(II) -high-spin-Komplexe in verschiedenen Geometrien vorkommen können und 2) Co(II) von den Biochemikern oft als Probe zum Abtasten der Umgebung des Aktivzentrums von Metallenzymen verwendet wird. Das systematische Studium oktaedrischer, trigonal bipyramidaler und tetraedrischer Komplexe hat gezeigt², daß charakteristische Beiträge und Kombinationen von A- und B + C/kT-Termen, Parametern, die das Aufspalten (A und C) bzw. Mischen (B) von elektronischen Zuständen im Magnetfeld beschreiben, für jede Symmetrie vorliegen. Oktaedrische Komplexe, wie $\text{Co(H}_2\text{O)}_6^{2+}$ und $\text{Co(NH}_3)_6^{2+}$, weisen eine negative Bande um 500 nm auf, die durch einen B + C/kT-Term gedeutet werden kann. Tetraedrische Verbindungen, wie Co(OH)_4^- und Co(SCN)_4^- , zeigen sowohl eine stark negative, wie eine schwächere positive Bande, die mit einem B + C/kT- und einem A-Term angepaßt werden können. Trigonal bipyramidale Komplexe, wie $\text{Co(Me}_6\text{tren)Br}_2$ und $\text{Co(Et}_4\text{dien)Cl}_2$, sind charakterisiert durch zwei negative und manchmal eine schwächere positive Bande.

Da Magnetozirkulardichroismus (MCD)-Spektren typisch für jede der untersuchten Symmetrien sind, läßt sich diese Methode anwenden, um die Struktur von Co(II) -Ionen in synthetischen enzymatisch aktiven Metallproteinen zu bestimmen³. Das MCD-Spektrum von Co(II) -Carboxypeptidase⁴ und Co(II) -Thermolysin sind denjenigen der tetraedrisch koordinierten Komplexe sehr ähnlich. Zugabe des Substrats Glycyl-L-tyrosin zu Co(II) -Carboxypeptidase und des Hemmers β -Phenylpropionyl-L-phenylalanin zu Co(II) -Thermolysin ändern die für die tetraedrische Symmetrie typische Form des MCD-Spektrums nicht, obwohl kleinere Verschiebungen in der Position und Intensität beobachtet werden. Dies läßt darauf schließen, daß trotz Wechselwirkung des Substrats oder Hemmers mit diesen Enzymen die tetraedrische Umgebung des Metalls im Aktivzentrum erhalten bleibt. Die MCD-Spektren von Co(II) -Alkalische-Phosphatase aus *E. Coli* und der alkalischen Form von Co(II) -Carbonatdehydratase gleichen den fünffach koordinierten Co(II) -Modellverbindungen und reagieren empfindlich auf Inhibitoren. In der Tat bewirkt die Zugabe des Inhibitors Acetazolamid zu Co(II) -Carbonatdehydratase, daß sich das MCD-Spektrum in ein solches umwandelt, das denjenigen der tetraedrischen Komplexe gleicht. Dies deutet darauf hin, daß in diesem Fall eine drastische Strukturänderung

¹ A. D. BUCKINGHAM und P. J. STEPHENS, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 17 (1966) 399.

² TH. KADEN und B. L. VALLEE, in Vorbereitung.

³ TH. KADEN, B. HOLMQUIST und B. L. VALLEE, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 46 (1972) 1654.

⁴ S. A. LATT und B. L. VALLEE, *Biochemistry* 10 (1971) 4263.

¹ TH. KADEN, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 617.

² TH. KADEN, *Chimia* 23 (1969) 193; *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 2307; *Chimia* 26 (1972) 317; D. CABBINESS und D. MARGERUM, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 2157.

der Koordinationssphäre des Co(II)-Ions als Konsequenz der Wechselwirkung mit dem Hemmer stattfindet. Auch im Falle von Co(II)-Alkalische-Phosphatase verändert sich das MCD-Spektrum durch Zugabe von PO_4^{3-} , doch gleicht es keinem der Modellverbindungen, womit eine definitive Aussage verunmöglicht wird.

MCD-Spektren, die anscheinend weniger empfindlich als Absorptionsspektren auf Verzerrung der Koordinationssphäre des Co(II)-Ions sind, dürften für Strukturangaben besser geeignet sein. Autoreferat

HO-DAC-THANG et T. GÄUMANN (Institut de chimie physique, EPF-Lausanne), *Cinétique des centres F dans KBr*

Nous avons étudié la cinétique de réaction des centres F avec les molécules H_2O piégées dans la matrice de KBr. Un centre F est un électron piégé dans un site vacant d'anion du réseau cristallin. L'absorption dans le visible à 626 nm (F dans KBr) correspond à la transition $1s \rightarrow 2p$. Pour créer ces centres, nous irradiions le cristal KBr avec les rayons γ provenant d'une source de ^{60}Co . De plus nous constatons l'existence d'une bande V^1 dans UV à 270 nm dont la nature sera discutée à la fin. Lorsqu'on augmente la concentration H_2O , le rendement de F diminue et celui de V augmente pour une même dose. Pour la période de post-irradiation, la vitesse de décroissance des centres F croît en fonction de la teneur d'eau.

Nous proposons le modèle suivant pour expliquer ces résultats:

- 1) $\text{F} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k} \text{OH}^- + \text{H}^+$ pour la cinétique de décroissance des centres F contrôlée par la diffusion de l'eau.
 $k \approx 10^{-3} \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1}$
 $E_A = 2 \text{ kcal/mole}$
- 2) $\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$ pour le rendement radiolytique des centres F.
- 3) En nous basant sur le travail de LÜTY², la nature de V est probablement un ion H^- interstitiel formé par l'action des γ sur OH^- . La source de OH^- est fournie par H_2O (equation 2). Autoréférent

¹ J.H.SCHULMAN et W.D.COMPTON, *Color centers in solids*, Pergamon Press, 1962.

² F.LÜTY, *J. Physic. Chem. Solids* 23 (1962) 677.

R.GRAUER (Alusuisse, Neuhausen am Rheinfall), *Das Photoelektronenspektrometer als Hilfsmittel der Korrosionsforschung* (kein Manuskript eingegangen).

H.BILINSKI, A.VAGENKNECHT und W.STUMM (EAWAG, Dübendorf), *Overlapping Anodic Stripping Voltametry Peaks of Lead (II) on Hanging Mercury Drop (HMD) Explained by Simultaneous Presence of Several Labile Complexes* (kein Manuskript eingegangen).

P.TISSOT, H.LÜTHI et R.MONNIER (Université de Genève), *Comportement anodique d'alliages or-cuivre en milieu chlorure* (erscheint als Kurze Mitteilung in *Chimia* 27 [1973] Heft 1).

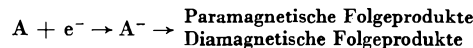
J.F.REBER, J.G.FERNANDEZ-GARCIA, R.STEIGER et CH.G. BOISSONNAS (Laboratoire de chimie physique de l'Université de Neuchâtel et Ciba-Geigy Photochimie S.A., Fribourg), *Développement d'images photolytiques sur des macrocristaux d'halogénures de plomb* (als Kurze Mitteilung auf Seite 623 veröffentlicht).

R.KNUTTI und R.E.BÜHLER (Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH Zürich), *Massenspektrometrische Untersuchungen der Kinetik von H-Atom-Reaktionen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen in der Gasphase* (als Kurze Mitteilung auf Seite 624 veröffentlicht).

A.HÖHENER und Hs.H.GÜNTARD (Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH Zürich), *Erzeugung von Radikalen mit Feldemission*

Die Feldemission ins Vakuum ist seit über vierzig Jahren bekannt¹. Aber erst 1969 machten HALPERN und GOMER² Versuche, Elektronen in verflüssigte Gase zu emittieren. Unser Ziel war es, abzuklären, ob es auch in dielektrischen Flüssigkeiten zu einer Feldemission kommt und ob dabei entstehende Radikale mit Elektronen-Spin-Resonanz nachzuweisen sind³.

Als Modell der Radikalerzeugung betrachteten wir die Reaktion



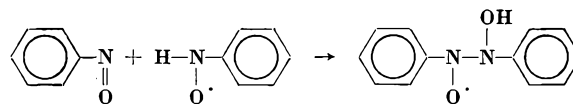
wobei A ein Elektronenakzeptor in einer inerten Trägerflüssigkeit ist. Der Feldemission in die Flüssigkeit legten wir das Fowler-Nordheim-Modell zugrunde. Die nötigen elektrischen Felder um einen nachweisbaren Emissionsstrom zu erhalten, sind von der Größenordnung 10^7 V/cm . Man erreicht sie mit Spitzenemittern von $0,1 \mu$ Radius und einem Elektrodenpotential von einigen kV. Stromspannungsmessungen in Cyclohexan und Cyclohexan-Nitrobenzol-Mischungen erbrachten den Nachweis der Feldemission. Innerhalb eines kleinen Spannungsintervalls kommt es nämlich zu einer Stromänderung von drei bis vier Potenzen. Bei Stromstärken über 10^{-9} A wurde ein raumladungbegrenztes Verhalten beobachtet. Bei ESR-Messungen unter Feldemissionsbedingungen im System Dimethoxyäthan-Nitrobenzol wurde nach 1 bis 2 h ein Radikalspektrum gefunden, das auch nach dem Ausschalten des Feldes bestehen blieb. Die Analyse zeigte, daß es sich um ein neutrales Azoxyradikal handeln muß. Zur Kontrolle wurde mit dem gleichen System ein herkömmliches elektrolytisches Experiment durchgeführt. Dabei konnte nur das Nitrobenzol- und das Nitrosobenzolanion gefunden werden. Die gemessenen Spektren konnten mit den in Tabelle 1 angegebenen Kopplungskonstanten simuliert werden. Die Zuordnung erfolgte auf Grund der Multiplizität der Linien und dem Vergleich mit bekannten Systemen.

Tabelle 1: Kopplungskonstanten (in Gauß)

	a_N	a'_N	a_0	a'_0	a_p	a_m	a'_m	a^b
Azoxyradikal	9,80	3,64	2,52		2,52	0,85		0,22
Nitrobenzol	12,25		3,38		3,71	1,10		
Nitrosobenzol	9,40		3,38	4,11	3,95	1,12	1,30	

^b Kopplung, die zu drei äquivalenten Protonen gehört und vom zweiten Benzolring stammt.

Bei der chemischen Reduktion von Nitrobenzol entstehen Azo-, Hydrazo- oder Azoxyverbindungen. So ist es plausibel, daß bei der Feldemission beim Fehlen von Protonen aus den Reduktionsprodukten nach der folgenden Gleichung ein Azoxyradikal entsteht.



Autoreferat

¹ R.H.FOWLER und L.W.NORDHEIM, *Proc. Roy. Soc. (London)* A119 (1928) 173.

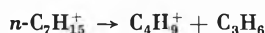
² B.HALPERN und R.GOMER, *J. Chem. Physics* 51 (1969) 1031.

³ A.HÖHENER, ETH Zürich, Diss. Nr. 4926 (1972).

ANDRÉ FIAUX et T. GÄUMANN (Institut de chimie physique EPF, Lausanne), *Fragmentation des ions n-heptyles en spectrométrie de masse*

Le travail présenté porte sur l'étude par spectrométrie de masse des réactions de décomposition unimoléculaire des ions alkyle formés à partir d'halogénure d'alkyle. La méthode généralement utilisée pour l'analyse des mécanismes de fragmentation est le marquage isotopique (D, ^{13}C). Une première investigation^{1,2} nous a conduit à proposer, dans le cas de l'ion n-butyle, une structure intermédiaire correspondant au cyclobutane protoné.

Dans une étude ultérieure³, nous nous sommes intéressés aux ions homologues de masse plus élevée, en particulier le n-heptyle. Cette espèce se décompose selon plusieurs réactions dont l'une toutefois est prépondérante (> 90% de la décomposition totale):



L'analyse du mécanisme de cette réaction nous conduit aux observations suivantes:

- les atomes de carbone des positions 1 et 7 (extrémités de la chaîne) contribuent dans la même proportion à la formation de C_3H_6 ;
- en première approximation, les positions internes (2 à 6) contribuent également toutes dans la même proportion à cette réaction, toutefois pas dans la même mesure que les positions 1 et 7;
- on peut estimer à 40% environ, la proportion de C_3H_6 formé exclusivement à partir des positions internes.

Sur la base de ces observations, nous nous proposons pour l'ion $\text{C}_7\text{H}_{15}^+$ l'existence de structures intermédiaires comprenant un cycle à 5 membres (diméthyl- et éthylcyclopentane protonés) parallèlement à la chaîne ouverte originale. Sur la base d'une fragmentation simultanée de ces différentes structures isomères, il est possible d'expliquer de manière satisfaisante la plupart des résultats expérimentaux. Les spectres d'échantillons doublement marqués au ^{13}C montrent toutefois qu'il faut faire intervenir des mécanismes plus complexes encore. On constate en effet que la molécule de C_3H_6 peut être formée à partir de 3 atomes de carbone non consécutifs dans l'ion $\text{C}_7\text{H}_{15}^+$ original. Il n'est pas possible actuellement de donner un modèle qui tienne compte de tels réarrangements. Auteuréfé

¹ R. LIARDON et T. GÄUMANN, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 1968.

² B. DAVIS, D. H. WILLIAMS et A. N. H. YEO, *J. Chem. Soc. (B)* 1970, 81.

³ A. FIAUX et T. GÄUMANN, à paraître dans *Helv. Chim. Acta*.

R. LIARDON, G. PARISOD et T. GÄUMANN (Institut de chimie physique EPF, Lausanne), *Premières expériences sur la résonance cyclotronique des ions*

Au cours des dernières années, les spectromètres de masse utilisant la résonance cyclotronique des ions se sont révélés d'un grand intérêt pour l'étude des réactions ion-molécule¹. Ce type d'instrument consiste essentiellement en une petite cellule placée dans un champ magnétique intense (5–15 kG). Des ions y sont formés, généralement par bombardement électronique, et trappés au moyen de différentes combinaisons de champs électriques avant d'être analysés. Leur temps de vie peut être choisi à volonté entre 10^{-4} et 10^{-1} seconde de telle sorte qu'ils subissent un nombre appréciable de collisions même à des pressions de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-5} torr. Pour détecter et identifier les ions on les soumet à un champ électrique rf (100 kHz – 1 MHz). Lorsqu'il y a résonance entre la fréquence de ce champ et celle du mouvement cyclotronique d'un type d'ions présent dans la cellule, ces particules sont accélérées. Il en résulte une

¹ J. D. BALDESCHWIELER et S. S. WOODGATE, *Accounts Chem. Res.* 4 (1971) 114.

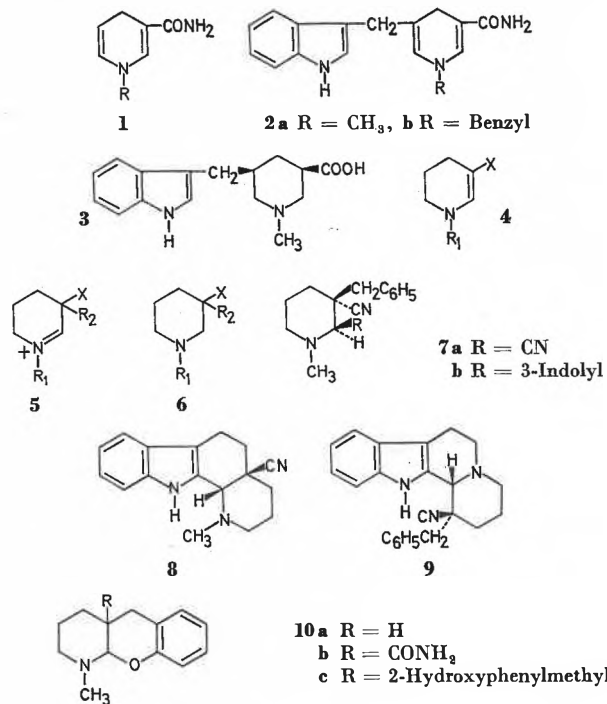
absorption d'énergie qui peut être détectée en utilisant un oscillateur marginal comme générateur rf.

Dans la version actuelle de notre spectromètre à résonance cyclotronique (ICR), nous utilisons une méthode de détection différente. En appliquant un champ rf suffisamment intense, les ions entrant en résonance sont éjectés contre les électrodes. On observe alors une diminution du courant ionique total parvenant au collecteur qui est situé à l'extrémité de la cellule. Pour obtenir un signal plus facile à traiter nous modulons l'amplitude de la tension rf et détectons les variations du courant ionique en phase avec la fréquence de modulation. Comparé à la méthode de l'oscillateur marginal, notre système présente deux inconvénients: 1) la sensibilité est 2 à 3 ordres de grandeurs plus faible, 2) l'application d'un champ rf intense entraîne une diminution du pouvoir de résolution. L'avantage essentiel est en revanche une mise en application simple et un haut degré de reproductibilité. Cette méthode s'avère un excellent moyen d'aborder ce type de spectroscopie. Auteuréfé

Gruppe B: Organische Chemie I

F. TROXLER (Pharmazeutisch-chemische Forschungslaboratorien, Sandoz AG, Basel), *Elektrophile und nukleophile Substitutionen partiell hydrierter Nicotinsäure-Derivate*

1,4-Dihydronicotinsäureamide **1** werden durch Gramine in die 5-Skatyl-Derivate **2** übergeführt, deren Struktur durch chemische Verknüpfung von **2b** mit 3,5-Pyridindicarbonsäurediäthylester bewiesen wurde. Katalytische Hydrierung von **2a** liefert ein *cis*-/*trans*-Gemisch, dessen alkalische Verseifung unter Epimerisierung der *trans*-Komponente ausschließlich zu *cis*-1-Methyl-5-skatyl-nicotinsäure **3** führt. Stark elektrophile Halogenide alkylieren 1-substituierte 1,4,5,6-Tetrahydronicotinsäure-Derivate **4** zu Iminium-Salzen **5**, deren katalytische Hydrierung 3,3-disubstituierte Piperidine **6** liefert. An **5** lassen sich diverse Nukleophile glatt addieren. So werden durch inter-



molekulare Addition u.a. **7a** und **7b**, und durch intramolekulare Addition das Pyrido[2,3-a]carbazol **8**, das Indolo[2,3-a]chinoxalin **9** und die Benzopyrano[2,3-b]pyridine **10a** bis **c** hergestellt.

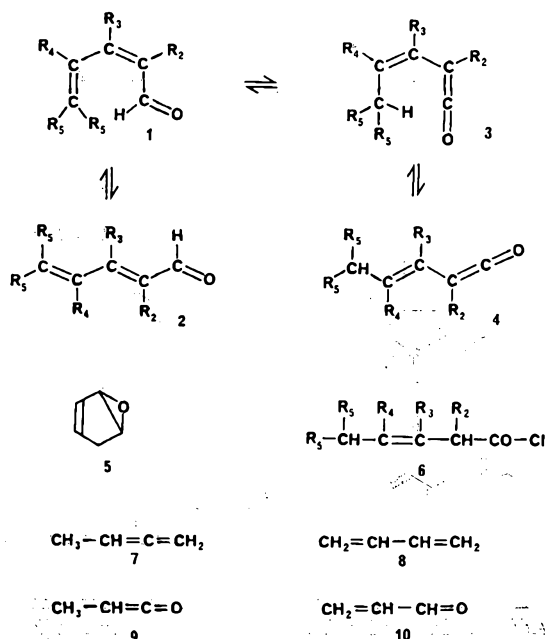
Die Arbeit wird in *Helv. Chim. Acta* erscheinen. Autoreferat

P. SCHIESS und P. RADIMERSKI (Institut für Organische Chemie der Universität Basel), *Thermische [1,5] H-Verschiebungen in ungesättigten Aldehyden*

Wie kürzlich gezeigt wurde¹, lagert sich *cis*-2,4-Pentadienaldehyd **1a** bei der Pyrolyse in der Gasphase oberhalb 300° (0,1 Torr, Kontaktzeit 0,1 sec) unter intramolekularer 1,5-Verschiebung des Formyl-H-Atoms in *cis*-Propenylketen **3a** um. Ab 400° steht **3a** im Gleichgewicht mit dem *trans*-Isomeren **4a**, während sich das *cis*,*trans*-Gleichgewicht zwischen **1a** und **2a** erst ab 500° einstellt. Ausgehend von *trans*-Pentadienaldehyd **2a**, von 3,4-Epoxycyclopenten **5**, einem Vorläufer von **1a**², oder von *trans*-3-Pentensäurechlorid **6a**, welches unter thermischer HCl-Abspaltung **4a** liefert, wird bei 600° ein Gemisch gleicher Zusammensetzung der Produkte **1a** bis **4a** erhalten. Dies ist Hinweis dafür, daß sich unter den Bedingungen der Gasphasenpyrolyse ein Gleichgewicht zwischen den vier isomeren Verbindungen **1a** bis **4a** einstellt.

Es wurde nun untersucht, in welcher Weise das Gleichgewicht zwischen Vinylketenen **3** und **4** und $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigten Aldehyden **1** und **2** von Alkylsubstituenten am Kohlenstoffskelett abhängt. Zu diesem Zwecke wurden die ungesättigten Aldehyde **1c**, **2c** und **2e** sowie die Säurechloride **6b**, **6c**, **6e**, **6f** und **6g** der Gasphasenpyrolyse zwischen 200° und 600° bei 0,1 Torr (Kontaktzeit: 0,1 sec) unterworfen. Durch Auffangen der Produkte in CS₂ bei -60° ließen sich die aus den Aldehyden gebildeten Ketene **3c** und **4c** sowie **3e** und **4e** in der Kälte direkt spektroskopisch nachweisen (IR-Bande bei 2100 cm⁻¹; NMR-Signale für die Aldoketen-H-Atome (R₂ = H in **3** und **4**) um 3,9 bis 4,1 ppm). Zur Produktanalyse wurde das Pyrolysat in Methanol eingeleitet, wobei die Ketene in β,γ -ungesättigte Ester übergehen. Bei der Pyrolyse der Säurechloride wird eine Acetalisierung der Aldehyde durch Neutralisation der abgespaltenen HCl mit Na-Acetat unterbunden. Die Zusammensetzung der anfallenden Gemische wurde gaschromatographisch und NMR-spektroskopisch ermittelt. Die einzelnen Komponenten wurden durch Vergleich mit authentischen Verbindungen identifiziert.

Aufgrund der Angaben in der Tabelle ist ersichtlich, daß die Lage des bei 600° sich einstellenden Gleichgewichts bei Anwesenheit von Substituenten am C-2 und C-5, weniger stark



¹ P. SCHIESS und P. RADIMERSKI, *Angew. Chem.* 84 (1972) 345.

² P. SCHIESS und H. L. CHIA, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 485.

durch Substitution am C-4, auf die Seite der konjugiert ungesättigten Aldehyde **1** und **2** verschoben wird. Durch Gasphasenpyrolyse entsprechend substituierter, β,γ -ungesättigter Säurechloride **6** lassen sich demnach $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigte Aldehyde **2** in präparativem Maßstab herstellen. So liegt die nicht optimierte Ausbeute für die Aldehyde **2g** und **2f** durch Pyrolyse von **6g** und **6f** und anschließende, säurekatalysierte *cis-trans*-Isomerisierung des rohen Aldehydgemisches zwischen 60 und 70%.

Tabelle

Pyrolysierte Verbindungen	R ₂	R ₃	R ₄	R ⁵	R ^{5'}	Gleichgewicht bei 600°: 1 + 2/3 + 4
2a , 5 (1a), 6a	H	H	H	H	H	24/76
6b	CH ₃	H	H	H	H	80/20
1c , 2c , 6c	H	CH ₃	H	H	H	21/79
6d	H	H	CH ₃	H	H	47/53
2e , 6e	H	H	H	CH ₃	H	80/20
6f	H	H	H	CH ₃	CH ₃	88/12
6g	CH ₃	H	H	CH ₃	H	98/2

Verbindungen mit kumulierten Doppelbindungen wie **7** oder **9** zeichnen sich aus durch hohe Reaktivität. Diese wird leicht mit thermodynamischer Labilität in Verbindung gebracht. So könnte man gefühlsmäßig für die konjugiert ungesättigten Verbindungen **8** und **10** größere thermodynamische Stabilität erwarten als für die kumulierten Isomeren **7** und **9**. Wie unsere Ergebnisse zeigen, kann dies nur bedingt richtig sein. Aufgrund thermochemischer Daten³ ergibt sich, daß im Gleichgewicht **7** $\rightleftharpoons$ **8** das konjugierte Isomere **8** deutlich überwiegt ($\Delta G = -11,4$ kcal/Mol bei 298°K). Im homomorphen System **9** $\rightleftharpoons$ **10** sind die Stabilitätsverhältnisse jedoch umgekehrt: Methylketen **9** ist thermodynamisch stabiler als Acrolein **10** ($\Delta G = 4,6$ kcal/Mol bei 298°K). Im Lichte dieser, aus bekannten thermochemischen Daten zu entnehmenden Stabilitätsverhältnisse kommt die von uns beobachtete Bildung ungesättigter Ketene aus isomeren Aldehyden nicht unerwartet.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2.396.70) sowie der Firma CIBA-GEIGY AG für die Unterstützung dieser Untersuchung.

Autoreferat

³ D. R. STULL, E. F. WESTRUM und G. C. SINKE, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, J. Wiley & Sons, New York 1969. S. W. BENSON, F. R. CRUICKSHANK, D. M. GOLDEN, G. R. HAUGEN, H. E. O'NEAL, A. S. RODGERS, R. SHAW and R. WALSH, *Chem. Rev.* 1969, 279.

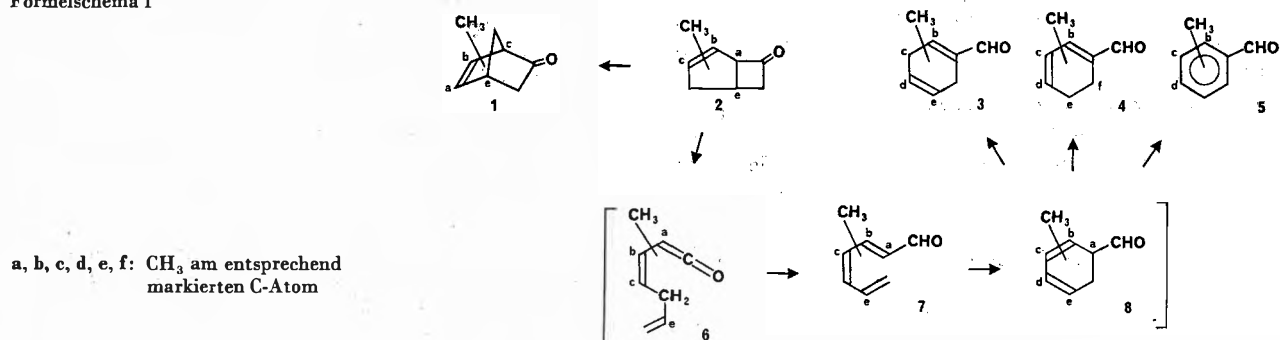
P. SCHIESS und P. FÜNFSCILLING (Institut für Organische Chemie der Universität Basel), *Wanderungstendenzen ungesättigter Gruppen in thermischen [1,5] sigmatropen Reaktionen*

Durch Belichtung¹ der vier isomeren Methyl-norbornen-2-one **1a**, **1b**, **1c** und **1e** in Äther bei 0° bilden sich die entsprechenden Methyl-[3,2,0] bicyclohept-2-en-7-one **2a**, **2b**, **2c** und **2e**. Diese Ketone wurden durch ein mit Glaswolle gepacktes, auf 420 bis 450° erhitztes Glasrohr destilliert (11 Torr, Kontaktzeit: 1 sec). Hierbei erfolgt zu 90 bis 95% Umlagerung zu Dihydrotolualdehyden **3** und **4** sowie zu deren Dehydrierungsprodukt **5**. Daneben wird wenig des entsprechenden Methyl-norbornenons **1** sowie etwas Toluol gebildet. Eine Spaltung zu Keten und Methylcyclopentadien wird nicht beobachtet.

¹ D. I. SCHUSTER, M. AXELROD und J. AUERBACH, *Tetrahedron Letters* 1963, 1911.

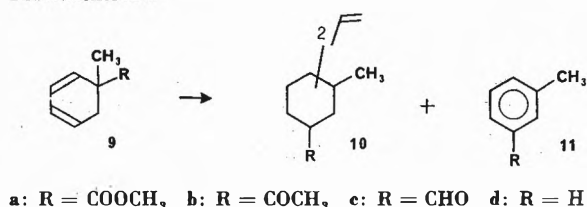
² S. E. MASAR und H. KRIEGER, *Suomen Kem.* 42 (1969) 1.

Formelschema 1



Die Bildung der Aldehyde läßt sich durch den im Formelschema 1 skizzierten Reaktionsverlauf³ erklären. So gehen 2c und 2e ausschließlich in *meta*-substituierte Aldehyde 3c, 3e, 4c, 4e und 5c über, wie das aufgrund der vorgeschlagenen Reaktionssequenz zu erwarten ist. Bei der Pyrolyse von 2a entstehen dieselben Produkte wie aus 2c und 2e. Insbesondere wird kein Aldehyd der Struktur 8a isoliert. Es muß somit angenommen werden, daß die als Zwischenprodukt zu formulierende Verbindung 8a unter [1,5]-Verschiebung der CHO- oder der CH₃-Gruppe weiterreagiert. Bei der Pyrolyse des Ketons 2b entstehen neben den erwarteten *ortho*-Aldehyden 3b, 4b, 4f und 5b auch die entsprechenden *para*-substituierten Produkte 3d, 4d und 5d. Diese müssen durch [1,5]-Verschiebung der Formylgruppe aus dem Zwischenprodukt 8b entstanden sein. Daß sie nicht durch eine an sich auch denkbare [1,5]-Methylverschiebung aus dem im Gemisch ebenfalls auftretenden Aldehyd 4f hervorgehen, ergibt sich daraus, daß diese Verbindung unter den Reaktionsbedingungen stabil ist.

Formelschema 2



Zur Untersuchung der Wanderungstendenz ungesättigter Gruppen in thermischen [1,5]-Verschiebungen sind die substituierten Cyclohexadiene 9a, 9b und 9c untersucht worden. Bei der Pyrolyse in der Gasphase oder in Lösung (1% in *n*-Heptan) entstehen daraus neben wenig entmethyltem Produkt ausschließlich *meta*-substituierte Verbindungen der Struktur 10 und 11. Dies zeigt, daß in allen Fällen als Primärschritt eine [1,5]-Verschiebung der ungesättigten Gruppe R eintritt. Die zeitliche Abnahme der Verbindungen 9a, 9b bzw. 9c erfolgt

Tabelle 1: Pyrolyse der Cyclohexadiene 9 in *n*-Heptan

	$k^{230^\circ} \cdot 10^4$	E_a kcal/mol	log A
9a R = COOCH ₃	0,014 sec ⁻¹	40,8 ± 1,8	11,8 ± 0,7
9b R = COCH ₃	3,98	35,9 ± 1,0	12,1 ± 0,4
9c R = CHO	125	31,0 ± 0,6	11,5 ± 0,3
9d R = H ⁴	1,00	35,2	11,2

³ P. SCHIESS und M. WISSON, *Tetrahedron Letters* 1971, 2389.⁴ P. VAN DER BURG, Dissertation, Leiden 1970. Für die Zustellung dieser Dissertation danken wir Professor HAVINGA.

in *n*-Heptan in Gegenwart von Hydrochinon nach dem Zeitgesetz erster Ordnung. Aus den in der Tabelle aufgeführten kinetischen Daten ist ersichtlich, daß im Cyclohexadiensystem bei 230° die Formylgruppe 125mal rascher, die Acetylgruppe mit vergleichbarer Geschwindigkeit und die Carbomethoxygruppe 70mal langsamer als Wasserstoff unter [1,5]-Verschiebung wandert.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2.396.70) sowie der Firma CIBA-GEIGY AG für die Unterstützung dieser Untersuchung.

Autoreferat

C.W. JEFFORD, M.H. LAFFER und A.F. BOSCHUNG (Département de Chimie Organique, Ecole de Chimie, Université de Genève). Die sensibilisierte Photo-Oxidation von Norbornan-Derivaten

Die Reaktion von Singlett-Sauerstoff mit 2-Methylnorbornen (1) liefert in einer Ausbeute von 75 bis 85% *exo*-3-Hydroperoxy-2-methylnorbornan (2) und das *endo*-Isomere 3 im Verhältnis 98,5 : 1,5.

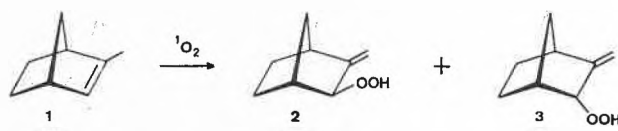
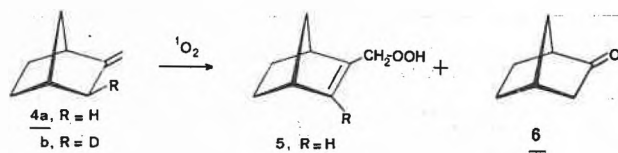


Photo-Oxygenierung von 2-Methylnorbornan (4a) gibt hauptsächlich 2-Hydroperoxymethylnorborn-2-en 5 (95%) sowie etwas Norbornanon 6 (5%).



Die Untersuchung der Oxidation des *exo*-deutierten Olefins 4b ergab den fast ausschließlichen Angriff des Sauerstoffs von der *exo*-Seite. Die Reaktivitäten der bicyklischen Olefine 1 und 4 wurden mit denen der monozyklischen (Methylcyclopenten und Methylcyclopentan) verglichen, wobei sichtbar wurde, daß die exozyklischen Verbindungen praktisch gleich schnell reagieren, während bei den endozyklischen Olefinen, Methylcyclopenten 15mal rascher oxidiert wurde.

Diese Resultate sind in Übereinstimmung mit einem synchronen Prozeß, wobei der Übergangszustand sehr lose und dem Edukt ähnlich sein wird.

Autoreferat

C.W. JEFFORD, D. KIRKPATRICK and F. DELAY (Department of Organic Chemistry, University of Geneva), *Reductive Dehalogenation of Alkyl Halides with Metal Hydrides*. A Reappraisal

The choice of reagent for reductive dehalogenation of alkyl halides depends upon the reactivity of the substrate. In the case of reactive substrates lithium aluminum hydride (LAH) is used and the mechanism is either an S_N2 or S_N1 process depending on the structural features of the halide. For so-called inert halides such as vinyl, bridgehead or cyclopropyl halides reduction is traditionally carried out with organotin hydrides, usually tributyltin hydride or triphenyltin hydride. In these latter reductions the mechanism is thought to be radical in nature.

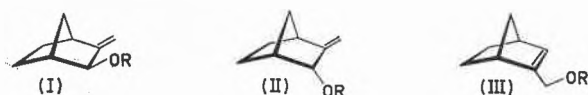
We now show that LAH, in an appropriate choice of solvent, can reduce any halide regardless of its structural features. LAH effects reductive dehalogenation of 1-bromoadamantane, 1-bromotriptycene, *gem*-dihalocyclopropanes, such as 7,7-dibromobicyclo[4.1.0]heptane and also reduces vinyl halides like 2-bromo-2-methylstyrene in high yield.

The mechanism is thought to involve a nucleophilic attack by hydride directly on the halogen atom to give the carbanion which then takes up environmental hydrogen. Nevertheless, whatever the nature of the mechanism, it can now be assumed that LAH will do whatever the organotin hydrides will do. The use of the latter reagents for reductive dehalogenation should be abandoned on account of their prohibitive cost and their impracticality.

Summarized by the authors

C.W. JEFFORD, M.H. LAFFER and A.F. BOSCHUNG (Département de Chimie Organique, Ecole de Chimie, Université de Genève), *The Solvolysis of some Allylic Norbornyl Derivatives*

The solvolyses, under buffered conditions, of the *p*-toluenesulphonate esters of *exo*- (I) and *endo*-2-methylenenorbornan-3-ol (II) ($R = -SO_2C_6H_4CH_3$) have been studied in several solvents:



The product distribution found for each compound is shown in the following table:

Reactant	Solvent	Product			<i>exo-endo</i>
		I	II	III	
I	Acetic acid/ sodium acetate	87.8 ^a	2.3	9.9	38
II		89.9	1.5	8.7	59
I	85% aqueous acetone/ triethylamine	78.6 ^b	3.7	17.6	21
II		89.3	1.3	9.4	69
I	Formic acid/ sodium formate	74.7 ^c	6.6	18.6	11
II		80.3	5.2	14.4	15

^a $R = COCH_3$; ^b $R = H$; ^c $R = COH$

It was concluded that although nucleophilicity and nucleofugacity [$k_{rel} I/II$ ($R = SO_2C_6H_4CH_3$) = 3.9/1]¹ are related, other factors (e.g. steric ones) are also important in influencing the ratio of *exo/endo* substitution in the products.

Summarized by the authors

¹ C.F. WILCOX jun. and R.G. JESAITIS, *Chem. Commun.* 1967, 1046.

P. MÜLLER (Département de Chimie Organique, Université de Genève), *Oxydation von hydroaromatischen Verbindungen: 1,4-Cyclohexadien und Benzocyclopropen* (wird demnächst in *Helv. Chim. Acta* publiziert).

P. MÜLLER and B. SIEGFRIED (Département de Chimie Organique, Université de Genève), *Substitutions nucléophiles dans un solvant aprotique: le hexaméthylphosphortriamide*

Rates of the reactions between bromide ion and methyl tosylate have been determined in eleven dipolar aprotic solvents (propylene carbonate, dimethyl sulfoxide, sulfolane, dimethyl acetamide, acetonitrile, propionitrile, N,N-dimethyl formamide, nitromethane, N-methylpyrrolidone, acetone, hexamethylphosphoric triamide) and two protic solvents (methanol, formamide) and extrapolated to infinite dilution.

The data are correlated with PARKER's solvent activity coefficients by means of an empirical equation of the type:

$$\log k_s/k_0 = A \log \gamma_s^\pm + B$$

with the constants $A = 0.788$ and $B = 0.108$ and a correlation coefficient of 0.983.

Nucleophilic substitutions of neutral substrates with charged nucleophiles are faster in hexamethylphosphoric triamide than in other solvent systems.

The rate of the reaction between ethyl tosylate and chloride as well as bromide ion has been measured in hexamethylphosphoric triamide in the presence of several counterions. Rate constants for the free ions at 25.0° are 14.4 M⁻¹ min⁻¹ for chloride and 2.0 M⁻¹ min⁻¹ for bromide, both independent from the cation used.

The equilibrium constants for ion pair dissociation of lithium, ammonium and tetra-*n*-butyl ammonium chloride are 3.97×10^{-2} , 1.52×10^{-3} and 6.36×10^{-3} M.

This series was selected in order to investigate the importance of ion pairing, counterion effects on the reactivity of the free halide ions and the reactivity of ion pairs in this "super solvent": the hexamethylphosphoric triamide.

To be published in *Helv. Chim. Acta* in two parts: "The Effect of Solvents Variation on Nucleophilic Substitution Rates of Methyl Tosylate" and "Nucleophilic Substitution in Dipolar Aprotic Solvents: Hexamethylphosphoric Triamide".

Summarized by the authors

W. TREIBS (Universität Heidelberg), *1,2-Diazaazulene und 1,2-Diazapentalene, zwei neue Klassen von nichtbenzoiden Heteroaromaten* (als Kurze Mitteilung auf Seite 627 veröffentlicht).

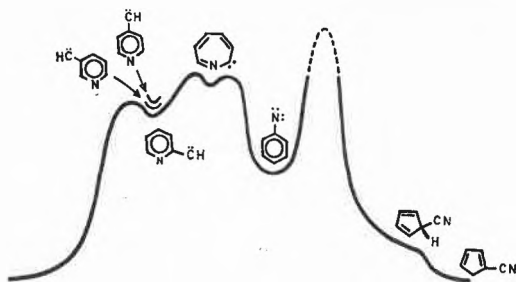
F. MÜLLER (Agricultural University, Wageningen), *Wechselwirkung zwischen Flavochinon und Nitroxidradikalen* (kein Manuskript eingegangen).

L. HOESCH und A. DREIDING (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Umlagerungen bityklischer 2-Vinylaziridine* (als Kurze Mitteilung auf Seite 629 veröffentlicht).

C. WENTRUP (Institut de Chimie Organique, Université de Lausanne), *A Parallelism between the Thermal and the Electron Impact-Induced Rearrangements in Aromatic Nitrenes*

From the known interconversions between the three isomeric pyridylcarbenes and phenylnitrene prior to ring contraction to 1-cyanocyclopentadiene, in conjunction with energy calculations of the species involved by the CNDO/2 and extended HÜCKEL methods¹, one can construct a provisional energy profile (Figure), from which it is seen that the ring

¹ C. WENTRUP, C. MAYOR and R. GLEITER, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 2628.



contraction of phenyl nitrene has a considerable activation energy (> 3 eV). Analogously, from the known expansion of 2-pyridylnitrene to 1,3-diazepin-2-ylidene prior to ring contraction to cyanopyrroles, and a calculated energy separation of 2 to 4 eV between the nitrene and the ring expanded species, one can estimate the activation energy for ring contraction (> 2 to 4 eV)². However, of the three isomers, 2-pyrazinylnitrene (1), 1,3,5-triazepin-2-ylidene (2), and 4-pyrimidyl-nitrene (3), the pyrazinylnitrene is calculated to be the most stable, and this is confirmed by the observation of direct ring contraction to 1-cyanoimidazole in 1 (activation energy < 7 eV), whereas 3 contracts only after rearrangement to 1 *via* 2 (activation energy > 2 to 4 eV)². 2-Pyrazinylnitrene, by contrast, partly undergoes ring expansion-ring contraction with formation of products derived from the more stable 4-pyridylnitrene.

The mass spectra of the nitrene precursors suggest a parallelism where the ring expansion reactions are concerned³. The identity of the mass spectra of phenyl azide and *vic*-triazolo-

contraction and ring opening (thermally observed processes) are discounted since the appropriate product peaks are lacking.

In 2-pyrazinylnitrene, which did not undergo ring expansion thermally², the mass spectra of ¹⁵N- and D-labelled molecules show that all HCN eliminated from the nitrene ion comes from the ring; thus an expansion which would make the three nitrogens nearly equivalent is very unlikely.

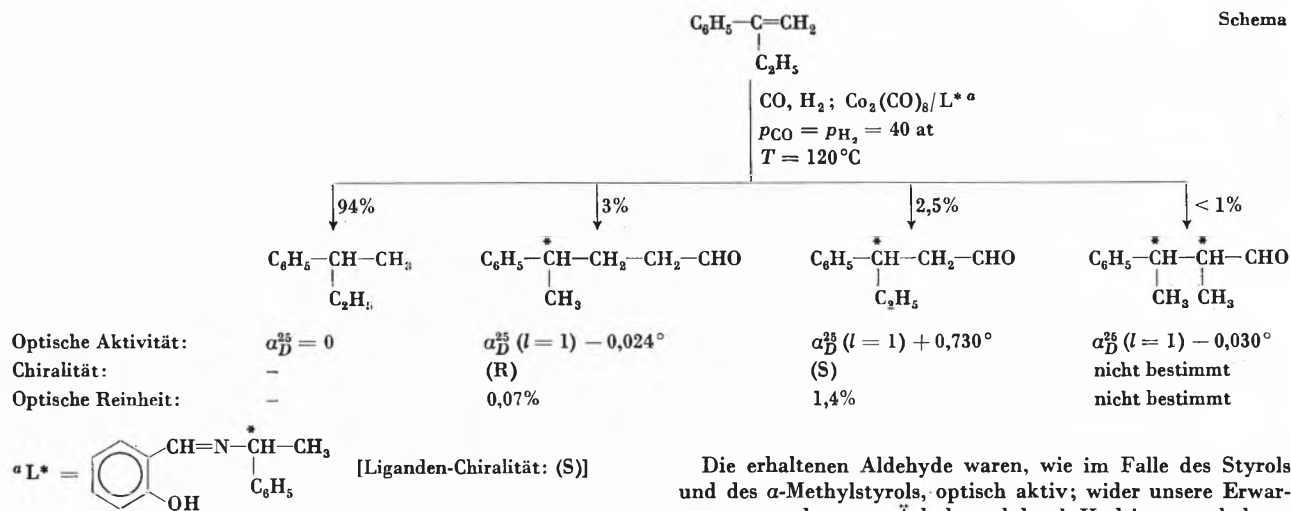
Summarized by the author

P. PINO, C. SALOMON, C. BOTTEGHI und G. CONSIGLIO (Technisch-Chemisches Laboratorium, ETH Zürich), *Asymmetrische Hydroformylierungsreaktion*

In neuerer Zeit¹ gelang es uns, aus prochiralen Olefinen durch die Hydroformylierungsreaktion mit Katalysatoren, welche asymmetrische Liganden enthalten, optisch aktive Aldehyde herzustellen. Bei der Hydroformylierung von Styrol und α -Methylstyrol konnten in Gegenwart von optisch aktiven bis-(N- α -methylbenzylsalicylaldiminato) Kobalt(II)-Komplexen 2-Phenylpropanal bzw. 3-Phenylbutanal mit minimaler optischer Reinheit von 2,9% bzw. 1,9% gewonnen werden.

Während der Hydroformylierung findet eine erhebliche Reduktion des verwendeten Substrates statt, die nach den Literaturangaben durch einen – in den ersten zwei Stufen – ähnlichen Reaktionsmechanismus stattfinden sollte. Es war daher interessant, zu prüfen, ob auch diese Reduktion in Anwesenheit unseres chiralen Hydroformylierungskatalysators asymmetrisch verlaufen könnte.

Deshalb wurde α -Äthylstyrol in Anwesenheit des erwähnten chiralen Katalysators hydroformyliert: Reaktionsbedingungen und wichtigste Resultate sind im nachfolgenden Schema dargestellt.



[1,5-*a*] pyridine suggest that the radical cations from phenylnitrene and 2-pyridylcarbene both expand⁴, but comparison of the metastable ions in these spectra with those in the spectrum of 1-cyanocyclopentadiene indicates that ring contraction does not take place in the mass spectrometer.

The mass spectrum of tetrazolo [1,5-*a*] pyridine-1(3)-¹⁵N shows random loss of HCN and HC¹⁵N from the 2-pyridylnitrene-¹⁵N ion. Furthermore, the mass spectra of 4- and 7-methyltetrazolo [1,5-*a*] pyridine are identical, and different from the equally identical pair of 5- and 6-methyltetrazolo [1,5-*a*] pyridine. This is in agreement with interconversion of isomeric nitrenes *via* ring expansion. The possibilities of ring

Die erhaltenen Aldehyde waren, wie im Falle des Styrols und des α -Methylstyrols, optisch aktiv; wider unsere Erwartungen war das aus α -Äthylstyrol durch Hydrierung erhaltene 2-Phenylbutan optisch inaktiv.

Eine mögliche Erklärung dieser Resultate, die nicht im Widerspruch zu den Literaturangaben ist, wäre z.B. die Annahme, daß verschiedene katalytische Komplexe während der Reaktion anwesend sind, und daß die Komplexe, die die Hydrierung katalysieren, kein optisch aktives Ligand enthalten. Die entgegengesetzte Chiralität des 3-Phenyl- und 4-Phenylpentanal könnte entweder durch eine asymmetrische Doppelbindungsverschiebung oder durch eine stereoelektive Hydroformylierung des durch Doppelbindungsverschiebung gebildeten 3-Phenylbuten oder durch eine direkte Hydroformylierung der im Substrat enthaltenen Methylgruppe² erklärt werden.

Autoreferat

² C. WENTRUP, C. THÉTAZ und R. GLEITER, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 2633.

³ Full details will be published in *Org. Mass Spectrometry*.

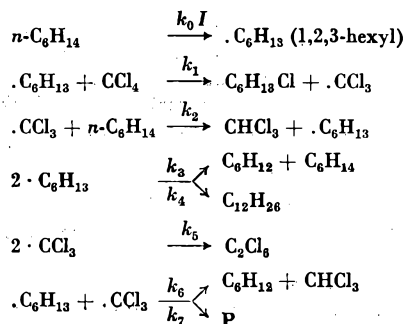
⁴ C. WENTRUP, K. WILCZEK und C. MAYOR, *Chimia* 25 (1971) 250.

¹ C. BOTTEGHI, G. CONSIGLIO und P. PINO, *Chimia* 26 (1972) 141.

² F. PIACENTI, S. PUCCI, M. BIANCHI und P. PINO, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 6847.

Q. T. NGUYEN et T. GÄUMANN (Institut de chimie physique, EPF Lausanne), *Réaction en chaîne entre le n-hexane et CCl₄ en phase liquide sous rayonnement gamma*

La radiolyse de l'hexane en présence de CCl₄ conduit à la formation du 2 et 3-Chlorohexane et du CHCl₃ comme produits principaux, parallèlement à la disparition du CCl₄. Les rendements radiolytiques G de ces produits dépassent 50 à +50°C (3% mol en CCl₄)¹. Ces valeurs de G sont très élevées par rapport aux valeurs de G dans la radiolyse de l'hexane pur [G(H₂) = 5.4, G(hexènes) = 2.5, G(dodécane) = 1.5 à 60°C] et ne sauraient être expliquées que par une réaction en chaîne. Le schéma proposé est une réaction en chaîne de nature radicalaire initiée par les rayons gamma :



La structure des produits P correspondant aux 3 radicaux hexyls n'a pas encore été identifiée, mais il est probable qu'ils contiennent deux chlore et une double liaison, au lieu de trois Cl s'il y avait eu une recombinaison simple sans réarrangement comme c'est le cas pour les radicaux éthyl² et méthylcyclohexyl³.

Tous les produits stables présents dans le schéma réactionnel, à l'exception des hexènes ont été analysés quantitativement par chromatographie en phase gazeuse. Les valeurs de G des produits ont été mesurées entre +60°C et -55°C (concentration en CCl₄ fixée à 0.5% mole soit 5.6 μm/g) : de là, on peut en tirer les énergies d'activation pour les deux réactions de propagation, 1 et 2, qui valent respectivement* :

$$E_{a1} = 3.7 \text{ kcal/mole entre } +60^\circ\text{C et } -55^\circ\text{C}$$

$$E_{a2} = 7.0 \text{ kcal/mole entre } +60^\circ\text{C et } -10^\circ\text{C}$$

Aux températures inférieures à -10°C, la vitesse de formation du chloroforme par la réaction 2 devient comparable à celle de la réaction de dismutation entre $\cdot\text{C}_6\text{H}_{13}$ et $\cdot\text{CCl}_3$ ce qui rend difficile et imprécise la détermination de E_{a2} dans ce domaine de température. La valeur de E_{a2} trouvée entre +60°C et -10°C est en parfait accord avec la valeur de 7.2 kcal/mole pour la réaction d'abstraction $\cdot\text{CCl}_3 + n\text{-C}_6\text{H}_{10} \rightarrow \text{CHCl}_3 + 2\text{-C}_6\text{H}_9$.⁴

En faisant varier le rapport $\cdot\text{C}_6\text{H}_{13}/\cdot\text{CCl}_3$, par exemple en variant l'intensité de dose et (ou) la concentration en CCl₄, il serait possible de déterminer le rapport k_2/k_7 (ainsi que $K_{\text{dismutation}}/k_{\text{recombinaison}} = k_4/k_7$).

Les valeurs absolues de k_4 et k_5 sont connues. k_4 vaut $8 \cdot 10^8 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \text{sec}^{-1}$ ⁵ et $k_5 = 5 \cdot 10^7 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \text{sec}^{-1}$.^{6,7}

En prenant ces valeurs de k_4 et k_5 toutes les autres constantes de vitesse du schéma réactionnel ci-dessus peuvent donc être calculées.

Autoréférent

* Valeurs globales pour les positions 1,2,3.

¹ A. MENER, résultats non publiés (ICP de l'EPF Lausanne).

² B. C. ROQUETTE et M. H. J. WIJNEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2053.

³ W. J. HOLTSLANDER et G. R. FREEMAN, *Can. J. Chem.* 45 (1967) 1661.

⁴ J. M. TEDDER et J. C. WALTON, *Progr. Reaction Kinetics* 4 (1967) 37.

⁵ W. G. BURNS et R. BARKER, *Progr. Reaction Kinetics* 3 (1967) 318.

⁶ H. MELVILLE, J. C. ROBB et R. C. TUTTON, *Disc. Faraday Soc.* 10 (1951) 162; 14 (1953) 158.

⁷ W. J. BENGOUGH et R. A. M. THOMSON, *Trans. Faraday Soc.* 57 (1961) 1928.

G. DESSAUGES, N. MARAZAN et T. GÄUMANN (Institut de chimie physique de l'EPF Lausanne), *Echange isotopique des hydrocarbures*

Les échanges isotopiques d'hydrogène et de deutérium dans les hydrocarbures sont considérés avec un certain intérêt tant du point de vue préparatif, que du point de vue du mécanisme d'échange.

Nous avons commencé une étude systématique de telles réactions promues par des catalyseurs à base de métal; nous avons choisi le système heptane/deutérium en phase gazeuse et les catalyseurs nickel-alumine et nickel qui ont déjà été testés pour les échanges isotopiques dans les systèmes eau/hydrogène¹.

L'échange s'accomplit dans des colonnes remplies de catalyseur, dans lesquelles les deux phases gazeuses s'écoulent en courants parallèles. Les colonnes (contenant respectivement 0.6, 1.2, 2.4, 4.8, 9.6, 19.2, 38.4 grammes de catalyseur de granulation homogène) sont montées en série, dans un bain thermostaté, de telle manière que l'on puisse prélever des échantillons après chacune d'elles. Les analyses des espèces isotopiques sont effectuées par chromatographie en phase gazeuse, aussi bien pour l'heptane que pour l'hydrogène.

Afin de faciliter l'interprétation des résultats, en vue d'obtenir des informations en ce qui concerne le mécanisme d'échange isotopique, il est nécessaire de réaliser les expériences dans des conditions d'excès de deutérium². En effet, dans le cas d'un catalyseur nickel-alumine, nous avons mis en évidence que dans des conditions expérimentales identiques (température de réaction, débit de la phase gazeuse, quantité de catalyseur) les formes des distributions des espèces isotopiques d'heptane (heptane-d₀, ... heptane-d₁₆) dépendent du rapport des deux réactants dans le système. Les formes de ces distributions sont caractérisées par la présence d'un ou de plusieurs maxima. Au fur et à mesure que le mélange parcourt la série de colonnes, remplies de catalyseur nickel/alumine on observe que à une température de réaction de 54°C et un débit gazeux de 10 ml par minute, le maximum de la distribution se déplace vers les espèces isotopiques plus deutériées (de heptane-d₀ vers l'heptane-d₁₃). Ce fait nous conduit à supposer que l'échange isotopique s'accomplit dans ce cas par un mécanisme de deutérations successives de la molécule d'heptane³.

Dans le cas du nickel, les distributions obtenues dans les premières colonnes de la série présentent trois maxima, l'un à heptane - d₀ et les deux autres situés dans la région des espèces fortement deutériées (heptane-d₁₃ et heptane-d₁₆); alors que le maximum heptane-d₀ subsiste à la fin de la série de colonnes, on n'observe plus qu'un seul maximum dans les espèces fortement deutériées à heptane-d₁₂.

Ce comportement différent que celui constaté pour le nickel-alumine, peut être issu d'une superposition de plusieurs mécanismes inhérents à l'inhomogénéité de la surface du catalyseur^{4,5}.

Autoréférent

¹ AL. OLARIU et P. MARGIMEAN, *Rev. Roum. Physics* 13 (1968) 823.

² S. Z. ROGHIMSKII, Theoretical basic principles of isotopic methods in the chemical reactions studies, *Isd. Akad. Nauk. SSSR* (Moskva) 1956.

³ S. G. HIMDIN, G. A. MILLS et A. G. OBLAD, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 538; C. KEMBALL, *Proc. Roy. Soc. A* 214 (1952) 713.

⁴ G. C. BOND et J. TURKEWICH, *Trans. Faraday Soc.* 50 (1954) 1335.

⁵ R. ANDERSON et C. KEMBALL, *Proc. Roy. Soc. A* 226 (1954) 472.

Gruppe C: Organische Chemie II

H. SCHALTEGGER (Universität Bern), *Zur Chemie phylogenetischer und ontogenetischer Adaptations- und Lernprozesse (informationstheoretisch-quasimolekulares Modell)* (kein Manuskript eingegangen).

Ferredoxine erhellen die Entwicklungsgeschichte der Pflanzen

Von R. Cammack *

Ferredoxine sind Eisenproteine, die aus Tieren, Pflanzen und Bakterien extrahiert werden können. Sie spielen bei Energieumwandlungen wie der Photosynthese, beim Binden von Stickstoff aus der Luft und bei der Synthese von Steroidhormonen sowie bei den komplizierten Vorgängen eine Rolle, bei denen Energie aus der Oxydation von Zuckern gewonnen wird. Man kann sie als eine einfache Art von Enzymen betrachten. In ihrem Aufbau bestehen sie aus einem Protein, an das Eisen- und Schwefelatome angehängt sind.

Lebende Fossilien

Am King's College in London wird seit einigen Jahren über den Aufbau dieser Proteine gearbeitet. Die Art der Anordnung von Eisen- und Schwefelatomen in Pflanzenferredoxinen wurde bestimmt, und es stellte sich heraus, daß der Aufbau fast identisch ist bei allen aus Pflanzen isolierten Ferredoxinen – von den primitiven Algen bis zu höheren Pflanzen wie Bäumen.

Das deutet darauf hin, daß der Aufbau der Ferredoxin-Moleküls während des gesamten Evolutionsprozesses der Pflanzen unverändert geblieben sein muß. Die blaugrünen Algen insbesondere sind eine sehr alte Pflanzengruppe. Fossile Funde lassen erkennen, daß es sie schon vor drei Milliarden Jahren auf der Erde gab.

Man kann die Ferredoxine deshalb als eine Art «lebender Fossilien» ansehen, die in ihrem ursprünglichen Aufbau in Algen und Pflanzen fortbestehen, während diese in ihrer äußeren Form viele Veränderungen durchgemacht haben.

Da die Ferredoxin-Moleküle einander so ähnlich sind, können sie dazu verwendet werden, mit Hilfe der für die Erforschung der Aminosäureketten üblichen Methoden eine Entwicklungsgeschichte der Pflanzen aufzustellen.

Wie alle Proteine setzt sich auch das Protein des Ferredoxin-Moleküls aus einer Folge von bis zu hundert Grundeinheiten, den sogenannten Aminosäuren, zusammen, die in einer besonderen Art und Weise angeordnet sind. Insgesamt sind in Proteinen zwanzig verschiedene Arten von Aminosäuren enthalten und in genauer Reihenfolge angeordnet.

Die genaue Aufeinanderfolge der Aminosäuren jedes Proteins wird bestimmt durch ein Gen innerhalb des Organismus, das von Generation zu Generation vererbt wird. Das Gen wird sehr genau nachgebildet, was daraus ersichtlich ist, daß sich die meisten Aminosäuren bei Pflanzen-Ferredoxinen an genau der gleichen Stelle befinden.

Es ist jedoch bekannt, daß zumindest einige Unterschiede bei den Aminosäureketten bestehen. Sie haben ihren Grund in Genmutationen, die zu verschiedenen Zeiten in der Geschichte der Pflanzen aufgetreten sind.

Diese Veränderungen haben jedoch keinen Einfluß auf die Grundstruktur des Ferredoxin-Moleküls. Andernfalls könnte es seine Aufgaben nicht erfüllen, und die Pflanze würde absterben.

Wenn daher zwischen zwei Ferredoxinen hinsichtlich ihrer Aminosäureketten große Ähnlichkeit besteht, so stammen sie von Pflanzen, die einander entwicklungsgeschichtlich sehr nahe stehen. So läßt sich durch Vergleich verschiedener Aminosäureketten mit Hilfe eines Computers eine Entwicklungsgeschichte der Pflanze darstellen.

Die Ferredoxine von Bakterien sind möglicherweise noch älter als Pflanzen-Ferredoxine und reichen ent-

wicklungsgeschichtlich vielleicht sogar bis in die ersten Anfänge von Leben auf der Erde zurück.

Man nimmt an, daß die Erdatmosphäre ursprünglich keinen Sauerstoff enthielt und daß die ersten Organismen auf der Erde anaeroben Fermentbakterien vergleichbar waren. Sie lebten von dem Verbrauch der chemischen Verbindungen, die durch unterschiedliche chemische Prozesse zustande gekommen waren.

Bei fossilen Bakterien, die den heutigen anaeroben Bakterien ähneln, konnte ein Alter von 3,2 Milliarden Jahren ermittelt werden.

Aus heutigen anaeroben Bakterien isolierte Ferredoxine haben kleinere Moleküle als die Pflanzen-Ferredoxine. Die Aminosäureketten mehrerer solcher Ferredoxine sind seit einigen Jahren bekannt. Ihre Molekülstruktur scheint ziemlich eng definiert zu sein, und alle Ketten sind sich sehr ähnlich. Vergleiche zwischen den Ketten lassen darauf schließen, daß nur neun verschiedene Aminosäuren erforderlich sind, um den Aufbau der Ferredoxine zu definieren.

Im vergangenen Jahr wurden Ergebnisse veröffentlicht, mit denen mehrere Aminosäuren in Meteoriten und Mondproben nachgewiesen werden konnten. Sie enthielten die meisten der Aminosäuren, die für den Aufbau der bakteriellen Ferredoxine wichtig sind. Ein wissenschaftlich verbürgtes Beispiel ist der Murchison-Meteorit, der 1969 in Australien niederging und bei dem sechs dieser Aminosäuren nachgewiesen wurden.

Man fand die Aminosäuren in einer Form vor, in der sie nicht durch lebende Organismen hervorgebracht sein konnten. Das legt die Vermutung nahe, daß sie denjenigen Aminosäuren entsprechen, die in den Anfängen der Erdgeschichte vorhanden waren.

Anhand von Versuchen wurde die Frage geklärt, ob Aminosäuren auf nicht-biologischem Wege zustande gekommen sein könnten unter Bedingungen, wie sie am Anfang der Erdgeschichte vermutlich bestanden haben. Das Ergebnis war die Feststellung, daß alle neun der für diese bakteriellen Ferredoxine wesentlichen Aminosäuren auf synthetischem Wege hergestellt werden können.

Alle Aminosäuren der heute bekannten Proteine sind natürlich biologischen Ursprungs, aber es ist anzunehmen, daß die ersten Lebewesen auf der Erde jede verfügbare äußere «Bezugsquelle» für Aminosäuren für den Aufbau ihrer Proteine nutzten.

Entwicklungsphasen, an denen Ferredoxine wahrscheinlich beteiligt sind:

Algen und höhere Pflanzen
Photosynthetische Purpurbakterien
Photosynthetische grüne Bakterien
Fermentbakterien

* Dr. R. Cammack, Dr. D. O. Hall und Dr. K. K. Rao, Botany Department, School of Biological Sciences, King's College, London

J. P. MERALDI, R. SCHWYZER, A. TUN-KYI et K. WÜTHRICH (Institut für Molekularbiologie und Biophysik, ETH Zürich), *Etudes conformationnelles de quelques pentapeptides cycliques*

L'étude des propriétés du peptide bicyclique S,S'-bis-cyclo-glycyl-L-hemicystyl-glycyl-glycyl-L-propyl, récemment synthétisé dans notre institut¹, nous a conduit à examiner, par la résonance magnétique nucléaire (RMN), la conformation des pentapeptides cycliques pris séparément. Nous avons procédé à la substitution de certains acides aminés et également examiné ces pentapeptides cycliques analogues.

Les résultats expérimentaux, déduits de l'analyse des spectres RMN à 220 MHz et à 100 MHz dans le DMSO, sur le pentapeptide cyclique c-[Gly(1)-L-Ala(2)-Gly(3)-Gly(4)-L-Pro(5)], ont déjà fait l'objet d'une précédente publication². Nous rappelons donc brièvement que le point central de ces résultats est l'observation à température ambiante, de l'existence de deux conformations en équilibre. L'isomérisie *cis-trans* de la liaison peptidique entre la glycine (4) et la proline (5) constitue l'origine de ces deux conformères, qui se trouvent dans un rapport de population de deux à un, pour une température d'environ 22°C. La conformation majeure correspond à la forme *trans*. La barrière de potentiel d'une liaison peptidique, environ 20 Kcal/Mol, qui sépare la forme *trans* de la forme *cis*, détermine des temps de vie des deux conformères suffisamment longs pour permettre une observation directe par la spectroscopie RMN.

Pour affiner la description des conformations données précédemment², nous avons procédé, à l'aide de l'ordinateur, à la minimisation de l'énergie totale de la conformation moléculaire en fonction des angles de rotation φ , ψ et ω . Ce calcul suit une procédure largement décrite dans la littérature³. Des résultats intermédiaires sur la conformation majeure montrent que nous devons renoncer à la planarité des liaisons peptidiques; l'angle ω peut prendre des valeurs allant jusqu'à 20°. Cette constatation trouve sa confirmation dans d'autres travaux théoriques⁴.

Nous avons vu que l'isomérisie *cis-trans* de la liaison peptidique détermine l'existence de deux conformations. Il nous a paru intéressant de chercher à modifier la constante d'équilibre et d'en expliquer les causes. Sur le plan expérimental nous avons constaté, que dans le DMSO, une augmentation de la température dépeuplait la conformation mineure (*cis*) au profit de la conformation majeure. La même substance dissoute dans des solvants différents présente des populations différentes. Dans le CDCl₃ avec un pentapeptide analogue c-[Gly-L-Cys(DPM)-Sar-Sar-D-Pro-] nous avons obtenu la disparition de la conformation *cis* et ceci même à une température de -50°C. La constante d'équilibre déterminant les populations des conformères dépend de l'énergie de GIBBS $G = U + PV - TS$. Dans cette expression le terme d'énergie interne U peut être remplacé par une somme $U = U_0 + U_1$. U_0 serait l'énergie propre de la molécule, alors que U_1 décrit les interactions avec le solvant. U_1 joue le rôle d'élément stabilisateur et dépend directement du nombre de protons amides pouvant former un pont hydrogène avec le solvant. Ce nombre est supérieur dans la conformation *cis*.

La variation de la différence $\Delta U_1 = |U_1(\text{cis}) - U_1(\text{trans})|$ en fonction de la température et de la polarité du solvant, détermine en première approximation la variation de la constante d'équilibre. En tirant cette conclusion nous admettons que le terme d'entropie ne joue pas un rôle déterminant, car il n'y a

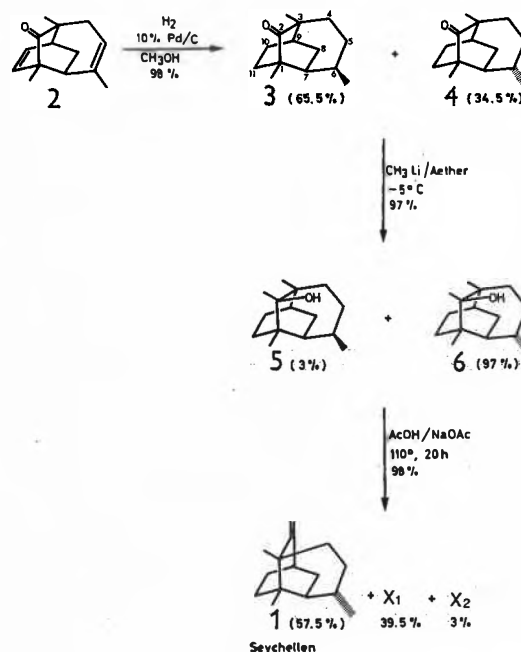
guère de possibilités de former plusieurs conformations iso-énergétiques, comme se serait le cas, par exemple, dans une conformation «random coil» d'un peptide linéaire. Autoréfé-

B. KAMBER (Ciba-Geigy AG, Basel), *Die gezielte Synthese von asymmetrischen Cystinpeptiden* (kein Manuskript eingegangen).

H. C. BEYERMAN (Technische Hogeschool, Delft), *Nebenreaktionen bei der Festkörper-Synthese von Peptiden* (kein Manuskript eingegangen).

G. FRÄTER (Hoffmann-La Roche & Co. AG, c/o Socar AG, Dübendorf), *Stereoselektive Synthese von (±)-Seychellen*

Für den trizyklischen Sesquiterpenkohlenwasserstoff Seychellen 1¹ wurden bisher drei Synthesen beschrieben^{2,3,4}. In der hier dargestellten Synthese gelangt man aus 2,6-Dimethylphenol in vier Stufen zu 1. Katalytische Hydrierung von 1,3,6-Trimethyl-tricyclo[5,4,0,0^{3,9}]-undeca-5,10-dien-2-on (2)⁵ führt zum epimeren Gemisch 3 und 4. Kontrollierte Umsetzung dieses Gemisches mit Methylolithium ergibt durch eine doppelt stereospezifische Reaktion neben nicht umgesetzten Keton 3,



den 97 prozentig reinen Alkohol 6. Das Keton-Alkohol-Gemisch wurde direkt der Carboniumionenumlagerung unterworfen, wobei aus 6 quantitativ ein Kohlenwasserstoffgemisch, bestehend aus 57,5% Seychellen (1) und 42,5% zweier nicht identifizierter Produkte, resultiert. Die Ausbeute an Seychellen, bezogen auf 2, ist 18%.

Diese Arbeit wird demnächst in *Helv. Chim. Acta* publiziert.

Autoreferat

¹ R. SCHWYZER, A. TUN-KYI, M. CAVIEZEL et P. MOSER, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 15.

² J.-P. MERALDI, R. SCHWYZER, A. TUN-KYI et K. WÜTHRICH, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 1963.

³ P. J. FLORY, *Statistical mechanics of chain molecules*, Interscience Publishers, 1969.

⁴ C. RAMAKRISHNAN et K. P. SARATHY, *Int. J. Protein Res.* 1 (1969) 63.

¹ a) G. WOLFF und G. OURISSON, *Tetrahedron Letters* 1968, 3849. b) *Tetrahedron* 25 (1969) 4903.

² a) E. PIERS, R. W. BRITTON und W. DE WAAL, *Chem. Commun.* 1969, 1069. b) E. PIERS, W. DE WAAL und R. W. BRITTON, *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1971) 5113.

³ K. J. SCHMALZL und R. N. MIRRINGTON, *Tetrahedron Letters* 1970, 3219.

⁴ N. FUKAMIYA, M. KATO und A. YOSHIKOSHI, *Chem. Commun.* 1971, 1120.

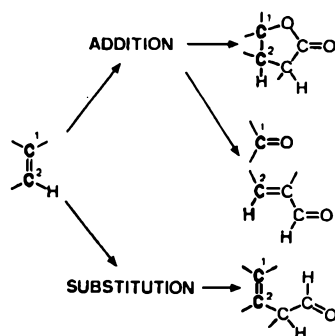
⁵ H. GREUTER, G. FRÄTER und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 526.

S. SHATZMILLER, M. PETRZILKA jr., A. RÜTTIMANN und A. ESCHENMOSER (Organisch-Chemisches Laboratorium der ETH Zürich), *Neues zur Chemie der α -Chlor-nitrone*

In einer Reihe von vorläufigen Mitteilungen¹ ist kürzlich auf α -Chlor-nitrone als Reagentien der präparativen organischen Chemie hingewiesen worden. Die aus α -Chlor-aldonitronen durch Umsetzung mit AgBF_4 in 1,2-Dichloräthan sich bildenden N-Alkyl-N-alkenyl-nitrosonium-ionen reagieren *in situ* mit isolierten Olefindoppelbindungen zu 1,4-Cycloadditionsprodukten, welche zu mannigfachen Umwandlungen fähig sind.

Es wurde nun festgestellt, daß in ionisierenden Lösungsmitteln, wie z.B. Nitromethan oder Schwefeldioxid, 1,1-dialkyl- und 1,1,2-trialkyl-substituierte Olefindoppelbindungen mit α -Chlor-aldonitronen unter Einfluß von AgBF_4 zur Hauptsache unter Substitution reagieren. Reaktionsprodukte sind dabei entsprechende β,γ -ungesättigte Nitrone mit unverschobener Lage der ursprünglichen Kohlenstoffdoppelbindung. Damit ist ein neuer Weg zur Umwandlung von Olefinen in β,γ -ungesättigte Aldehyde gegeben. Schema 1 resumiert die bisher aufgedeckten präparativen Verwendungsmöglichkeiten der Ag^+ -induzierten Umsetzung von α -Chlor-aldonitronen mit Olefinen.

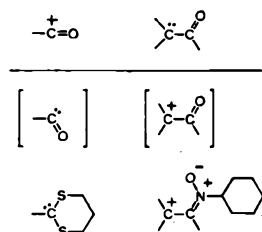
Schema 1



An bislang zwei Modellbeispielen ist des weiteren nachgewiesen worden, daß α -Chlor-nitrone sich ausgezeichnet zu elektrophilen Substitutionsreaktionen an Benzolderivaten eignen. 1,4-Dimethoxy- und 1,4-Dimethyl-benzol reagieren mit N-Cyclohexyl- α -chlor-propionaldonitron und AgBF_4 in Schwefeldioxid bei -20° innert 3 Std. praktisch quantitativ zu den Nitrone des α -(2,5-Dimethoxy)- bzw. α -(2,5-Dimethyl)-phenyl-propionaldehyds. Das mit diesen Beispielen sich andeutende Verhalten von α -Chlor-nitronen gegenüber nukleophil reaktiven, aromatischen Systemen weist auf neue Darstellungswege für eine große Zahl von Carbonylverbindungen hin, deren Bereitung mit üblichen Methoden sonst mehrere Reaktionsstufen erfordern würde.

Acyl-kationen und Acyl-carbanionen (Enolat-anionen) sind wohlbekannte Vehikel der präparativen organischen Chemie. Hingegen vermißt man bekanntlich präparative Methoden,

Schema 2



¹ U.M. KEMPE, T.K. DAS GUPTA, K. BLATT, P. GYGAX, D. FELIX und A. ESCHENMOSER, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 2187; T.K. DAS GUPTA, D. FELIX, U.M. KEMPE und A. ESCHENMOSER, *ibid.* 55 (1972) 2198; P. GYGAX, T.K. DAS GUPTA und A. ESCHENMOSER, *ibid.* 55 (1972) 2205.

denen in entsprechender Weise Acyl-anionen und Acyl-carboniumionen als reaktive Zwischenprodukte zugrunde liegen würden (vgl. Schema 2). Es scheint, daß über die aus α -Chlor-nitronen zugänglichen N-Alkyl-N-alkenyl-nitrosonium-ionen jene präparativen Ziele erreichbar sind, welche man infolge der Schwerzugänglichkeit der Acyl-carbonium-ionen nicht realisieren kann. Die Situation erinnert an die Corey-Seebach'sche² Methode der Umgehung der ebenfalls nicht direkt zugänglichen Acyl-anionen über die entsprechenden 1,3-Dithian-Derivate.

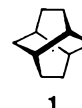
Die in diesem Vortrag erwähnten Ergebnisse werden in *Helv. Chim. Acta* publiziert werden.

Autoreferat

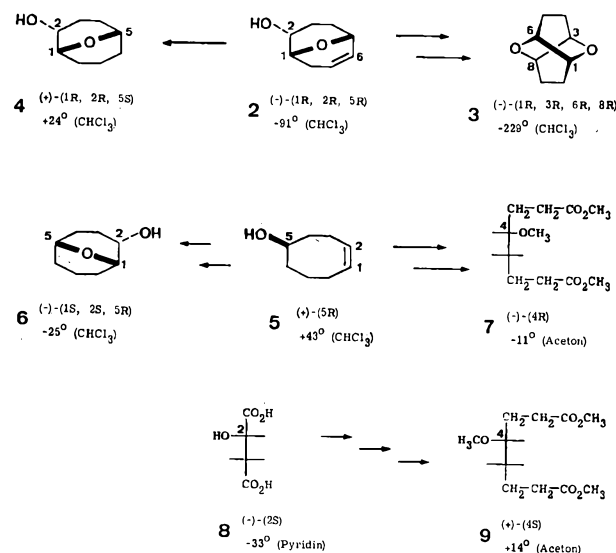
² E.J. COREY und D. SEEBACH, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 4097; D. SEEBACH, *Synthesis* 1 (1969) 17.

P. ACKERMANN, H. TOBLER und C. GANTER (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), *Synthese und Bestimmung der absoluten Konfiguration von (-)-(1R, 3R, 6R, 8R)-2,7-Dioxa-twistan*¹

Auf Grund von chemischen Verknüpfungen konnte TICHÝ² für (+)-Twistan die in Formel 1 abgebildete (1R, 3R, 6R, 8R)-Chiralität (linksschraubige Helizität, M-Konfiguration³) ableiten. Die von verschiedenen Arbeitsgruppen in Äthanol gemessenen Werte der optischen Drehung betragen $[\alpha]_D^{25} = +414^\circ$ ⁴ bzw. $[\alpha]_D^{25} = +434^\circ$ ⁵.



In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir eine Synthese und die Bestimmung der absoluten Konfiguration von (-)-(1R, 3R, 6R, 8R)-2,7-Dioxa-twistan (3). 3 gehört zur gleichen Symmetriegruppe D_2 (dissymmetrisch) wie das carbozyklische Twistan [(+)-1]. Es war daher von Interesse, den Einfluß der



¹ Diheterotricyclodecane XIII; zu Teil XII vgl. C. GANTER, *Chimia* 27 (1972) Heft 1.

² M. TICHÝ, *Tetrahedron Letters* 1972, 2001.

³ R.S. CAHN, C.K. INGOLD und V. PRELOG, *Angew. Chem.* 78 (1966) 413.

⁴ K. ADACHI, K. NAEMURA und M. NAKAZAKI, *Tetrahedron Letters* 1968, 5467.

⁵ M. TICHÝ und J. SICHER, *Tetrahedron Letters* 1969, 4609.

beiden Brückensauerstoffatome O(2) und O(7) auf die optische Drehung zu untersuchen.

Als Ausgangsmaterial für die dreistufige Synthese von (–)-2,7-Dioxa-twistan (3) verwendete man (–)-endo-2-Hydroxy-9-oxabicyclo[3.3.1]non-6-en (2)⁶. Die Bestimmung der Chiralität von (–)-2,7-Dioxa-twistan (3) erfolgte durch chemische Verknüpfung von (–)-3 mit (–)-(2S)-Äpfelsäure (8). Als Relaisverbindungen dienten endo-2-Hydroxy-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan [(+)-4, (–)-6], 5-Hydroxy-cyclooct-1-en [(+)-5] und 4-Methoxy-korksäuredimethylester [(–)-7, (+)-9].

Carbozyklisches Twistan und 2,7-Dioxa-twistan haben somit bei gleichem Vorzeichen der optischen Drehung die gleiche Helizität. Der Drehwert in Äthanol des 2,7-Dioxa-twistans [(–)-3: $[\alpha]_D = -217 \pm 6,5^\circ$] beträgt hingegen nur etwa die Hälfte desjenigen von carbozyklischem Twistan [(+)-1: $[\alpha]_D = +434^\circ$].

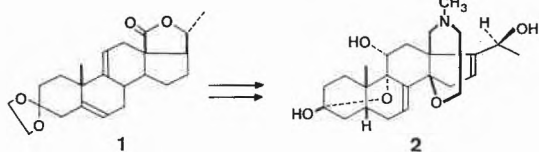
Eine ausführliche Beschreibung der Versuche wird in *Helv. Chim. Acta* erfolgen.

Autoreferat

⁶ Vgl. die entsprechende Synthese mit racemischen Verbindungen: K. WICKER, P. ACKERMANN und C. GANTER, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972), im Druck.

R. IMHOF, Frl. E. GÖSSINGER, W. GRAF, H. BERNER, Frau L. BERNER-FENZ und H. WEHRLI (Laboratorium für organische Chemie der ETH Zürich), *Die Partialsynthese des Batrachotoxinins A (Planung und Verwirklichung)*

Es wurde über die Planung und Durchführung der ersten und bisher einzigen Partialsynthese des Steroidalkaloids Batrachotoxinin A (2)¹ berichtet²⁻⁴. Die besprochene Synthese umfaßt, ausgehend vom bekannten 18,20-Lacton 1⁵, eine 36stufige Reaktionsfolge, wobei 2 in einer Gesamtausbeute von 0,12% erhalten wurde (mittlere Ausbeute pro Stufe etwa 78%).



¹ Vgl. T. TOKUYAMA, J. DALY und B. WITKOP, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 3931.

² Vgl. dazu insbesondere das umfangreichere Autoreferat eines Vortrages, gehalten anlässlich des Symposiums zum 85. Geburtstag von Herrn Prof. Dr. L. RUZICKA: H. WEHRLI, *Chimia* 27 (1973) Heft 1.

³ Vgl. auch die vorläufige Mitteilung: R. IMHOF, E. GÖSSINGER, W. GRAF, H. BERNER, L. BERNER-FENZ und H. WEHRLI, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 1151 sowie die dort zitierten früheren Arbeiten.

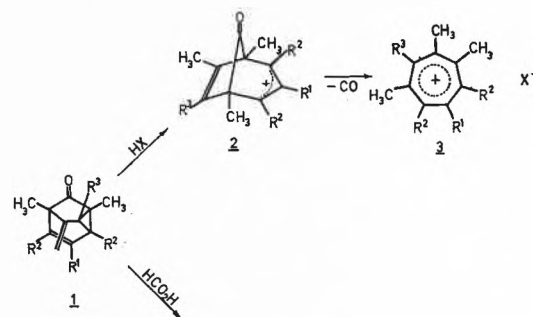
⁴ Für eine ausführliche Beschreibung vgl. R. IMHOF, E. GÖSSINGER, W. GRAF, L. BERNER-FENZ, H. BERNER, R. SCHAUFELBERGER und H. WEHRLI, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.

⁵ CH. MEYSTRE, K. HEUSLER, J. KALVODA, P. WIELAND, G. ANNER und A. WETTSTEIN, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 1317.

Autoreferat

J. PETER-KATALINIĆ und J. ZSINDELY (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), Säurekatalysierte Umlagerungen von 6-Methylen-tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en-8-onen

1,5-Disubstituierte 6-Methylen-tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en-8-one (1) werden durch Säuren umgewandelt. Mit Trifluoressigsäure, Fluorsulfonsäure oder deren Gemischen (HX) liefert z. B. 1,5-Dimethyl-6-methylen-tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en-8-on (1a) in 70% Ausbeute das entsprechende 1,2,4-Trimethylpropyliumsalz 3a. Zwischenprodukt in dieser Umwandlung ist das durch Protonierung der Exomethylengruppe und Öffnung des Dreiringes gebildete bityklische Carboniumion 2a, das in



Substituierte Phenylessigsäuren

- a: $R^1 = R^2 = R^3 = H$
- b: $R^1 = CH_3, R^2 = R^3 = H$
- c: $R^1 = R^2 = H, R^3 = CH_3$
- d: $R^1 = R^3 = H, R^2 = CH_3$
- e: $R^1 = R^2 = R^3 = CH_3$

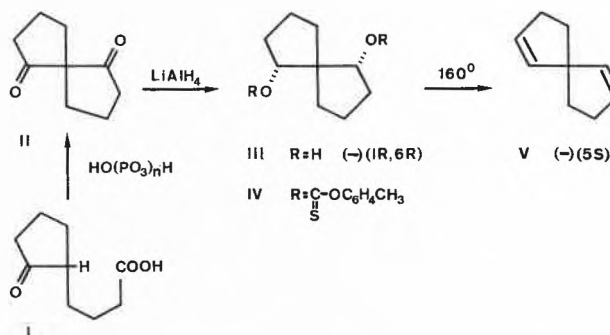
einer linearen cheletropen Reaktion sehr rasch Kohlenmonoxid unter Bildung von 3a verliert. Auf dieselbe Weise erhält man aus den Trizyklen 1b bis 1e die Propyliumsalze 3b bis 3e.

Einen anderen Verlauf nimmt die durch Säuren promovierte Umlagerung der Trizyklen, wenn anstelle der starken Säuren HX Ameisensäure verwendet wird. Unter diesen Bedingungen liefert 1a in 95% Ausbeute ein Gemisch von 2,4,5-, 2,4,6- und 2,3,5-Trimethylphenylessigsäure im Verhältnis von 90:6:4. 1b gibt 2,3,5,6-Tetramethyl-, 1c 2,3,4,5-Tetramethyl- und 1d Pentamethylphenylessigsäure in Ausbeuten von 25 bis 50%. Mögliche Mechanismen dieser Umwandlungen wurden diskutiert.

Autoreferat

W. MÜLLER und H. GERLACH (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), *Synthese der enantiomeren 1,6-Spiro[4.4]nonadiene*

Zwei neue ergiebige Synthesen von Spiro[4.4]nonan-1,6-dion (II) werden beschrieben: Umlagerung von 1,6-Epoxycyclo[4.3.0]nonan-2-on mit BF_3 und säurekatalysierte, intramolekulare Claisen-Kondensation von 4-(2-Oxocyclopentyl)-buttersäure (I). Spiro[4.4]nonan-1,6-dion wird zu *trans,trans*-Spiro[4.4]nonan-1,6-diol (III) reduziert und dieses über die diastereomeren Ester mit (–)-Camphansäure in die Enantiomeren getrennt. (+)-(5S)-1,6-Spiro[4.4]nonadien (V) entsteht durch Pyrolyse des Bis-4-methylphenyl-thionocarbonats von (1R, 6R)-*trans,trans*-Spiro[4.4]nonan-1,6-diol (IV). Es wurde an weiteren Beispielen gezeigt, daß durch diese Eliminationsmethode sterisch gehinderte Alkohole ohne Gerüstumlagerungen in die entsprechenden Olefine übergeführt werden können.

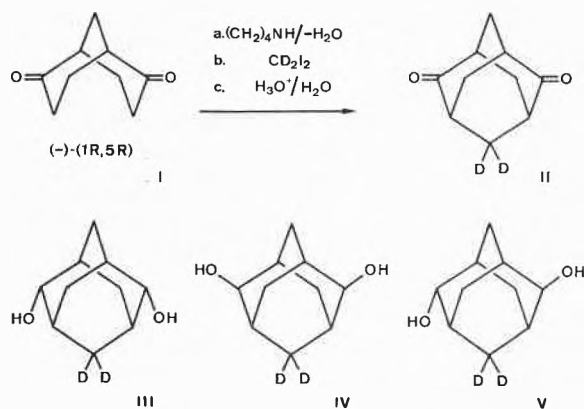


Ausführliche Publikationen erscheinen demnächst in *Helv. Chim. Acta* und *Chem. Commun.*

Autoreferat

H. GERLACH (Laboratorium für organische Chemie der ETH Zürich), *Synthese und absolute Konfiguration der enantiomeren 2,6-Adamantandiole*

Alkyliert man das Bisenamin von (–)-(1R, 5R)-2,6-Bicyclo[3.3.1]nonandion (I) mit CD_2I_2 , so bildet sich ein Enantiomeres (II) des 4- $^2\text{H}_2$ -2,6-Adamantandions. Beim Reduzieren entstehen aus II drei diastereomere 4- $^2\text{H}_2$ -2,6-Adamantandiole III, IV und V in Form eines Enantiomeren. Man kann III, IV und V durch ihre NMR-Spektren identifizieren. III und IV geben mit (–)-Camphansäure den in Benzol schwerer löslichen Ester; V gibt mit (+)-Camphansäure den schwerer löslichen Ester. Da auch linksdrehendes 2,6-Adamantandiol wie III und IV mit (–)-Camphansäure den schwerer löslichen Ester liefert, muß in allen drei Verbindungen der Anordnungssinn der zwei Hydroxylgruppen der gleiche sein. Eine analoge Schlußfolgerung kann man für V und rechtsdrehendes 2,6-Adamantandiol ziehen. Durch diese Überlegung sind die enantiomeren 2,6-Adamantandiole mit (1R, 5R)-2,6-Bicyclo[3.3.1]nonandion verknüpft worden. Mißt man den so bestimmten Chiralitätssinn des (–)-2,6-Adamantandiole im CIP-System, so findet man den Wert 2S, 6S.



Eine ausführliche Publikation dieser Arbeit erscheint in *Helv. Chim. Acta*.

Autoreferat

E. GRELL, F. EGGERS und TH. FUNCK (Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie, Göttingen), *Konformationsanalyse und Kinetik der Konformationsänderungen von membranaktiven Antibiotika* (als Kurze Mitteilung auf Seite 632 veröffentlicht).

TH. FUNCK, F. EGGERS und E. GRELL (Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie, Göttingen), *Kinetik und Mechanismus der selektiven Bindung von Ionen durch Cyclopeptid-Antibiotika* (als Kurze Mitteilung auf Seite 637 veröffentlicht).

U. P. FRINGELI (ETH Zürich), *Strukturuntersuchungen an künstlichen Lipid-Membranen mit Hilfe der IR-Spektroskopie* (kein Manuskript eingegangen).

VERENA M. KRIWACZEK, and MAX ROTTENBERG (GRD, Laboratorium Wimmis) and JEAN-LUC FAUCHÈRE (ETH Zürich), *Interactions of polyfluorinated effectors with proteolytic enzymes*

A few typical results will be presented to demonstrate that replacement of hydrogen by fluorine in substrate or inhibitor molecules often results in dramatic changes of interactions with the proteolytic enzymes trypsin and chymotrypsin affecting both thermodynamic and kinetic parameters.

We have also measured the distribution coefficients between water and benzene of the fluorinated vs. the unsubstituted effector molecules, and found very large differences. An attempt is therefore made to interpret the results in terms of partitioning between the bulk water phase and the hydrophobic regions in the active centers of the enzymes.

Autoreferat

Studienbücher CHEMIE

Eine neue Reihe

Sie bringt Themen, die ein tieferes Eindringen in Einzelprobleme, Forschungswege und Denkmethode der modernen Chemie ermöglichen. Sie wendet sich vornehmlich an Studierende der Anfangssemester für die Bereiche Chemie, Biologie, Physik, Human- und Veterinärmedizin. Für interessierte Schüler der Oberstufe von Gymnasien kann sie als Ergänzung zum Unterricht dienen.

Ab sofort durch jede Buchhandlung erhältlich:

Atommodelle – Periodensystem – Chemische Bindung

von H. R. Christen. 140 Seiten, 73 Abbildungen, 21 Tabellen. Broschiert Fr. 8.50

In Vorbereitung:

Thermodynamik – Chemisches Gleichgewicht – Kinetik

Säure-/Base-Gleichgewichte – Redoxreaktionen

Organische Reaktionen

Strukturbestimmung organischer Verbindungen

Hochmolekulare Stoffe

Ökonomische Grundlagen chemischer Prozesse

**Verlag Sauerländer, Aarau
Diesterweg · Salle, Frankfurt am Main**

Praxis Technik Industrie

Das älteste photographische Verfahren stammt vom Franzosen Louis Daguerre (1787–1851). Um 1838 standen erstmals silberplattierte Kupferplatten zur Verfügung, die durch Einwirkung von Joddämpfen ein lichtempfindliches Silberhalogenid erhielten. Die belichtete Platte wurde Quecksilberdämpfen ausgesetzt, die sich vornehmlich an den belichteten Stellen kondensierten. Das Herauslösen des nicht in Reaktion getretenen Silberjodids wurde wie heute in die lösliche Komplexform mit Thiosulfat übergeführt. Eine weitere Reproduktion des Bildes war nicht möglich. Die bedeutenden Fortschritte der

Photographie

seit diesen Anfängen dürften durch die Arbeiten in unserem vorliegenden Heft bestätigt werden. Die Empirie und verschiedene Theorien sind heute weitgehend durch genaue Erkenntnisse ersetzt, wie es die Arbeit über das latente Bild aufzeigt (Seite 611). Die Ausführungen über Farbphotographie und den Einsatz photographischer Verfahren in der Reproduktionstechnik sind zwei treffende Beispiele für subtile Verfahren der Bildwiedergabe, die in sehr viele Belange unseres Lebens, der Wissenschaft und der Technik eingreifen.



Farbphotographie

F. Trautweiler *

Farbphotographische Verfahren

Die farbphotographischen Filme und Papiere, die sich gegenwärtig auf dem Markt befinden, gehören zu einem der folgenden drei Verfahren:

- chromogenes Verfahren,
- Silberfarbbleich-Verfahren,
- Diffusionstransfer-Verfahren.

Diese Verfahren beruhen auf der Photographie mit Silbersalzen. Die lichtempfindlichen Elemente sind kleine Silberhalogenid-Kristalle mit einer Kantenlänge von 0,3 bis 1,0 μ , die in Gelatine eingebettet und auf einem Träger – Papier oder Film – ausgebreitet sind. Solche Silberhalogenidschichten müssen nach der Belichtung mit einer wässrigen Lösung eines chemischen Reduktionsmittels behandelt (*entwickelt*) werden, wobei die ursprünglich belichteten Kristalle dank der gebildeten *latenten Bildkeime* zu Silber reduziert werden, während die unbelichteten Kristalle während der beschränkten Einwirkungszeit des Entwicklers unverändert bleiben, da ihnen die katalytisch wirksamen Bildkeime fehlen.

Neben der Photographie auf der Basis von Silbersalzen gewinnt die Elektrophotographie zunehmend an Bedeutung. Die elektrophotographischen Verfahren arbeiten ohne wä-

serige Lösungen, und es läuft im Entwicklungsschritt keine chemische Reaktion ab. Mit Hilfe eines Photoleiters werden bildmäßig modulierte, elektrische Felder erzeugt, in denen sich kleine *Toner*-Teilchen nach den Gesetzen der elektrostatischen Anziehung bewegen und sich zu einem Bild formieren. Zur Zeit werden die elektrophotographischen Verfahren fast ausschließlich für einfarbige Bürokopien eingesetzt. Da zudem, wie erwähnt, keine chemische Reaktion bei der Entstehung des Bildes abläuft, sollen die elektrophotographischen Verfahren im Zusammenhang dieses Artikels nicht weiter beschrieben werden.

Die Farbe entsteht bei allen modernen Farbverfahren aus einer subtraktiven Mischung der drei Farbstoffe Gelb, Magenta und Cyan. Aus dem weißen Licht, in dem ein Bild betrachtet wird, absorbiert jeder dieser Farbstoffe nur ein Drittel des Spektrums: Gelb absorbiert blaues Licht, Magenta absorbiert grünes Licht, und Cyan absorbiert rotes Licht. Die drei Farbstoffe können entweder in drei übereinanderliegenden Schichten angeordnet sein, durch die das Licht der Reihe nach hindurchtreten muß, oder sie sind – beim Diffusionstransfer-Verfahren – in einer einzigen Schicht nach stattgefundener Diffusion vereinigt.

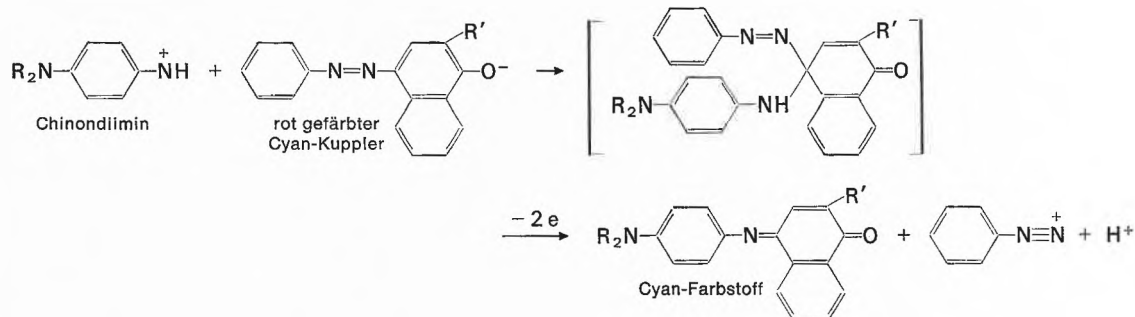
Chromogenes Verfahren

Auf dem chromogenen Verfahren beruht die Mehrzahl der heute gebräuchlichen farbphotographischen Produkte. Das

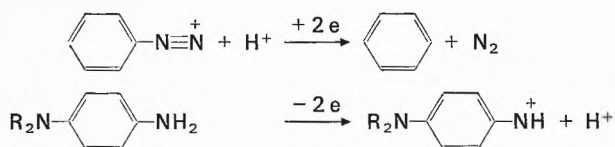
* Dr. F. Trautweiler, Leiter der Entwicklung der CIBA-GEIGY Photochemie AG, CH-1700 Freiburg

roten Lichtes im Verlaufe der Bildherstellung nicht sauber getrennt bleiben. Man bedient sich deshalb einer zusätzlichen Maßnahme, um diese Kanäle getrennt zu halten, nämlich der *Maskierung*. Ein Magenta-Farbstoff sollte idealerweise nur grünes Licht absorbieren, rotes und blaues Licht völlig ungehindert durchlassen. Mit praktischen Magenta-Farbstoffen läßt sich das für das rote Licht erreichen, im blauen Teil des Spektrums ist aber immer eine gewisse *Nebenfarbdichte* vorhanden, mit der Konsequenz, daß sich die Grüninformation zum Teil in die Blauinformation überlagert. Es ergeben sich Farbverschiebungen: zu warme Rot, verschwärzte Blau, ungesättigte Gelb, blaue Grün. Die Maskierung des Farbnegativs behebt diese Effekte, indem ein zum Nebenfarbbild komplementäres, im Falle von Magenta gelbes Bild zur Kompensation überlagert wird. So wie die Nebenfarbdichte des Magenta-Farbstoffes muß auch die Nebenfarbdichte des Cyan-Farbstoffes kompensiert werden mit einem roten komplementären Bild. Gelbe Farbstoffe sind praktisch ideal und brauchen keine Korrektur. Wegen der Maskenbilder hat ein Farbnegativ eine orange Grundfarbe; auch die unbelichteten Stellen sind gefärbt. Dies stört jedoch nicht weiter, da bei der Kopie auf Papier die nötige Filterung des Kopierlichtes vorgenommen werden kann.

Ein maskiertes Farbnegativmaterial verlangt also einen Cyan-Kuppler, der nach der Reaktion mit dem oxydierten Farbentwickler einen reinen Cyan-Farbstoff liefert, vorher aber rot ist. Chemisch läßt sich dies auf folgende Weise lösen^{2,3}:



An der reaktiven Stelle des Kupplers ist über eine Diazo-Brücke ein aromatischer Rest angehängt. Im Verlaufe der Farbkupplung wird die ganze Gruppe vom oxydierten Farbentwickler verdrängt. Das abgespaltene Diazonium-Ion ist oxydierend. Bei seinem Zerfall kann aus einem *p*-Phenylendiamin ein Chinondiimin entstehen.



Total müssen also pro Farbstoffmolekül nur zwei Silberionen zu Silber reduziert werden. Man nennt diese Kuppler deshalb auch *Zweiäquivalentkuppler* und die Kupplungsreaktion nennt man *Eliminationskupplung*.

Farbdiapositive

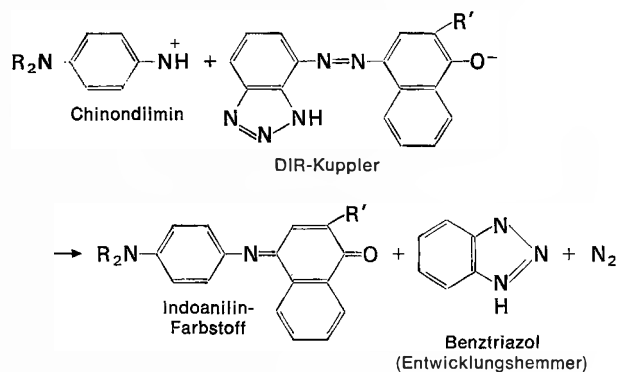
Farbdiapositive entstehen durch *Umkehrentwicklung* eines Materials, das im wesentlichen gleich aufgebaut ist wie ein Farbnegativ. In einem Erstentwickler wird das Bild in allen drei Schichten schwarz/weiß entwickelt. Das übriggebliebene Silberhalogenid wird anschließend in einem Farbentwickler zu Silber reduziert, wobei gleichzeitig in

den drei Schichten die oben beschriebenen Farbstoffe entstehen. Das metallische Silber muß dann entfernt werden, wonach ein positives Farbstoffbild zurückbleibt.

Es werden chemisch ähnliche Kuppler eingesetzt wie für die Farbnegative; die entstehenden Farbstoffe müssen jedoch einen etwas anderen Farbton haben, da sie ja dazu bestimmt sind, von Auge betrachtet zu werden, also für den Betrachter eine möglichst korrekte Farbwiedergabe zu ergeben, während bei den Farbstoffen der Farbnegative eine möglichst gute Trennung der drei Farbkanäle bei der Kopie auf Papier angestrebt wird.

Das Problem der Vermischung der Information zwischen den drei Farbkanälen ergibt sich auch beim Farbumkehrfilm. Der Effekt ist hier etwas kleiner, weil kein photographischer Zwischenschritt zwischen dem Original und dem Farbbild liegt. Die bei den Negativen verwendete Methode der Maskierung durch gefärbte Kuppler kann jedoch nicht angewendet werden, da die weißen Stellen des Originals auch im Bild weiß werden müssen. Als Mittel zur Farbkorrektur gibt es den *Zwischenschichteffekt*. Die Stärke des Bildes in einer Schicht wird durch das Bild in einer Nachbarschicht reduziert. Zum Beispiel soll überall dort, wo in der grünempfindlichen Schicht ein Magenta-Bild entsteht, in der blauempfindlichen Schicht weniger Gelb entstehen als an Stellen, wo kein Magenta gebildet wird. Der Zwischenschichteffekt entsteht, wenn Jod- oder Brom-Ionen, die bei der Entwicklung der einen Schicht entstehen, in die Nachbarschicht diffundieren und dort die Entwicklungsgeschwindigkeiten herabsetzen.

Eine weitere Möglichkeit für Zwischenschichteffekt ergibt sich in der Farbentwicklung durch Einsatz von DIR-Kupplern⁴ (Development Inhibitor Releasing). Eine entwicklungshemmende Verbindung ist über eine Diazogruppe oder auch direkt an der reaktiven Stelle des Kupplers angehängt und wird bei der Bildung des Farbstoffes eliminiert.



Die entwicklungshemmende Substanz kann dann in die Nachbarschicht diffundieren und hemmt dort die Entwicklungsgeschwindigkeit der Farbentwicklung, reduziert also die Menge des gebildeten Farbstoffes.

Neben dem Effekt von einer Schicht in die andere hat die entwicklungshemmende Substanz auch einen Einfluß in der Schicht, in der sie freigesetzt wird: sie reduziert die Körnigkeit, vor allem an den stark entwickelten Stellen, und führt zu einem Kanteneffekt zwischen stark und schwach belichteten Stellen des Bildes. Dieser Kanteneffekt erhöht die Schärfe des Bildes.

DIR-Kuppler können sowohl für die Diapositivfilme als auch für Negativfilme eingesetzt werden, wo sie ebenfalls eine Verbesserung der Farbwiedergabe und der Schärfe bewirken.

Farbpapiere

Farbpapiere sind einfache chromogene Farbnegativsysteme, die in der Regel auf einem polyäthylenbeschichteten Papier als Unterlage aufgetragen sind. Relativ große Mengen solcher Farbpapiere werden in nur wenigen Labors verarbeitet. Für diese Labors ist die Belastung der Abwässer zu einem wichtigen Problem geworden. Die Entwicklung der letzten Jahre ging deshalb in Richtung umweltfreundlicherer Verarbeitung. Eine entsprechende Verarbeitungsmaschine ist in Abb. 1 dargestellt.

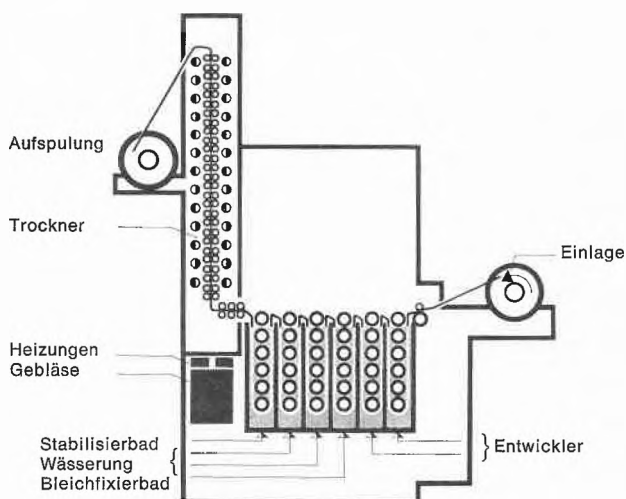
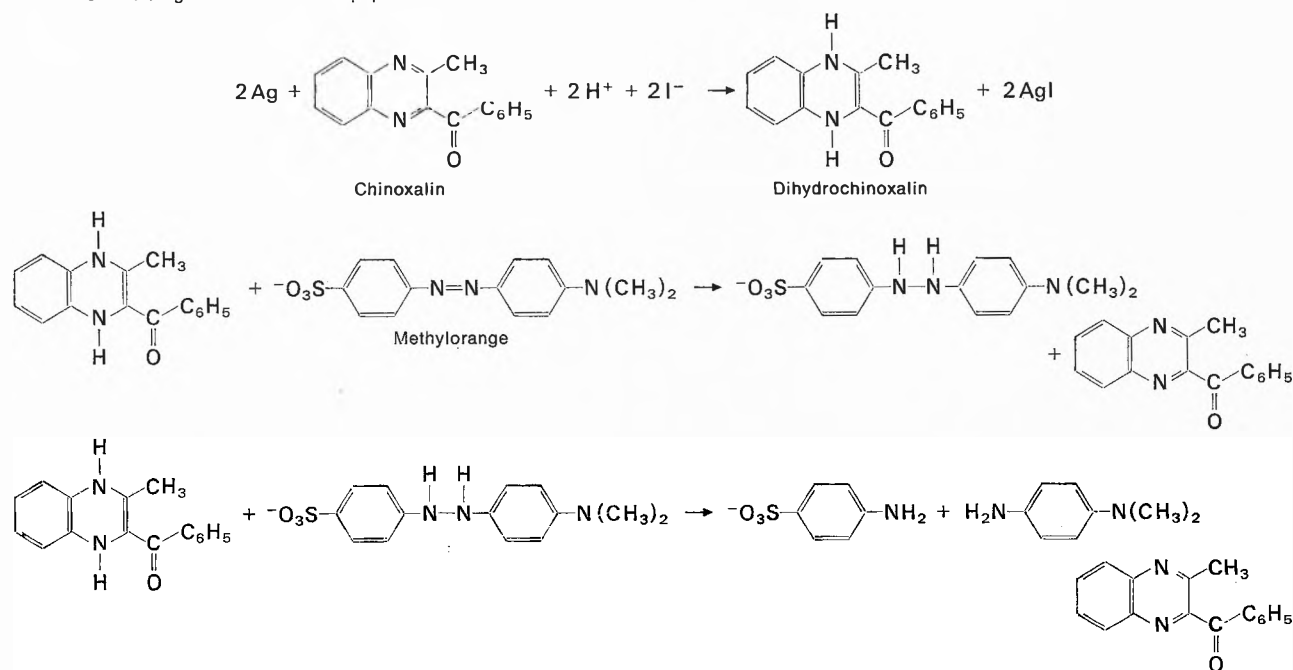


Abb. 1. Verarbeitungsmaschine für Farbpapiere

Das Papier durchläuft zwei Entwicklertanks, einen Bleichfixiertank, zwei Waschtanks im Gegenstrom und einen Stabilisiertank, bevor es getrocknet wird und die Maschine verläßt. Die totale Verweilzeit in den Tanks beträgt bei 31 °C etwa 8 Minuten. Das Bleichfixierbad ist auf der Basis von Fe (III) / EDTA / Thiosulfat aufgebaut. Praktisch sämtliches Silber kann aus einem solchen Bad zurückgewonnen werden. Das silberhaltige Bad wird zu diesem Zweck durch Eisenspäne durchgeleitet. Dabei wird zuerst das dreiwertige Eisen zu zweiwertigem Eisen reduziert, und anschließend wird das Silber als Metall abgeschieden. Die austretende silberfreie Lösung von Fe (II) / EDTA / Thiosulfat wird durch Luft zurückoxidiert und kann wieder als Bleichfixierbad verwendet werden.

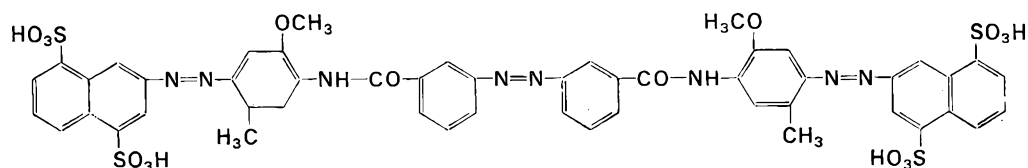
Silberfarbbleich-Verfahren

Neben dem chromogenen Verfahren, bei dem der Farbstoff im Material während der Verarbeitung durch eine chemische Reaktion gebildet wird, kommen auch farbphotographische Verfahren zur Anwendung, bei denen die Farbstoffe schon bei der Herstellung in fertiger Form zugegeben werden. So wird beim Silberfarbbleich-Verfahren in jede der drei lichtempfindlichen Silberhalogenid/Gelatine-Schichten – in der blauempfindlichen Schicht ein gelber, in der grünempfindlichen Schicht ein Magenta- und in der rottempfindlichen Schicht ein Cyan-Azofarbstoff – mitvergeben. Nach der Belichtung wird ein solches Material schwarz/weiß entwickelt, so daß in jeder der drei Schichten ein aus metallischem Silber bestehendes Negativ entsteht. In einem darauffolgenden Bad, dem *Farbbleichbad*, das im Gegensatz zum alkalischen Entwicklerbad stark sauer ist, werden die Azobrücken der Farbstoffe vom metallischen Silber reduktiv gespalten. Damit diese Reaktion ablaufen kann, müssen allerdings noch zwei Bedingungen erfüllt sein: das elektrochemische Reduktionspotential des metallischen Silbers muß durch starke Liganden (z. B. Thioharnstoff, Jodid) genügend verstärkt werden, und die Elektronenübertragung vom festen Silber zu den nicht-diffundierenden Farbstoffmolekülen muß durch eine diffundierende Verbindung mit geeignetem Redoxpotential, dem sogenannten *Bleichkatalysator*, erleichtert werden. Als Bleichkatalysatoren eignen sich Pyrazine, Chinoxaline oder Phenazine. Die Spaltung der Azobrücken erfolgt also folgendermaßen⁵:

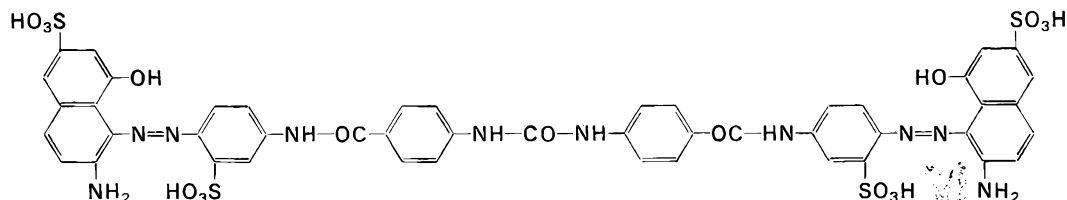


Zur Spaltung einer Azobrücke sind also vier Silberatome nötig. Typische Vertreter für verwendete Azofarbstoffe⁶ sind:

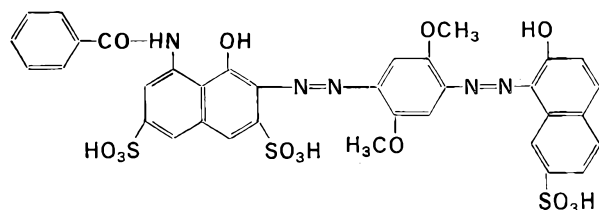
Gelb



Magenta



Cyan



terial. Hinter jeder der drei lichtempfindlichen Schichten ist jedoch in einer zusätzlichen Schicht eine Entwickler-substanz enthalten, die bereits ein Farbstoff ist. Diese Ent-wicklerfarbstoffe bestehen typischerweise aus einer Hydro-chinongruppe, die über eine aliphatische Kette an einen Farbstoff angehängt ist⁸.

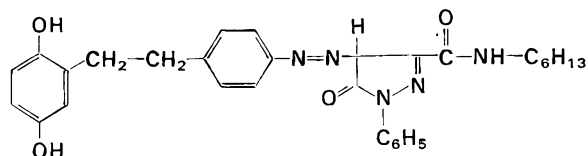
Das Silberfarbbleich-Verfahren hat gegenüber dem chro-mogenen Verfahren den Vorteil, daß die heute zur Verfü-gung stehenden Azofarbstoffe wesentlich lichtechter sind als die chromogenen Azomethin- und Indoanilin-Farbstoffe. Während die chromogenen Verfahren in einer einfachen Verarbeitungssequenz (Farbentwickeln – Bleichfixieren) ein negatives Farbbild ergeben, führt das Silberfarbbleich-Ver-fahren mit der gleich einfachen Verarbeitung (Schwarz/ Weiß-Entwickeln – Silberfarbbleichen) zu einem positiven Farbbild.

Bei den Verfahren, in denen der fertige Farbstoff bereits vor der Belichtung anwesend ist, ergibt sich die Schwierig-keit, daß, wenn dieser Farbstoff zusammen mit den Silber-halogenid-Kristallen in einer Schicht vereinigt ist, die Licht-empfindlichkeit dieser Schicht reduziert wird. In der grün-empfindlichen Schicht z. B. muß nämlich gerade der grün-absorbierende Magenta-Farbstoff enthalten sein. Die ur-sprüngliche, hohe Empfindlichkeit der Silberhalogenid-Kri-stalle kann dann wieder erreicht werden, wenn sie in einer von der Farbstoffschicht separaten, der Lichtquelle zuge-wandten Schicht aufgetragen werden⁷. Dieses Vorgehen kann sowohl beim Silberfarbbleich- als auch beim Diffu-sionstransfer-Verfahren gewählt werden.

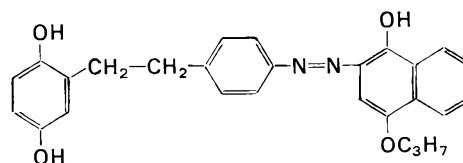
Diffusionstransfer-Verfahren

Schwarz/Weiß-Diffusionstransfer-Verfahren sind schon seit langer Zeit bekannt und wurden für Bürokopien und später auch für Kamera-Aufnahmen verwendet. Seit zehn Jahren hat die Polaroid Corporation jetzt auch ein farbiges Diffu-sionstransfer-Verfahren auf dem Markt. Die Basis bildet wiederum ein dreischichtiges, silberhalogenidhaltiges Ma-

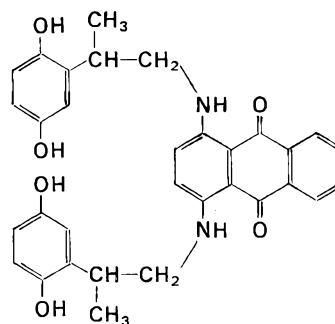
Gelber Entwicklerfarbstoff



Magenta-Entwicklerfarbstoff



Cyan-Entwicklerfarbstoff



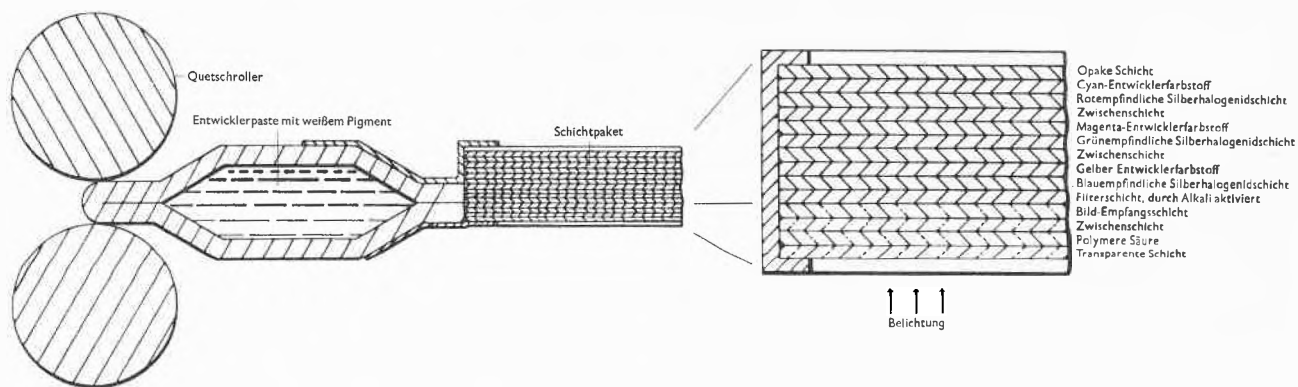


Abb. 2

Nach der Belichtung wird in einem solchen Schichtpaket die Entwicklung durch das Aufbringen einer wässrigen, alkalischen Paste eingeleitet. Die oben erwähnten Entwicklerfarbstoffe sind alkalilöslich und diffundieren in die danebenliegende, lichtempfindliche Schicht hinein, wo sie je nach Belichtung mehr oder weniger Silberhalogenid zu Silber reduzieren. Es entstehen dabei je nach Intensität der Reaktion wasserunlösliche Chinone, die nicht mehr weiter diffundieren können. An denjenigen Bildstellen, an denen die Belichtung schwach war, also an den dunklen Stellen des Bildes, bleibt unverbrauchter Entwicklerfarbstoff übrig, der aus dem Schichtpaket herausdiffundiert und in einer daraufliegenden Empfängerschicht definitiv festgehalten wird. Im ursprünglichen Polacolor-Material war diese Empfängerschicht auf einem separaten Papierträger, welcher nach vollendeter Entwicklung als farbiges Bild abgehoben werden konnte. Beim neuen Diffusionstransfer-Material, das 1972 von der Polaroid Corporation angekündigt worden ist, fällt das Abtrennen eines separaten Bildträgers weg. Entwicklerpaste und Schichtaufbau sind in Abb. 2 dargestellt*.

Die lichtempfindlichen Schichten sowie die jeweils dazugehörigen Farbstoffentwickler befinden sich hinter der eingepreßten Paste, die Empfängerschicht ist zwischen der Paste und der Oberfläche. Die nicht verbrauchten Farbstoffentwickler diffundieren aus dem hinteren Schichtpaket heraus durch die Entwicklerpaste hindurch und werden in der Empfangsschicht festgehalten. Die Entwicklerpaste ist weiß pigmentiert und bildet den weißen Hintergrund für das davor entstehende Farbbild. Dadurch, daß die Entwicklerpaste die durch Alkali aktivierbare, optische Filterschicht lichtundurchlässig gemacht hat, kann die Entwicklung bei Tageslicht geschehen: man kann so das langsame Entstehen des farbigen Bildes beobachten. Die Entwicklerpaste mit den darin enthaltenen Chemikalien bleibt im farbigen Bild enthalten. Um die Haltbarkeit dieses Bildes zu erhöhen, wird das überschüssige Alkali in einer Schicht, in der eine polymere Säure enthalten ist, neutralisiert. Der Aufbau des fertigen Bildes ist in Abb. 4 dargestellt.

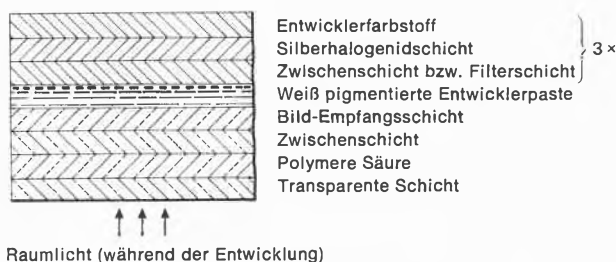


Abb. 3

Nach der Belichtung quetschen die beiden Roller die Entwicklerpaste an einer vorbestimmten Stelle in das Schichtpaket hinein und verteilen sie dort gleichmäßig. Es entsteht die in Abb. 3 dargestellte Situation.



Abb. 4

Literatur

- 1 R. Fischer, DP 253 335 (12. 11. 1912).
- 2 W. T. Hanson, Eastman Kodak Co., USP 2 449 966 (21. 9. 1948).
- 3 P. W. Vittum, G. W. Sawdey, R. A. Herdle und M. K. Scholl, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 1533.
- 4 G. R. Barr, J. R. Thurtle und P. W. Vittum, *Photogr. Sci. Eng.* 13 (1969) 214.
- 5 M. Schellenberg und H. Mollet, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 2431.
- 6 Gelb: CIBA-GEIGY AG, CH 448 739, Magenta: CIBA-GEIGY AG, CH 398 307, Cyan: CIBA-GEIGY AG, CH 398 310.
- 7 CIBA-GEIGY AG, CH 526 134 (31. 7. 1972).
- 8 H. G. Rogers, Polaroid Corporation, USP 2 983 606 (9. 5. 1961).
- 9 E. H. Land, Polaroid Corporation, USP 3 647 437 (7. 3. 1972).

* Zur Zeit ist die Wirkungsweise des neuen Verfahrens von der Polaroid Corporation noch nicht im Detail bekanntgegeben worden. Die hier gemachten Angaben stammen aus einschlägigen Patentveröffentlichungen und stellen nur eine der möglichen Ausführungsformen dar.



Die Lithentwicklung und ihre Bedeutung für die Reproduktionstechnik

Von Hans Zwicky *

Die photographische Entwicklung kennt eine große Zahl verschiedener Spielarten. Eine davon gewann in der Reproduktionstechnik in den letzten zwanzig Jahren mehr und mehr an Bedeutung, weil damit auf einfache Weise Aufgaben gelöst werden können, die früher nur über komplizierte Prozesse lösbar waren. Dieser als Lithentwicklung bezeichnete Vorgang dient zur Herstellung von Strich- und Rasterbildern.

Von den drei hauptsächlich ausgeübten Druckverfahren, Tiefdruck, Buchdruck und Offsetdruck, benötigen die beiden letzteren und der autotypische Tiefdruck die Erzeugung scharf begrenzter Bildelemente. Dies können scharf begrenzte Kanten bei Strichabbildungen oder Buchstaben, z. B. beim heute mehr und mehr aufkommenden Lichtsatz, sein, oder aber eindeutig definierte Rasterpunkte für den Offsetdruck.

Bei der Abbildung einer scharf begrenzten Bildkante auf eine photographische Schicht entsteht wegen der endlichen Schichtdicke und wegen der starken Lichtstreuung in der Schicht eine Lichtverteilung, wie sie in Abb. 1 schematisch dargestellt ist¹. Will man deshalb eine Kante auf einem Film scharf abbilden, so braucht man einen Prozeß, bei welchem die Auswirkungen dieses Streueffektes vermieden werden können. Dies kann geschehen durch Anwendung von Schirmfarbstoffen in der photographischen Schicht oder aber durch einen Entwicklungsprozeß, bei welchem nur schwach belichtete Stellen gar nicht entwickelt werden.

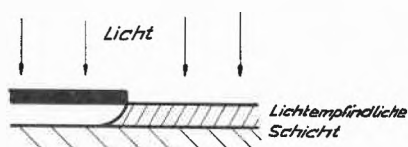


Abb. 1. Lichtverteilung an der Kante einer geschwärzten Fläche beim Belichten einer photographischen Schicht (schematisch)

Ähnlich, aber in noch viel ausgeprägterem Maße, sind die Verhältnisse bei der Rasterphotographie. Hier geht es darum, ein Halbtonbild in Rasterpunkte aufzulösen, wobei die Helligkeitswerte der Vorlage mit der Rasterpunktgröße korrespondieren sollen. Da die quantitativen Beziehungen zwischen Tonwert der Vorlage und Rasterpunktgröße für

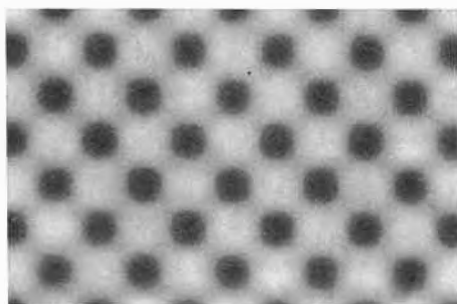


Abb. 2 a. Vergrößerter Kontaktraster

die vorliegenden Betrachtungen nebensächlich sind, soll anhand der Abbildungen 2 und 3 einzig auf die qualitativen Verhältnisse hingewiesen werden².



Abb. 2 b. Dichteverlauf in einem Kontaktraster (eindimensional)



Abb. 3. Vergrößerungen von Rasterpunkten, die mit verschiedenen Lichtmengen hinter dem gleichen Raster erzeugt wurden

Abb. 2 a zeigt die vergrößerte Wiedergabe eines Kontaktrasters, wie sie heute in der graphischen Industrie üblich sind, und Abb. 2 b den entsprechenden Dichteverlauf durch ein Rasterelement³. Beim Aufrastern eines Bildes sollen je nach der Helligkeit der Vorlage mehr oder weniger große Rasterpunkte entstehen, so wie dies in Abb. 3 für drei verschiedene Helligkeiten dargestellt ist.

Der photographische Prozeß, der diese Diskriminierung zu übernehmen hat, muß deshalb in der Lage sein, bis zu einem bestimmten Belichtungswert eine möglichst hohe Schwärzung zu erzeugen und unterhalb dieses Wertes eine voll durchsichtige Schicht zu hinterlassen. Anders ausgedrückt: Wir benötigen eine photographische Schicht, die bei entsprechender Verarbeitung eine möglichst senkrecht verlaufende Schwärzungskurve besitzt (Abb. 4, Kurve 1).

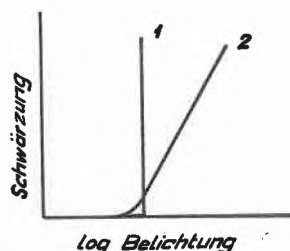


Abb. 4. Verlauf von Schwärzungskurven photographischer Schichten; 1 theoretisch geforderter, 2 tatsächlicher Verlauf (schematisch)

* Dr. Hans Zwicky, Vizedirektor und Forschungsleiter der Typon Aktiengesellschaft für photographische Industrie, 3400 Burgdorf

Alle photographischen Schichten, verarbeitet mit einem konventionellen Entwickler wie Metol/Hydrochinon oder Phenidon/Hydrochinon geben jedoch Schwärzungskurven entsprechend der Kurve 2 in Abb. 4. Auch bei der Verwendung sehr steil arbeitender Filme in Kombination mit kräftigen Entwicklern erhielt man bei der konventionellen Verarbeitung keine genügende Rasterpunktqualität und war gezwungen, über Hilfsprozesse (Überbelichtung und anschließendes Abschwächen mit Kaliumeisen-III-cyanid) sein Ziel zu erreichen. Dieses Ziel bestand darin, neben dem scharf begrenzten und dem zu reproduzierenden Tonwert entsprechenden größenrichtigen Rasterpunkt, in den geschwärzten Teilen eine Dichte von etwa 2,0 zu erreichen.

Aus der Weiterverfolgung eines als Ansteckungsentwicklung bekannten Entwicklungseffektes, der unter bestimmten Bedingungen bei reinen Hydrochinonentwicklern auftritt, wurde schließlich ein Verfahren ausgearbeitet, das dieses Problem löste und der Reproduktionstechnik eine große Arbeitserleichterung brachte ⁴.

Entwickelt man eine geeignete belichtete Silberhalogenidschicht in einem Hydrochinonentwickler mit niedriger Sulfitkonzentration, so stellt man fest, daß je nach den Versuchsbedingungen eine mehr oder weniger lange Zeit verstreicht, bis eine beobachtbare Schwärzung entsteht (Induktionsperiode), und daß dann in kurzer Zeit das entwickelbare Silberhalogenid vollständig reduziert wird (Abb. 5).

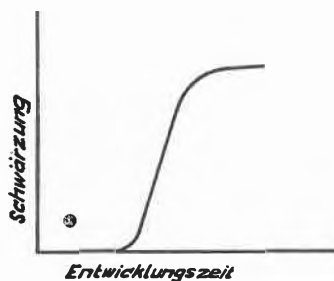


Abb. 5. Zunahme der Schwärzung in einer gleichmäßig belichteten Fläche bei der Lithentwicklung in Abhängigkeit von der Entwicklungszeit

Vergleicht man die Schwärzungskurven einer derartigen Schicht, einmal in einem konventionellen Entwickler entwickelt und einmal unter optimalen Bedingungen in einem Lithentwickler entwickelt (Abb. 6), so ist sofort ersichtlich, daß dieser Prozeß die Möglichkeit gibt, das oben angeführte Problem mindestens annähernd zu lösen. Ein Lithentwickler ist in der Lage, an den stärker belichteten Stellen nahezu alles entwickelbare Silberhalogenid zu reduzieren, bevor der Reduktionsprozeß bei den schwächer belichteten Stellen eingesetzt hat.

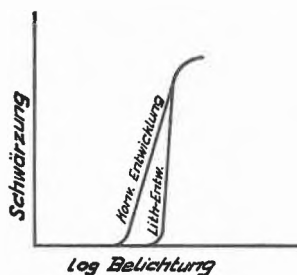
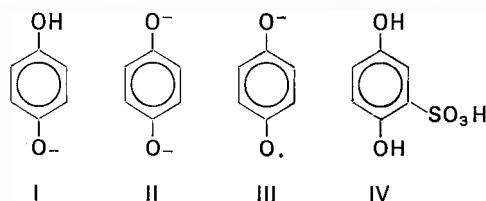


Abb. 6. Vergleich der Schwärzungskurven eines Lithfilmes in einem Lithentwickler und in einem konventionellen Entwickler

Reaktionsmechanismus der Lithentwicklung

Über den Mechanismus der Lithentwicklung herrscht heute noch nicht vollständige Klarheit, doch dürfte der bereits von Yule ⁴ angegebene Reaktionsablauf den Tatsachen am besten gerechtwerden. Hydrochinon besitzt, wahrscheinlich wegen der negativen Ladung der beiden für die Reduktion wirksamen Anionen I und II,



eine ausgeprägte Induktionsperiode, und die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei dem für Lithentwickler üblichen pH-Wert von etwa 10 ohnehin sehr langsam, weil das wirksamere Anion II nur in sehr geringer Konzentration vorliegt ⁵. Hat die Reduktion jedoch einmal eingesetzt, so entsteht aus dem bei der Abgabe zweier Elektronen gebildeten Chinon mit dem Hydrochinon zusammen das Semichinon III, das nach Umberger ⁶ eine ebenso hohe Reaktionsfähigkeit besitzt wie das Dianion des Hydrochinons. In üblichen Hydrochinonentwicklern wird das Chinon durch die in relativ hoher Konzentration vorhandenen Sulfitionen in die wenig wirksame Hydrochinonsulfonsäure IV übergeführt, so daß keine Autokatalyse eintreten kann. Wird jedoch die Sulfitkonzentration niedrig gehalten, z. B. durch Anwendung von Formaldehyd-Natriumbisulfid an Stelle des freien Sulfites, so steigt die Konzentration des reduktionsfähigen Semichinons mehr und mehr an, so daß in kurzer Zeit alle entwickelbaren Körner in unmittelbarer Nähe der zuerst reagierenden reduziert werden. In Anlehnung an die bei superadditiven Entwicklern entwickelten Vorstellungen ⁷ kann man sagen, daß das Semichinon mit Hydrochinon eine superadditive Kombination bildet, wobei in einem Lithentwickler dafür gesorgt werden muß, daß das Semichinon in genügend hoher Konzentration entstehen kann ^{8, 9}. Diese Vorstellung wird durch die Tatsache gestützt, daß Polyalkylenoxide und deren Derivate die Lithentwicklung in sehr günstiger Weise beeinflussen, indem sie die Induktionsperiode verstärken und die Reaktionsgeschwindigkeit in der autokatalytischen Phase erhöhen. Dies entspricht genau dem, was bei konventionellen Entwicklern ebenfalls beobachtet werden konnte. Polyalkylenoxide sind für superadditive Entwickler wie Metol- oder Phenidon-Hydrochinon wirksame Beschleuniger, hemmen jedoch die Entwicklung bei reinen sulfithaltigen Hydrochinonentwicklern stark ^{10, 11}.

Die Wirkung von Bromidionen bei der Lithentwicklung

Von den verschiedenen Komponenten eines Lithentwicklers spielen die Bromidionen eine ganz besondere Rolle ¹². Das Ausmaß der makroskopischen Induktionsperiode ¹³ ist außerordentlich bromidempfindlich. Ein Beispiel dafür gibt die Abb. 7, in welcher die Abscheidungs geschwindigkeit des Silbers in gleich belichteten Schichten bei unterschiedlicher Bromidkonzentration im Entwickler dargestellt ist. Diese Tatsache ist für die Anwendung der Lithentwicklung in der Reproduktionstechnik in zweierlei Hinsicht bedeutungsvoll.

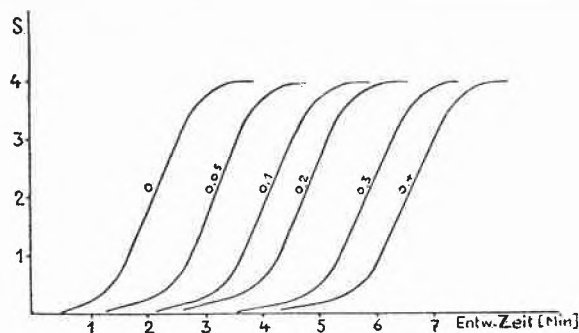


Abb. 7. Einfluß der Bromidkonzentration auf den zeitlichen Verlauf der Silberabscheidung im Lithentwickler. pH 9,2. Bromidkonzentration 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3 und 0,4 g/Liter

Durch die Reduktion des Silberhalogenids, welches üblicherweise ein Silberchloro-bromid mit sehr wenig Jodid ist, werden Bromionen freigesetzt. Es entsteht deshalb nicht nur das die weitere Reduktion stark beschleunigende Semichinon, sondern gleichzeitig das verzögernde Bromid. Auf Grund der Erfahrungen bei konventionellen Entwicklern und wegen der gleichen Neigung der Kurven in Abb. 7 muß aber angenommen werden, daß die Entwicklungsverzögerung des Bromides in der autokatalytischen Phase viel weniger ausgeprägt ist als bei der Entwicklungseinleitung. In der Randzone des sich entwickelnden Rasterpunktes tritt deshalb einerseits eine Verzögerung des Entwicklungsbeginnes durch wegdiffundierende Bromidionen, andererseits eine Beschleunigung der Silberabscheidung durch das Semichinon ein. Da anzunehmen ist, daß das Bromid eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit besitzt als das Semichinon, wird somit die Diskriminierung zwischen stärker und schwächer belichteten Zonen viel ausgeprägter¹⁴. Tatsächlich tragen diese Diffusionsvorgänge mit ihren Wirkungen auf den Reaktionsablauf wesentlich zur Verbesserung der Rasterpunktbilder bei. Man kann auf anderem Wege mit konventionellen Entwicklern ultrasteile Schwärzungskurven erreichen, man kann aber trotzdem nicht Rasterpunkt-schärfen erhalten, wie dies beim Lithprozeß der Fall ist (Abb. 8)¹⁵.

Die zweite wichtige Bedeutung der starken Bromidabhängigkeit der Lithentwicklung liegt beim Entwickler selbst. Bei fortgesetztem Gebrauch eines Entwicklers reichert sich das freiwerdende Bromid an (das ebenfalls freigesetzte Chlorid hat praktisch keine Wirkung), so daß die Induk-

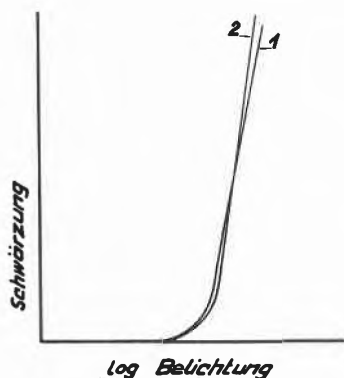


Abb. 8 a. Schwärzungskurven zweier Filme; 1 relativ flacher Lithfilm in Lithentwickler, 2 ultrasteiler Film in konventionellem Entwickler

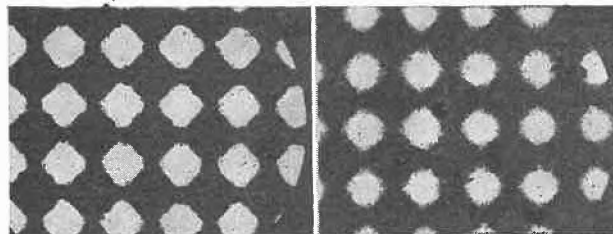


Abb. 8 b. Aufrasterungen unter den für die Abb. 8 a gewählten Bedingungen; 1 Lithentwicklung, 2 konventionelle Entwicklung

tionsperiode mehr und mehr zunimmt und die Entwicklungszeiten entsprechend verlängert werden müssen. Der Photograph empfindet das als eine schlechte Entwicklerhaltbarkeit. Man kann einen angebrauchten Lithentwickler aber ohne weiteres weiterverwenden, benötigt jedoch längere Entwicklungszeiten. Daß für dieses Verhalten einzig die steigende Bromidkonzentration verantwortlich ist, kann mit einem einfachen Versuch leicht gezeigt werden. Reicht man einerseits durch fortgesetztes Entwickeln von belichtetem Film einen Lithentwickler mit Bromidionen an und vergleicht das Entwicklungsverhalten dieses Entwicklers mit einem frischen, bei welchem Bromid bis zur gleichen Konzentration zugesetzt wurde, so ergibt sich bis zu einer ziemlich hohen Bromidkonzentration das gleiche Entwicklungsverhalten. Damit im Zusammenhang steht das bei Lithentwicklern recht schwierige Regenerierungsproblem für die Automatenverarbeitung und die «Intermixeffekte» bei gleichzeitiger Verwendung verschiedener Filmmaterialien mit unterschiedlicher Halogenidzusammensetzung.

Es ist auch ohne weiteres verständlich, daß die praktische Durchführung eines derartigen autokatalytisch ablaufenden Prozesses schwieriger ist als z. B. eine normale, konventionelle Entwicklung, sei dies in der Schale oder in einem Entwicklungsautomaten. Andererseits muß aber festgestellt werden, daß diese Spezialverarbeitung besonderer Silberhalogenidschichten für viele Bereiche der Reproduktionstechnik erst die Möglichkeit gab, sich vom ausgesprochen handwerklichen Betrieb zu lösen und zu einer industriellen Produktion überzugehen.

Literatur

- ¹ H. Frieser, *Phot. Sci. Eng.* 4 (1960) 324.
- ² K. Seidel, Diss. ETH Zürich, Nr. 4592 (1971).
- ³ Bei der Verwendung eines Glasrasters entsteht eine ähnliche Lichtverteilung auf der Schicht wie bei einem Kontaktraster.
- ⁴ J. A. C. Yule, *J. Franklin Inst.* 239 (1945) 221.
- ⁵ J. Q. Umberger, *Photogr. Sci. Eng.* 14 (1970) 131.
- ⁶ J. Q. Umberger, *Photogr. Sci. Eng.* 10 (1966) 8.
- ⁷ Siehe z. B. J. F. Willems, *J. Photogr. Sci.* 20 (1972) 121.
- ⁸ K. Frank, *International Congress of Photographical Science*, Tokyo (1967).
- ⁹ Über andere Reaktionsmechanismen der Lithentwicklung siehe z. B. H. Zwicky, *Photogr. Korresp.* 107 (1971) 151.
- ¹⁰ H. W. Wood, *J. Photogr. Sci.* 13 (1965) 39; P. J. Hillson, *Photogr. Sci. Eng.* 13 (1969) 165.
- ¹¹ G. F. van Veelen und R. Berendsen, *J. Photogr. Sci.* 15 (1967) 226.
- ¹² H. Zwicky, *Photogr. Korresp.* 102 (1966) 11.
- ¹³ Unter makroskopischer Induktionsperiode wird die an der Schicht beobachtbare Entwicklungsverzögerung verstanden. Vgl. J. Karrer, Diss. ETH Zürich, Nr. 4744 (1972).
- ¹⁴ G. Vanreusch und R. Verbrugghe, *Reprographie*, Verlag Helwich, Darmstadt 1963, S. 91.
- ¹⁵ Einen ähnlich starken Einfluß auf die Induktionsperiode wie die Bromidionen haben auch die bei der Entwicklung freiwerdenden Wasserstoffionen. Da ein Lithentwickler aber sehr stark gepuffert ist, ist deren Einfluß für die Randeffekte nur von untergeordneter Bedeutung.



Détermination de l'énergie lumineuse naturelle

Par A. Schlatter *

Summary: A simple method is proposed allowing the calculation of light intensity received on a horizontal surface and on a surface perpendicular to the rays of the sun. A comparison of the values obtained by this method and the experimental values is given.

1. Introduction

Nous avons cherché à déterminer le rendement que l'on peut obtenir dans un réacteur photochimique exposé à la lumière naturelle.

Dans les chiffres que nous donnons ci-dessous, nous avons considéré l'énergie rayonnée par le soleil et le ciel sur tout le spectre. Il faudra donc faire attention en passant du cas étudié en laboratoire, avec une source de lumière connue, au cas de la lumière naturelle; il ne faudra tenir compte pour la comparaison, que de la portion du spectre (du soleil et de la source artificielle) qui est absorbée par le milieu réactionnel.

Le rendement qui nous intéressait est celui de la réaction $4\text{HI} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{I}_2$ (A. Schlatter, E. Plattner et Ph. Javet, *Chimia* 26 [1972] 19). Dans cette réaction particulière, la vitesse de la formation de l'iode est proportionnelle à la racine de l'intensité lumineuse. Comme source de lumière, nous avons utilisé un tube fluorescent, dont le spectre s'étend de 3100 à 7800 Å. L'absorption par le milieu réactionnel se fait en gros de 3000 à 5500 Å; ce domaine correspond à 50 % de l'énergie lumineuse émise par le tube, et environ 25 % de l'énergie sur tout le spectre du soleil.

2. Liste des éléments utiles avec références bibliographiques

Constante solaire	1, 3, 4, 5, 6
Latitude, altitude	Suisse ² , Amérique du Nord ^{7, 8, 9}
Pourcentage d'ensoleillement	Suisse ² , Amérique du Nord ⁷
Élévation du soleil sur l'horizon	1, 5, 9
Energie reçue par temps couvert	1, 6
Equations générales	5
Coefficient de transmission	3, 5

3. Constante solaire et énergie reçue à la surface de la Terre

La constante solaire est la quantité d'énergie qui frappe une surface unité perpendiculaire aux rayons du soleil, en dehors de l'atmosphère et à la distance moyenne Terre-Soleil. Les valeurs les plus récentes donnent $I_0 = 1400 \text{ W/m}^2$. I_0 réel varie de $\pm 3,5\%$, à cause des fluctuations du soleil et de l'orbite de la Terre.

Pour calculer l'énergie reçue à la surface de la Terre, nous avons deux cas:

- Perpendiculaire aux rayons solaires: $I = I_0 \cdot \tau^m$ (1)
- Surface horizontale: $I = I_0 \cdot \tau^m \frac{1}{m}$ (2)

La valeur de τ varie de 0,62 à 0,81, selon l'opacité de l'air, sa teneur en vapeur d'eau, l'altitude, etc. Une valeur moyenne de 0,7 est suffisante pour la majorité des applications.

Une autre approximation que l'on fait généralement est de considérer que l'énergie reçue par ciel couvert est en moyenne le quart de celle qui serait reçue par temps clair.

Symboles et unités utilisés

I_0 :	constante solaire	W/m^2
I :	intensité lumineuse	W/m^2
θ :	angle compris entre les rayons du soleil et la verticale à la Terre	°
m :	$m = \sec \theta = \frac{1}{\cos \theta}$	
α :	élévation du soleil sur l'horizon ($\alpha = 90^\circ - \theta$)	°
τ :	coefficient de transmission pour la masse d'air unité. La masse d'air unité est définie comme étant la longueur minimum d'air que doivent traverser les rayons solaires.	

Energie lumineuse reçue en fonction de la position du soleil (en W/m^2)

θ	Surface $\perp$ aux rayons		Surface horizontale	
	I ciel clair	couvert	I ciel clair	couvert
0	980	245	980	245
5	979	245	975	244
10	975	244	960	240
15	968	242	935	234
20	959	239	900	225
25	945	236	857	214
30	927	232	802	201
35	906	226	742	185
40	879	220	674	168
45	845	211	598	150
50	804	201	516	129
55	752	188	431	86
60	686	172	343	108
65	602	151	254	64
70	493	123	169	42
75	353	88	91	23
80	180	45	31	8
85	23	5	2	1
90	0	0	0	0

4. Energie moyenne disponible en Suisse

4.1. Calcul complet. Exemple: Zurich

Surface perpendiculaire aux rayons solaires. Heures d'ensoleillement pour février: 30 % des heures de jour.
Durée du jour le 1^{er} février: 9,1 h.

* A. Schlatter, Institut de Génie Chimique EPF-L, 1025 St-Sulpice
Chef de l'Institut: Professeur E. Plattner

Élévation du soleil:

2,2 h. entre 0° et 10° (θ moyen = 85°)3,0 h. entre 10° et 20° (θ moyen = 75°)3,9 h. entre 20° et 30° (θ moyen = 65°)

A l'aide du tableau précédent on calcule l'énergie totale reçue en un jour:

Dû au ciel clair 2,2 h. 30 %. $23 \text{ W/m}^2 = 15 \text{ Wh/m}^2$
 3,0 h. 30 %. $353 \text{ W/m}^2 = 318 \text{ Wh/m}^2$
 3,9 h. 30 %. $602 \text{ W/m}^2 = 704 \text{ Wh/m}^2$

Dû au ciel couvert 2,2 h. 70 %. $6 \text{ W/m}^2 = 9 \text{ Wh/m}^2$
 3,0 h. 70 %. $88 \text{ W/m}^2 = 185 \text{ Wh/m}^2$
 3,9 h. 70 %. $151 \text{ W/m}^2 = 412 \text{ Wh/m}^2$

Total: 1643 Wh/m^2 Moyenne sur 9,1 h.: 181 W/m^2

Energie moyenne reçue le 1^{er} de chaque mois à Zurich en $\text{W/m}^2 \cdot \text{jour}$. Pourcentage de ciel clair. Moyenne 1931–1960

Mois	% ciel clair	Surface perpendiculaire	Surface horizontale	Durée du jour
Janvier	18	96	24	8.1
Février	30	181	67	9.1
Mars	43	288	129	10.5
Avril	45	335	191	12.2
Mai	48	379	245	13.8
Juin	50	407	281	15.0
Juillet	53	424	294	15.1
Août	53	409	269	14.3
Septembre	47	356	212	12.9
Octobre	34	257	125	11.0
Novembre	20	162	56	9.4
Décembre	16	105	32	8.2
Moyenne	41 %	$283 \text{ W/m}^2 \cdot \text{jour}$	$161 \text{ W/m}^2 \cdot \text{jour}$	12 heures

4.2. Calcul rapide

Pour la méthode approchée que nous proposons, il suffit de connaître:

les équations (1) et (2)

la constante solaire: 1400 W/m^2

le coefficient de transmission de l'air: 0,7

la latitude du tropique: $23,5^\circ$

la latitude du lieu considéré

Nous calculons l'énergie moyenne reçue sur une surface unité pour quatre dates précises: 21.3, 21.6, 22.9, 22.12.

Pour ces dates, il est très facile de calculer l'élévation du soleil à midi.

Nous décidons, pour faire les calculs, de prendre la moitié de l'élévation maximum du soleil à ces quatre dates, ce qui nous donne un θ' .

Exemple: Zurich, latitude $47,5^\circ$ Nord

Date	θ à midi	α	$\theta' = 90^\circ - \frac{\alpha}{2}$	Surface perpendiculaire			Surface horizontale		
				/ ciel clair	/ ciel couvert	Moyenne	/ ciel clair	/ ciel couvert	Moyenne
21.3.	47,5	52,5	63,75	625	156	391	276	69	173
21.6	47,5 – 23,5	66	57	727	182	455	396	99	248
22.9.	47,5	52,5	63,75	625	156	391	276	69	173
22.12.	47,5 + 23,5	19	80,5	161	40	100	27	7	17

5. Comparaison des résultats

Comparons les résultats obtenus par le calcul complet avec la moyenne des I du tableau précédent.

Date	Surface perpendiculaire Calcul complet	Calcul approché	Surface horizontale Calcul complet	Calcul approché
21.3.	311	391	168	173
21.6.	410	455	286	248
22.9.	328	391	178	173
22.12.	91	100	23	17

Pour une année, les comparaisons donnent:

Surface perpendiculaire

Moyenne calcul complet 12 mois: 283

Moyenne calcul rapide 4 mois: 334

Surface horizontale

Moyenne calcul complet 12 mois: 161

Moyenne calcul rapide 4 mois: 153

6. Conclusion

On voit l'intérêt de cette méthode: le seul élément à rechercher est la latitude du lieu à étudier. Cette valeur se trouve dans n'importe quel atlas de géographie.

Il n'est pas nécessaire de connaître la durée du jour, la trajectoire du soleil, le pourcentage d'heures d'ensoleillement; toutes ces données nécessitent une recherche plus poussée, et quelquefois n'existent même pas.

Par notre calcul rapide on obtient des valeurs très acceptables, et l'erreur faite est généralement inférieure à 20 %. Cette erreur est faible comparativement aux erreurs inhérentes au phénomène lui-même (variation d'ensoleillement, opacité des nuages).

Bibliographie

- 1 Institut Suisse de Météorologie, Kräbühlstrasse 58, 8044 Zürich.
- 2 M. Schüepp, *Klimatologie der Schweiz*, Heft 1, 1962.
- 3 P. Moon, *J. Franklin Inst.* 230 (1940) 538.
- 4 M. Theakaekara, *Solar Energy* 9 (1965) No. 1, 7.
- 5 F. Kreith, *Transmission de la chaleur et thermodynamique*, Masson, Paris 1967.
- 6 Landolt-Börnstein, *Physikalisch-Chemische Tabellen*, Springer, Berlin 1912.
- 7 I. Bennett, *Solar Energy* 11 (1967) No. 1, 41.
- 8 Cartes de géographie.
- 9 Tables astronomiques éditées par les observatoires.

Die chemische Industrie und der Umweltschutz

Computerisiertes Luftüberwachungssystem im Fricktal

Ein System zur Messung der Luftverschmutzung ist im Fricktal installiert und anfangs September in Betrieb genommen worden. Es ermöglicht einem Konsortium von drei chemischen Industriefirmen, die Luftverschmutzung unter verschiedenen meteorologischen Bedingungen zu überwachen und der Region trotz wachsender Industrialisierung saubere Luft zu erhalten.

Da im Raume Basel die Landreserven weitgehend erschöpft sind, mußten expandierende Firmen neue Gebiete zur Erschließung suchen. Als erste Firma baute die Ciba AG in Stein (Fricktal) eine neue Fabrik. Dann folgte F. Hoffmann-La Roche mit einem großen Werk zur Vitaminherstellung in Sisseln, und die J. R. Geigy AG errichtete in Kaisten einen Fabrikkomplex. Ein Werk der Rhein-Chemie AG wurde von Muttenz ebenfalls ins Fricktal transferiert, so daß es heute mehrere chemische Fabriken in der ehemals rein landwirtschaftlichen Zone gibt.

Schon beim Bau des ersten Gebäudes dachte man an das Problem der Luftverschmutzung, die man nur in den Griff bekommt, wenn man sie zuverlässig messen kann. Bisher hatte man wohl einzelne Meßstellen eingesetzt, die aber nie ganz zu befriedigen vermochten. Aus diesem Grunde fanden sich die Firmen Hoffmann-La Roche, Ciba-Geigy und Rhein-Chemie zusammen, um das Problem mit einer gemeinsam betriebenen automatischen Philips-Luftüberwachungsanlage zu lösen.

Das Meßnetz

Das Meßstellennetz im Fricktal besteht aus 9 Philips SO₂-Monitoren. Diese Zahl wurde aufgrund einer Untersuchung der meteorologischen Zentralanstalt gewählt. Die Detektoren sind über das Gebiet zwischen Wallbach und Laufenburg verteilt und stehen mit einem Computer Philips P 9205 im zentralen Melde- und Regelraum auf dem Areal der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG in Sisseln in Verbindung.

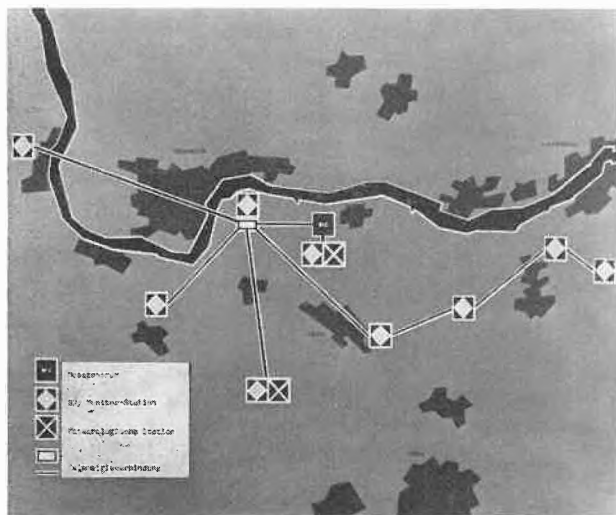


Abb. 1. Luftüberwachungssystem im Fricktal. Übersichtskarte mit Standorten der Meßstation und Verlauf der Übertragungsleitungen. Foto Philips

Schwefeldioxid als Indikator

Die Witterungsbedingungen, die zur Entstehung großer Konzentrationen beitragen können, haben grundsätzlich den

gleichen Einfluß auf alle Luftverunreinigungen. Die Zunahme der Konzentration einer Verbindung zeigt – bei einer gegebenen Anzahl Quellen –, daß auch die anderen Verunreinigungen in größerer Konzentration auftreten können. Schwefeldioxid wird in diesem Zusammenhang als «Tracer» oder Indikator verwendet. SO₂ gehört zu den repräsentativsten Luftverunreinigungen. Es entsteht nahezu in allen städtischen und Industriegebieten und kann sehr genau gemessen werden.

Die meteorologischen Bedingungen haben einen großen Einfluß auf die Konzentration von Luftverunreinigungen. Ein Beispiel: der vertikale Temperaturverlauf der Atmosphäre. Normalerweise nimmt die Temperatur mit zunehmender Höhe ab. Wenn nun die Temperatur gleich bleibt oder mit zunehmender Höhe sogar zunimmt (sogenannte Temperaturinversion), wird die Luft in den unteren Schichten spezifisch schwerer als in den höheren, und die Luftverunreinigungen in den unteren Schichten nehmen zu, da in der Atmosphäre keine Bewegung in vertikaler Richtung stattfindet. Bei solchen meteorologischen Bedingungen muß man die Luftverschmutzung besonders im Auge behalten.

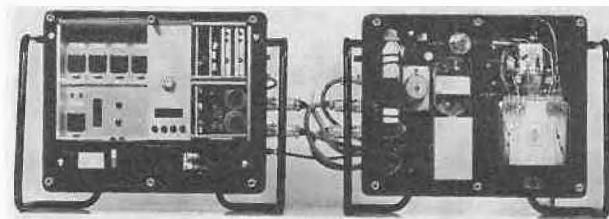


Abb. 2. Luftüberwachungssystem im Fricktal. SO₂-Monitor (Meßstation), bestehend aus der elektronischen und der chemischen Einheit, in geöffnetem Zustand. Foto Philips

Mit dem im Fricktal installierten Meßstellennetz werden Änderungen der Konzentration von SO₂ ständig und augenblicklich registriert. Die SO₂- und Meteorologiedaten werden von einem Computer verarbeitet. Durch diese schnelle Registrierung und Verarbeitung ist es möglich, schon frühzeitig Witterungsbedingungen festzustellen, die die Luftverschmutzung fördern, so daß die Industrie rechtzeitig aufgefordert werden kann, vorbeugende Maßnahmen zu ergreifen. Diese frühzeitige Alarmierung ist ein besonderes Merkmal des Meßsystems.

Die Funktion des Systems

Die neun eingesetzten Philips-SO₂-Monitoren PW 9700 arbeiten nach dem Prinzip der kontinuierlichen coulometrischen Titration. Wenn SO₂ in die Meßzelle tritt, reduziert es Brom. Dadurch wird die Bromkonzentration und somit das Redoxpotential verringert. Nimmt die Bromkonzentration durch Reaktion mit SO₂ ab, dann ändert sich das Eingangssignal des Verstärkers, und es fließt ein Strom. Durch Elektrolyse wird dann Brom gebildet, bis die Bromkonzentration wieder normal ist.

tration wieder den Anfangswert erreicht. Der Strom, der zur Bildung des Broms führt, wird als Maß für die SO_2 -Konzentration der Luft registriert. Ein besonderes Merkmal dieses Meßprinzips ist ferner, daß keine Reagenzien verbraucht werden. Dies ist deshalb wichtig, weil die Geräte lange Zeit (mindestens drei Monate) ohne Aufsicht bleiben können.

Neben den neun SO_2 -Monitoren sind in das System zwei meteorologische Stationen zur Bestimmung der Wetterlage eingebaut worden, womit die bereits erwähnten ungünstigen Wetterlagen rechtzeitig erfaßt und die Emissionen reduziert oder gestoppt werden können.

Alle Meßdaten der Monitoren und der meteorologischen Station Me 1 werden ins Rechenzentrum zur Analyse übertragen. Dies geschieht mit einem Multi-Tone-Telesupervision(MTT)-System in Verbindung mit gemieteten Telefonleitungen. Diese sichere und wirtschaftliche Art, eine große Zahl von Daten zu übermitteln, ist speziell für Luftüberwachungssysteme geeignet.

Bei jeder Meßstation ist die MTT-Einheit mit dem Verstärkerteil des SO_2 -Monitors verbunden. Der Strom, den der Monitor erzeugt, wird dann zuerst in eine Frequenz zwischen 5 und 25 Hz umgewandelt (ständig entsprechend der SO_2 -Konzentration) und zur Modulation eines Umsetzers benützt. Dafür stehen 10 Übertragungsfrequenzen im Bereich von 420 bis 1500 Hz (Stufen von 120 Hz) zum Übertragen über die Telefonleitung zur Verfügung. Dieser Trennungsgrad erlaubt es, trotz einfacher Instrumentation 10 Kanäle mit genügender Genauigkeit und Zuverlässigkeit über eine Telefonleitung zu schicken. Am Ende der Telefonleitung werden die Frequenzen wieder auf 5...25 Hz demoduliert und in den Computer eingegeben.

Ein Philips-Computer P 9205 mit verschiedenen Peripheriegeräten im Rechenzentrum auf dem Areal von Roche Sisseln nimmt alle Daten entgegen und verarbeitet diese. Das Rechensystem hat drei Funktionen zu erfüllen. Es sendet über das MTT-System Signale zu den SO_2 -Monitoren (über dieselben Leitungen, die zur Ermittlung der Verschmutzungsdaten dienen), es verarbeitet die Meßwerte und präsentiert diese in einer normierten Form. Ein Signal vom Computer zu den SO_2 -Stationen steuert den Meßzyklus der Monitoren. Zur Zeitsteuerung dieses Zyklus und für andere zeitabhängige Operationen ist der Rechner mit einer Realzeitbasis ausgerüstet. Der Zyklus dieser Basis beträgt 24 Stunden. Während dieser Zeit werden alle Minuten die Daten sämtlicher neun SO_2 -Monitoren sowie Windrichtung und -geschwindigkeit von Me 1 abgefragt. Eine Messung dauert 5 Sekunden. Während des 24stündigen Meßzyklus werden zwei Nullpunkt-Überprüfungen sowie eine Eichmessung für jeden Monitor ausgeführt, was einer täglichen Funktionskontrolle entspricht.

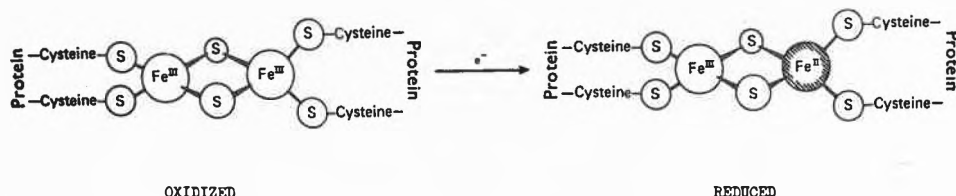
Die SO_2 -Eichquelle besteht aus einer Glaskugel, welche mit SO_2 und Luft unter atmosphärischem Druck gefüllt ist. Die Quelle, die im Gerät serienmäßig eingebaut ist, mündet in ein kleines Kapillarrohr, das mit Silikonknetmasse gefüllt ist. Dieser Stoff ist für SO_2 durchlässig, so daß während der Eichstellung das diffundierende SO_2 direkt in die Meßstelle eintreten kann. Die SO_2 -Konzentrationen werden aus den erhaltenen Meßsignalen und den im Computer gespeicherten Nullstrom- und Eichwerten berechnet. Wie bereits erwähnt, werden Nullstrom zweimal und Eichstrom einmal täglich registriert. Der Computer führt mit den gespeicherten Daten verschiedene Berechnungen durch, die insbesondere zur Korrektur der Einflüsse von Ort, Zeit, Jahreszeit und Windrichtung auf die gemessenen Konzentrationen dienen. Zunächst wird ein Halbstundenmittelwert d' der SO_2 -Konzentrationen berechnet. Dann werden nochmals Mittelwerte c'' aus allen Halbstundenmittelwerten d' berechnet, die sich auf den gleichen Ort, die gleiche Zeit und die

gleiche Windrichtung beziehen. Dies erfolgt nach einer Gleitskala über einen Zeitraum von ungefähr drei Monaten, d. h. es wird ein gewichteter Mittelwert bestimmt, dessen Gewichtungsfaktor um so kleiner ist, je weiter man zurückrechnet, und der nahezu Null ist, wenn die Zeitdifferenz mehr als drei Monate beträgt. Auf diese Weise werden jahreszeitliche Einflüsse korrigiert. Die Werte c' werden durch die Werte c'' geteilt, und der Computer drückt die sogenannten Δ -Werte aus: $\Delta = (c'/c'') - 1$. Ist Δ größer als Null, dann ist die Konzentration für den betreffenden Ort, die betreffende Zeit, Windrichtung und Jahreszeit höher als normal. Überschreiten die über das ganze Meßstellennetz gemittelten Δ -Werte bestimmte, durch statistische Berechnungen ermittelte Werte, dann wird ein internes Alarmsignal ausgelöst. Ist nun auf Grund der örtlichen Wettervorhersage in den nächsten sechs Stunden mit einer Fortdauer der herrschenden Witterungsbedingungen zu rechnen, so kann die Industrie – wie erwähnt – aufgefordert werden, vorbeugende Maßnahmen zu ergreifen. Zu den meteorologischen Einrichtungen wäre noch nachzutragen, daß die Informationen der Station Me 1 und Me 2 auf zwei verschiedene Arten verarbeitet werden. Windgeschwindigkeit und Windrichtung von Me 1 werden von einem Umsetzer in zwei Ströme umgewandelt, die der Geschwindigkeit und der Richtung entsprechen. Diese Daten gelangen – genau wie die SO_2 -Daten – über eine Telefonleitung mit Hilfe des MTT-Systems zum Meßzentrum. Alle anderen meteorologischen Daten für Me 1 sowie Windgeschwindigkeit, Windrichtung und Temperatur bei Me 2 werden lokal registriert. Man weiß, daß im Fricktal Westwinde vorherrschen, aber auch, daß vielfältige Änderungen oft eintreten.



Abb. 3. Luftüberwachungssystem im Fricktal. Der Computer der zentralen Auswertstelle nimmt von den Außenstationen die Meßresultate auf und verarbeitet sie. Werden bestimmte Höchstwerte erreicht, löst er automatisch Alarm aus. Der Computer eicht auch regelmäßig die Monitoren. Photodienst Roche

Es kann Inversionen geben, die durch Windstille und Aufbau verschiedener Temperaturschichten charakterisiert werden und eine normale Konvektion verhindern. Der Höhenunterschied von 200 m zwischen den beiden meteorologischen Stationen ist gut dazu geeignet, über diese Phänomene Aufschluß zu geben. Unter der Aufsicht der lokalen Behörden können auch die Einrichtungen des Basler Meteorologischen Institutes benützt werden. Alle Erfahrungen zusammen tragen dazu bei, aus dem System immer mehr und bessere Resultate herauszuholen.



Modell der Eisen-Schwefel-Gruppe im Pflanzen-Ferredoxin aufgrund der bisherigen Erkenntnisse

Das bedeutet unserer Ansicht nach, daß es nicht sehr schwierig gewesen sein muß, mit Hilfe der ohne weiteres vorhandenen Aminosäuren die Ferredoxin-Proteine herzustellen. Auch Eisen und anorganischer Schwefel, die die aktive Gruppe innerhalb des Ferredoxin-Moleküls bilden, waren in den Erdanfängen verfügbar und konnten ihren Platz im Protein-Molekül einnehmen.

Die nächste Phase in der Entwicklung der Lebewesen dürfte durch das Auftreten photosynthetischer Bakterien gekennzeichnet gewesen sein, die fähig waren, mit Hilfe der Sonnenenergie neue organische Substanzen zu bilden. Diese Bakterien glichen wahrscheinlich den heutigen grünen Bakterien, die zu einer einfachen Form der Photosynthese fähig sind, an der Ferredoxin beteiligt ist.

Untersuchungen der Ferredoxine, die in unserem Labor aus diesen Organismen isoliert wurden, ergaben, daß sie große Ähnlichkeit mit denjenigen der Fermentbakterien haben.

Der zweite Typ photosynthetischer Bakterien, die Purpurbakterien, ist in seinem Aufbau anscheinend komplizierter als die grünen Bakterien. Aus Purpurbakterien gewonnene Ferredoxine haben ein größeres Molekül und scheinen eine Weiterentwicklung des Ferredoxins der grünen Bakterien zu sein.

Die nächste entscheidende Entwicklungsphase begann mit dem Auftreten der blaugrünen Algen. Sie waren die ersten Organismen auf der Erde, die Sauerstoff bildeten, der in der frühesten Zeit in der Erdatmosphäre fehlte. Das Zustandekommen einer Atmosphäre, in der Sauerstoff vorhanden war, bildet die entscheidende Voraussetzung für die Entwicklung von Tieren und Pflanzen.

Die Ferredoxine der blaugrünen Algen sind grundsätzlich verschieden von denen der photosynthetischen Bakterien (die keinen Sauerstoff bilden). Es besteht also die Möglichkeit eines «fehlenden Glieds», das noch nicht entdeckt wurde.

Ferredoxine wurden darüber hinaus auch bei Tieren festgestellt, und es ist aufschlußreich, daß auch sie eine Kombination aus Eisen- und Schwefelatomen enthalten, ähnlich derjenigen der Pflanzen-Ferredoxine – jedoch nicht identisch mit ihnen. Bisher ist über die Aminosäureketten tierischer Ferredoxine wenig bekannt, sie werden jedoch zur Zeit intensiv erforscht.

Wir hoffen, durch die Fortsetzung unserer Untersuchungen über Ferredoxine am King's College weitere Erkenntnisse im Hinblick auf die frühe Entwicklung von Tieren und Pflanzen gewinnen zu können.

Wirtschaft

Die Entwicklung des Chemikalienhandels zwischen Januar und September 1972

Einfuhr + 4,6 % – Ausfuhr + 14,4 %

Es scheint, daß die Tätigkeit der schweizerischen chemischen Industrie bisher befriedigend war. Dies geht aus ersten, von einigen großen Gesellschaften über die Gesamtentwicklung ihrer Geschäfte im ersten Semester 1972 bekanntgegebenen Zahlen hervor. Unsere Außenhandelsstatistik bestätigt diesen Trend im Exportsektor: Mit 4326,4 Millionen Franken für die Zeit vom Januar bis September 1972 ist für die Chemie-Exporte gegenüber 1971 eine Zunahme von 544 Millionen – das sind + 14,4 % – zu verzeichnen.

Alle Sektoren sind ausnahmslos an dieser Entwicklung beteiligt. Die nachstehende «Rangliste» berücksichtigt die Reihenfolge der Zuwachsraten in den verschiedenen Sektoren der chemischen Industrie, aufgeteilt nach dem Zolltarif; diese Zahlen geben einen interessanten Überblick (Tabelle nebenstehend).

Unter den traditionell wichtigsten Exportprodukten unserer chemischen Industrie sind besonders hervorzuheben: die bemerkenswerte Zunahme im Sektor Farbstoffe (diese Gruppe hat die «Mauer» der Milliarde durchbrochen) und diejenige der organischen Erzeugnisse. Diesen beiden Gruppen verdanken wir für die Zeit vom Januar bis Septem-

Produkte	Zollkapitel	Ausfuhr Januar – September 1972 in Fr. 1000.–	Zuwachsrate gegenüber 1971 (in %)
Pulver und Sprengstoffe	36	8 666	+ 82,3
Düngemittel	31	983	+ 28,7
Eiweiß- und Klebstoffe	35	10 703	+ 43,7
Anorganische Erzeugnisse	28	63 010	+ 19,9
Schädlingsbekämpfungsmittel und Hilfsstoffe	38	373 118	+ 19,8
Farbstoffe, Tinten, Farben	32	1 000 482	+ 17,7
Riech- und Aromastoffe	33	197 686	+ 15,2
Organische Erzeugnisse	29	1 510 741	+ 15,1
Kunststoffe	39	250 627	+ 14,1
Chemische Erzeugnisse für photographische Zwecke	37	900	+ 9,4
Seifen und Waschmittel	34	94 885	+ 8,1
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	765 282	+ 7,3

ber 1972 einen Exportzuwachs von nahezu 347 Millionen Franken oder 60 % der gesamten Zunahme unseres Exportes.

Hingegen könnte man sich darüber wundern, daß sich die Ausfuhr unserer pharmazeutischen Erzeugnisse in relativ geringerem Maße (+ 7,3 %) entwickelt hat, obschon diese Gruppe mit einem Anteil von 17 % an unseren Chemie-Exporten in der Statistik immer noch den dritten Rang einnimmt. Vermutlich ist diese Tatsache auf die in der schweizerischen chemischen Industrie herrschenden Tendenz zurückzuführen, wonach – unter dem Druck des zunehmenden Personalmangels – die Endkonfektionierung bestimmter Erzeugnisse immer mehr an Tochtergesellschaften im Ausland übertragen wird. Dies hat wiederum zur Folge, daß sich die Ausfuhr auf in der Schweiz hergestellten Wirkstoffe und Zwischenprodukte beschränkt, welche in der Zollstatistik unter der Rubrik «organische chemische Erzeugnisse» figurieren; dies beweist, daß der Rationalisierung und Automatisierung eben Grenzen gesetzt sind.

Kommen wir zur Einfuhr: Hier geht für die Zeit vom Januar bis September 1972 eine relative Abnahme gegenüber der gleichen Periode 1971 aus der Statistik hervor; für die drei ersten Quartale dieses Jahres betrug die Zunahme lediglich + 4,6 %, wobei der Rückgang im September (– 6,4 %) nicht ohne Einfluß auf dieses mittelmäßige Resultat blieb.

Gesamthaft gesehen, beliefen sich unsere Einkäufe an chemischen Produkten im Ausland auf 2529 Millionen Franken, das sind 112 Millionen mehr als in der Vergleichsperiode 1971. Bedeutet dies, daß unser Bedarf an Rohstoffen zurückgegangen ist? – Wenn dem so wäre, könnte man sich die Zunahme unserer Exporte wohl kaum erklären, da wir ja praktisch über keine einheimischen Rohstoffe verfügen. Der Grund für diese Entwicklung ist vielmehr in der Preissenkung für gewisse Rohstoffe auf dem Weltmarkt zu suchen, was unserer chemischen Industrie erlaubt hat, dank der Konkurrenz unter den Produzenten von chemischen Massenerzeugnissen zu günstigeren Bedingungen einzukaufen. Diese Annahme wird durch den wertmäßigen Rückgang der Einfuhr von Grundstoffen bestätigt: die organischen Erzeugnisse verzeichnen beispielsweise einen Rückgang von 4,8 %. Demgegenüber sind bei der Einfuhr von Fertigprodukten ansehnliche Zunahmen festzustellen, so z. B. für die Düngemittel (+ 20,3 % mit Gesamteinkäufen in der Höhe von 61 Millionen) und für die pharmazeutischen Erzeugnisse (+ 8,3 %, Total der Einkäufe: 173 Millionen).

Es ist selbstverständlich noch verfrüht, endgültige Schlüsse über die Resultate 1972 zu ziehen. Immerhin zeichnen sich bereits zwei Gründe ab, den Optimismus etwas zu dämpfen, zu dem das Leben allein der Ausfuhrzuwachsrate und des Produktionsindex verleiten könnte.

Obwohl Produktion und Ausfuhr mengenmäßig zugenommen haben, darf doch nicht übersehen werden, daß die Preise unserer chemischen Erzeugnisse im wesentlichen die gleichen geblieben sind – wie aus der Entwicklung des schweizerischen Großhandelspreisindex hervorgeht –, etwa auf dem Niveau von 1963.

Vermutlich geht die Zunahme unserer Exporte verhältnismäßig wenig auf die Inflation zurück. Hingegen kann man über die stets ansteigenden Produktionskosten, die die Verdienstmarge unserer Gesellschaften beeinträchtigen, nicht dasselbe sagen. Es sei hier nur an die Löhne und weitere Sozialleistungen an das Personal erinnert, die immer schwerer auf den Produktionskosten lasten. Ebenso darf der Einfluß der Inflation auf die Investitionen für Industrie und Rationalisierung nicht übersehen werden, die noch um die Kosten für Umweltschutzanlagen erhöht werden – man schätzt den Anteil der letzteren auf 11 % der Investitionen.

Im Augenblick wie auch für die nahe Zukunft hat die schweizerische chemische Industrie kaum Rückschläge zu

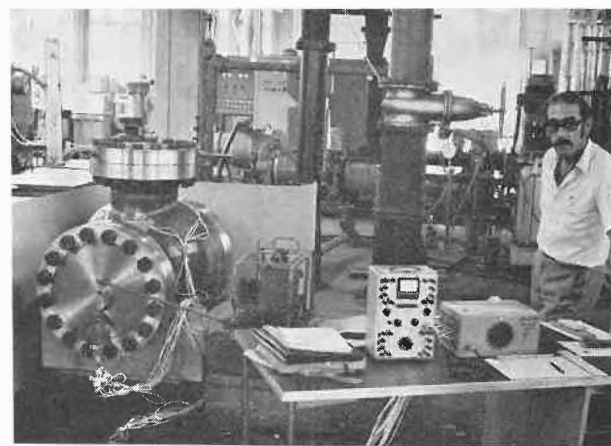
befürchten. Immerhin sollte man sich vor allzu großem Optimismus hüten: Die Erfolgsmeldungen, die von verschiedenen Seiten zu vernehmen sind, werden sich vielleicht nicht überall in entsprechend größeren Dividendenzahlungen widerspiegeln, sobald die Jahresbilanz 1972 abgeschlossen sein wird.

Indessen dürfen wir uns doch an der Tatsache freuen, daß der Posten «Chemie» unserer Handelsbilanz der ersten drei Quartale 1972 für die Schweiz einen Aktivsaldo von 1797 Millionen Franken ausweist. Damit wäre – einmal mehr – die Bedeutung dieses Industriezweiges für unsere gesamte Volkswirtschaft unterstrichen.

Infochemie

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Für die Reaktortechnik liefert die Firma Rüttschi seit fünfzehn Jahren Pumpen für alle Kreislaufsysteme. Sie sind in zwei Gruppen unterteilt: hermetisch gekapselte Spaltröhrenmotorpumpen und konventionelle Pumpen mit Wellenabdichtung. Beide Ausführungen haben den einschlägigen Abnahme- und Schutzbestimmungen zu entsprechen. Besondere Erwähnung verdienen: eine 16stufige Doppelsatz-Hochdruckpumpe mit Spaltröhrenmotor, eine 7stufige Hochdruckpumpe mit Gleitringdichtung aus rostfreiem Stahl,



Kugelgehäusepumpe bei Druckprüfung auf 162 at

eine einstufige Spaltröhrenmotorpumpe in Eintauchausführung ebenfalls aus rostfreiem Stahl, bestimmt für die restlose Entleerung tiefer Behälter, eine horizontale Spaltröhrenmotorpumpe für 250 ata Systemdruck sowie das Gehäusemodell einer halbaxialen Kugelgehäusepumpe für 260 Liter/s und 6 m Förderhöhe, Systemdruck 115 ata, welche bei einer Betriebstemperatur von 320 °C eingesetzt wird. Diese Pumpe wird in der Versuchsanlage eines Forschungsinstitutes für die Kernenergie in der Schifffahrt verwendet zur Simulation von Kesselbrüchen. Ferner ist eine Baugröße der platzsparenden In-Line-Pumpe mit Gleitringdichtung wie auch der neuen ISO-Normpumpe 16 bar als horizontale Gruppe mit Antriebsmotor ausgestellt. Als Muster einer größeren Rohwasserpumpe dient schließlich eine 400-mm-Spiralgehäusepumpe für 480 Liter/s und 45 m Förderhöhe, die bei diesem Betriebspunkt den hohen Wirkungsgrad von 88 % erreicht.

K. Rüttschi AG, Pumpenbau Brugg, 5200 Brugg

Chronik Informationen Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Wintertagung und Generalversammlung 1973

Samstag, den 3. Februar 1973 in Zürich

Hörsaal D 45 des Chemiegebäudes der ETH, Universitätsstrasse 6

Die Wintertagung steht unter der Leitung von Prof. Dr. J. R. Bourne mit dem Thema

Chemische Verfahrenstechnik.

Die Tagung wird mit einem Übersichtsvortrag eingeleitet. Kurzreferate werden das Forschungsgebiet des Technisch-chemischen Laboratoriums der ETH umschreiben. Am Nachmittag finden Führungen und Demonstrationen im Laboratorium statt.

Die Generalversammlung 1973 findet 16.15 Uhr im gleichen Hörsaal statt.

Unsere Mitglieder erhalten, mit Versand am 10. Januar 1972, Einladung und Programm mit Einzelheiten. Dieses wird zudem in der *Chimia* vom 15. Januar 1972 publiziert.

Neue Mitglieder

Dr. Jean-Claude Bünzli, Department of Chemistry, University of British Columbia, Vancouver 8, B. C. (Canada)

Charles M. Dozin, Chimiste, 5, chemin des Croisettes, 1066 Epalinges

Dr. Fritz Erni-Rüetschi, Isukubadai Apt. 1-102, Ichige 663, Katsuta-Shi, Ibaraki-ken, 312 (Japan)

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 10 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Chronik

Ehrungen

Marcel-Benoist-Preis. Die Verwaltungskommission der Marcel-Benoist-Stiftung hat den Preis für das Jahr 1971 Prof. Dr. Manfred Bleuler, Honorarprofessor für Psychiatrie an der Universität Zürich, in Anerkennung der umfassenden kritischen und originellen wissenschaftlichen Arbeit des Preisträgers, insbesondere seines Werkes über die schizophrenen Geistesstörungen im Lichte langjähriger Krankengeschichten, zuerkannt.

Gottlieb-Duttweiler-Preis. Der Ernährungswissenschaftler Egon Kodicek, Direktor des Dunn Nutritional Laboratory der Universität Cambridge (England), erhielt den Gottlieb-Duttweiler-Preis in der Höhe von 20 000 Franken. Besonders verdient gemacht hatte sich Kodicek bei der Erforschung der Pellagra-Krankheit, die durch Mangel an Niacin entsteht, einem wichtigen Vitamin der B-Gruppe. Ebenso ge-

John-Eggert-Preis-Stiftung

Am 1. August 1971 hat Professor Dr. John Eggert, der bekannte Photochemiker und ehemaliger Vorstand des Photographischen Institutes der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, sein achtzigstes Lebensjahr vollendet. Zu diesem Anlaß wurden von Freunden, Kollegen, Schülern und Firmen Mittel zur Verfügung gestellt, aus denen der Jubilar eine

John-Eggert-Preis-Stiftung

errichtet hat; um junge Wissenschaftler auf dem Gebiet der «Bildwissenschaft» im weitesten Sinne in Abständen von ein bis zwei Jahren auszeichnen zu können. Die erste Ausschreibung erfolgt in nächster Zeit.

Auskünfte vermittelt das Sekretariat des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Falkenstrasse 12, CH-8008 Zürich.

lang es dem Geehrten, die Rachitits wirksam einzudämmen, indem er die Zusammenhänge der Vitamine D₂ und D₃ aufzeigte.

Die Eidgenössische Technische Hochschule Zürich verlieh Dr. phil. Berthold Sturm, Direktor der Abteilung für angewandte Physik der Farbenfabriken Bayer in Leverkusen, die Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften ehrenhalber, in Anerkennung seiner Verdienste um die Entwicklung der Meß- und Regeltechnik.

Die Universität Neuenburg verlieh anlässlich ihres Dies academicus dem Physiker Raffael Armenteros, ständigem Mitglied des CERN in Genf, den Titel eines Ehrendoktors.

Dechema-Preis. Der Dechema-Preis der Max-Buchner-Forschungsförderung in Höhe von 10 000 DM wurde Dr.-Ing. Lothar Reh, Frankfurt am Main, zuerkannt. Er erhielt den Preis für seine Untersuchungen von Verbrennungsvorgängen in Wirbelschichten, für die Arbeiten auf dem Gebiet stark expandierter Wirbelschichten und deren Anwendung auf endotherme Reaktionen zwischen Gasen und feinkörnigen Feststoffen sowie für die großtechnische Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Kalzination von Aluminiumhydroxid in zirkulierenden Wirbelschichten.

Dr. Max Rutishauser, Direktor der Cellulose Attisholz AG und Vizepräsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, wurde in die im Jahre 1966 gegründete «International Academy of Wood Science» gewählt. Dr. Rutishauser ist der erste Industrievertreter in diesem internationalen Gremium.

Die medizinische Fakultät der Universität Basel verlieh Dr. Adolf Walter Jann, Verwaltungsratspräsident der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, den Titel eines Ehrendoktors für seine Verdienste um eine zweckfreie Grundlagenforschung.

Prof. P. D. Bartlett, Harvard University, Cambridge (Mass., USA), wurde zum Ehrenmitglied der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft ernannt.

Themenplan der Chimia 1973

Monatsschrift des Schweizerischen
Chemiker-Verbandes

Praxis Technik Industrie

1 Januar	Die apparative Einrichtung des chemischen Laboratoriums
2 Februar	Meß- und Regeltechnik, Automation (INEL, 6. bis 10. 3. 73)
3 März	Verfahrenstechnik Tagung des SchV, 3. 2. 73 (MUBA, 7. bis 17. 4. 73)
4 April	Industrielle Organisation chemischer Betriebe
5 Mai	Hygiene und Arbeitsphysiologie
6 Juni	Chemisches Apparatewesen (Achema, 20. bis 27. 6. 73)
7 Juli	Instrumentalanalyse, Säulen-Flüssigchromatographie (Symposium SchV, 3. bis 5. 5. 73)
8 August	Kunststoffe und Kunstfasern
9 September	Oberflächenbehandlung, Korrosionsschutz
10 Oktober	Luftverunreinigung und ihre Bekämpfung
11 November	Die Nahrungsmittelindustrie
12 Dezember	Datenverarbeitung im chemischen Laboratorium und Betrieb

Ernennungen

Universität Basel. Dr. phil. *Willem B. Stern* hat sich für das Gebiet der Geochemie habilitiert. – PD Dr. *Helmut Sigel* und PD Dr. *Andreas Zuberbühler* erhielten Lehraufträge, beide für das Gebiet der allgemeinen und anorganischen Chemie.

Universität Bern. An der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät wurde das mit Regierungsbeschluß vom 19. Juli 1972 errichtete Lektorat für theoretische Organische Chemie, speziell semiempirische Bindungstheorie, für die Dauer von drei Semestern (1. Oktober 1972 bis 31. März 1974) Dr. *Reinhard Keese*, Oberassistent am Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich, übertragen. – Dr. *Erwin Frei*, Leiter der Abteilung für Agrikulturchemie an der Eidgenössischen Forschungsanstalt für landwirtschaftlichen Pflanzenbau in Zürich-Reckenholz, wurde auf den 1. April 1973 mit dem vom Regierungsrat bewilligten zweistündigen Lehrauftrag für Agrarpädologie betraut.

Universität Fribourg. Dr. C. W. *Schläpfer* wurde mit einem Lehrauftrag für anorganische Chemie betraut.

Universität Lausanne. Der Waadtländer Regierungsrat ernannte Dr. *André Merbach*, Assistenzprofessor am Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Lausanne, auf den 1. April 1973 zum Extraordinarius. – Prof. Dr. *Georges Brunisholz*, Direktor des Instituts für anorganische und analytische Chemie, wurde zum Dekan der naturwissenschaftlichen Fakultät gewählt. – Als neue or-

dentliche Professoren wurden in ihr Amt eingesetzt: P. *Feschotte* für allgemeine Chemie, L. *Rinderer* für Experimentalphysik und J.-C. *Etter* für Pharmakologie.

Universität Zürich. Dr. *Jerome D. Swalen*, Leiter der Forschung auf dem Gebiet der Molekularphysik am IBM-Forschungslaboratorium in San José in Kalifornien, wird als Gastdozent während des Wintersemesters 1972/73 Vorlesungen in englischer Sprache über die Laserspektroskopie von Molekülen halten.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Dr. sc. nat. *Heinz Ambühl*, zur Zeit Leiter der Sektion Hydrobiologie der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz, wurde als außerordentlicher Professor für Hydrobiologie gewählt. – Es wurden zu Assistenzprofessoren ernannt: PD Dr. sc. techn. *Thomas Leisinger* für Mikrobiologie, Dr. sc. techn. *Walter Schaufelberger* für Automatik, PD Dr. phil. *Kurt Hermann Wüthrich* für Biophysik, *Max Steiner*, dipl. Masch.-Ing., für Meß- und Regeltechnik. Dr. *Roland E. Engler* erhielt die *venia legendi* für das Gebiet der Physik.

Neuer Präsident der P.I.A. Die Pharmaceutical Industries Association in the EFTA (P.I.A.) hat für die Jahre 1973/74 den Präsidenten der Interpharma, Dr. *Walter Faber*, von der Ciba-Geigy AG, zu ihrem neuen Vorsitzenden ernannt.

Berichte Informationen

Preis «Biochemische Analytik»

Böhringer Mannheim GmbH hat den mit 10 000 DM dotierten Preis gestiftet; er wird für hervorragende Arbeiten auf dem Gebiet der biochemischen Analytik alle zwei Jahre anlässlich der Tagung «Biochemische Analytik» in München vergeben. Für die Verleihung während der Tagung 1974 (23. bis 26. April) können jeweils eine Arbeit oder mehrere Arbeiten über ein Thema, die in der Zeit zwischen dem 1. Oktober 1971 und dem 30. September 1973 publiziert oder zur Publikation angenommen sein müssen, bis spätestens 15. November 1973 in dreifacher Ausfertigung eingereicht werden an:

Prof. Dr. Dr. *Ivar Trautschold*, Sekretär für den Preis «Biochemische Analytik», Medizinische Hochschule Hannover, D-3 Hannover-Kleefeld, Karl-Wiechert-Allee 9.

Stiftungsfest der ETH Zürich

Am Freitag, 17. November, feierte die Eidgenössische Technische Hochschule Zürich im Kongreßhaus den ETH-Tag 1972. Aus dem Bericht des Rektors Prof. Dr. *Pierre Marmier* über das abgelaufene Studienjahr 1971/72 geht hervor, daß die ETH Zürich 1362 neue Studierende (im Vorjahr 1302) aufgenommen hat, womit sich die Gesamtzahl der Studierenden auf 6864 (6776) erhöhte, davon 1022 (955) Doktoranden. Verhältnismäßig stärker angestiegen ist die Zahl der Dozenten, nämlich der Professoren auf 247 (232) und der Lehrbeauftragten auf 297 (239), so daß sich das Zahlenverhältnis von Dozenten zu Studierenden erneut verbessert hat.

Die Ansprache zum ETH-Tag, in dessen Rahmen am 24./25. November ein Symposium über «Sicherheit im Straßenverkehr» stattgefunden hat, hielt Prof. Dr. *Heinrich Ursprung*, Leiter des Symposiums. Ausgehend von alltäglichen gefährlichen Erlebnissen im Straßenverkehr bezeichnete er das Phänomen von 1700 Toten und 34 000 Verletzten pro Jahr als eine Katastrophe, die aber im Gegensatz

zu Flugzeug- und Lawinenunfällen mit Achselzucken zur Kenntnis genommen wird. «Ist es nicht möglich, die Sicherheit im Straßenverkehr zu erhöhen? Doch, es ist möglich, wenn wir nur alle wollen.» Straßenbenutzer, Straßenbauer und Fahrzeugproduzenten dürften nicht das Recht beanspruchen, dauernd gefährliche Situationen heraufzubeschwören. Der Redner plädierte dafür, mit unkonventionellen Maßnahmen wie im Fahrzeug eingebauten Höchstgeschwindigkeiten, Verkaufsverboten für unsichere Fahrzeuge oder dem Einbau von Verlangsamungsschwellen in Quartierstraßen gegen den Straßentod zu kämpfen. Kommerzielle und psychologische Widerstände gegen als wirkungsvoll bekannte Maßnahmen sollten nicht mehr für die Ausrede der politischen Undurchführbarkeit gebraucht werden. «Es ist nicht richtig, auf die Handels- und Gewerbefreiheit und die Persönlichkeitsrechte des einzelnen zu pochen, wenn auf der andern Seite der Verlust von Menschenleben steht.» Zum Schluß appellierte Professor Ursprung an die Bevölkerung, in einer Grundwelle der Auflehnung gegen die Unzulänglichkeiten des Straßenverkehrs die rasche politische Durchsetzung von folgerichtigen Maßnahmen zu ermöglichen.

Die Würde eines Ehrendoktors der technischen Wissenschaften wurde an Dr. phil. *Berthold Sturm*, Leverkusen/Deutschland, verliehen, dessen Verdienste um die Entwicklung der Meß- und Regeltechnik von Professor *Hans W. Krause*, Vorstand der Abteilung für Maschineningenieurwesen, dargestellt wurden. Rektor Marmier konnte anschließend den Georg-A.-Fischer-Preis an dipl. Masch.-Ing. *Robert Weinmann* für seine vorzügliche Diplomarbeit vergeben und die silberne Medaille der ETH für die Doktorarbeiten von *Sina Escher* (Abteilung für Chemie), *André Antille*, *Robert Bieri* und *Jürg Fröhlich* (alle Abteilung für Mathematik und Physik), ebenso für die Diplomarbeit von *Walter Braun* sowie für die gemeinsame Diplomarbeit von *Bedrich Hosticka* und *Julius Selecky* (alle Abteilung für Elektrotechnik). Das Akademische Orchester unter der Leitung von Dr. R. Meylan und die Zürcher Singstudenten unter der Leitung von Dr. L. Rybach mit den Solisten Ruth Rohner, Sopran, und Dr. Howard Nelson, Bariton, boten Werke von Mozart und Manuel de Falla dar. PLK

Filme zum Physikalisch-chemischen Praktikum an der ETH Zürich *

Moderne Lehrmethoden, wie Filmdemonstrationen, werden heute im Hochschulunterricht in der Chemie kaum verwendet. Der Hauptgrund dafür dürfte in einem Mangel an geeigneten Lehrmitteln liegen. Wir haben uns deshalb am physikalisch-chemischen Laboratorium der ETH-Zürich entschlossen, einige Lehrfilme zum physikalisch-chemischen Praktikum herzustellen.

Das Ziel dieser Filme besteht in der Vermittlung von praktischen Kenntnissen an die Studierenden. In den Filmen soll gezeigt werden, wie gewisse Laboroperationen durchgeführt oder wie Instrumente bedient werden. Gegenüber geschriebenen Anleitungen, in denen solche Beschreibungen schwerfällig und unanschaulich wirken, gestattet der Film eine klare und übersichtliche Darstellung des zeitlichen Ablaufes solcher Vorgänge. Durch die Filmdemonstration soll das Niveau der Experimentiertechnik erhöht werden. Die Herstellung der Filme erfordert eine konsequente und sorgfältige Versuchsdurchführung unter Berücksichtigung aller Details. Durch den Film kann das so erworbene «know how» registriert und über längere Zeit

korrekt vermittelt werden. Die Assistenten werden dadurch in den Praktika von den Routinedemonstrationen befreit und haben somit mehr Zeit, den Studenten zu helfen, wenn bei der aktiven Versuchsdurchführung Schwierigkeiten auftreten.

Bis heute wurden vier Filme zu den folgenden Themen hergestellt:

Probenzubereitung in der	
Infrarotspektroskopie	3 Teile zu 4 min
Feinvakuum	1 Teil zu 10 min
Oberflächenspannung	2 Teile zu 5 min
Verbrennungswärme	2 Teile zu 5 min

Die ersten beiden Filme wurden in Zusammenarbeit mit kommerziellen Filmproduzenten (Condor-Film, Cadia-Film) auf 16-mm-Farbfilm gedreht. Die letzten beiden Filme wurden von eigenen Assistenten mit einer Amateur-Filmkamera auf Superacht-Film aufgenommen. Der Zeitaufwand zur Herstellung eines 10-Minuten-Filmes belief sich für ein Team von drei Assistenten auf 14 Tage.

Das Kurzdrehbuch des Films «Probenzubereitung in der Infrarotspektroskopie» soll zeigen, wie ein typischer Praktikumsfilm aufgebaut ist:

1. Teil IR-Spektren von Gasen.
Zusammensetzen einer vakuumdichten 10-cm-IR-Gaszelle mit Natriumchlorid-Fenstern. Einfüllen eines Gases unter bestimmtem Druck. Bedienung der Vakuumanlage.
2. Teil IR-Spektren von Flüssigkeiten.
 - A. Niederviskose Flüssigkeiten. Warnung: NaCl-Fenster sind feuchtigkeitsempfindlich. Aufbau und Montage einer IR-Flüssigkeitszelle. Füllen und Messen im IR-Spektrographen. Reinigung und korrekte Aufbewahrung der Zellen in heizbarer Schachtel.
 - B. Hochviskose Flüssigkeiten. Zusammensetzen einer Sandwichzelle mit Spacer.
3. Teil Festkörper.
 - A. Lösungen. Gleiche Aufnahmetechnik wie niederviskose Flüssigkeiten. Typische Lösungsmittel für IR-Spektroskopie und ihre spektralen Sperrgebiete.
 - B. Nujol-Mull.
Falls unlöslich in IR-Lösungsmitteln. Für qualitatives Arbeiten. 5 mg Substanz mit einem Tropfen Nujol während 3 min mit Vibrator mischen. Gleiche Aufnahmetechnik wie hochviskose Flüssigkeiten.
 - C. KBr-Preßling.
IR-transparent von 2 bis 15 μ . 500 mg KBr und 1 bis 2 mg Substanz im Mörser innig vermischen. Zusammensetzen des Preßwerkzeuges. Herausnehmen des Preßlings. Messung.

Von wesentlicher Bedeutung für den Lehrerfolg, den man mit Praktikumsfilmen erzielen kann, ist die Art der Präsentation. Die ersten Versuche, den Film entweder als Farbfilm im Hörsaal oder über ein internes Fernsehnetz direkt in den Praktikumsälen zu zeigen, ergaben nicht den gewünschten Erfolg. Nach einmaligem Betrachten einer Filmdemonstration waren die Praktikanten nicht in der Lage, auch einfache Operationen korrekt nachzuvollziehen. Ein Lehrerfolg wird nur dann erzielt, wenn der Praktikant die gezeigten Handlungen unmittelbar nachher im Labor selbst ausführen kann. Die bei der selbständigen Ausführung auftretenden Unsicherheiten können bei einer zweiten Betrachtung, bei welcher der Praktikant motiviert auf Details achtet, geklärt werden. Der Praktikant muß also die Möglichkeit

* Entstammt einem Referat von U. P. Wild, H. Abplanalp und Hs. H. Günthard, am Chem-Film-Symposium, Les Rasses, 23. und 24. September 1972

haben, die Filme zu einem Zeitpunkt zu betrachten, der durch seine Tätigkeit im Labor bestimmt ist. Durch Aufstellen eines Kassettenprojektors im Labor konnte diese Forderung technisch realisiert werden. Mit einem einzigen Handgriff können die Praktikanten den gewünschten Film einlegen und ihn zu einem beliebigen Zeitpunkt betrachten. Neben der angestrebten Entlastung der Assistenten konnte auch die Anzahl der Beschädigungen durch unsachgemäße Behandlung der Praktikumsapparaturen reduziert werden.

Rationalisierung bei der Wahl eines technischen Kunststoffes

Die Wahl des für eine industrielle Anwendung oder ein bestimmtes Verfahren geeigneten Kunststoffes setzt voraus, daß die Ingenieurbüros, die Planungsbüros in der Industrie, wie auch die Verbraucher und Verarbeiter von Kunststoffen, die nicht über ein eigenes technisches Büro verfügen, über die Eigenschaften dieser Werkstoffe unterrichtet sind. Die Nichtbeachtung auch nur eines einzigen Faktors, sei es durch Unkenntnis oder aus Versehen, kann in vielen Fällen zu kostspieligen Mißerfolgen führen.

Die Abteilung für Datenauswertung und -übermittlung (D. A. T. I.) des Battelle-Forschungszentrums in Genf hat angesichts der Fülle an Angaben und Daten aus den verschiedenen Quellen, die bei einer derartigen Auswahl berücksichtigt werden müssen, eine «Studie über die Rationalisierung bei der Wahl eines Kunststoffes im Hinblick auf einen gegebenen Anwendungsfall und in Abhängigkeit seiner wichtigsten Eigenschaften» vorbereitet, deren Zweck darin besteht, die Auswertung technischer Informationen zu beschleunigen, zu systematisieren und vor allem zu verbessern.

Die Verschiedenartigkeit der Informationsquellen und die Vielzahl der verfügbaren Daten erschweren das systematische Ordnen der Angaben erheblich. Selbst die Auswertung von Tabellen und Listen über die unterschiedlichen Eigenschaften der einzelnen Kunststoffe, so vollständig sie auch sein mögen, kann den Ingenieur zur falschen Wahl führen. Auf genauere Angaben über die technologischen Besonderheiten eines Materials und eine Beurteilung seiner Nachteile kann daher nicht verzichtet werden.

Diese Studie, die von den interessierten europäischen Unternehmen gemeinsam finanziert wird, soll ebenfalls eine Beschreibung der Herstellungsverfahren für die einzelnen Kunststoffe und Angaben über die heute üblichen und in Zukunft möglichen Anwendungen beinhalten und so auch die zukünftigen Absatzmöglichkeiten für die einzelnen Kunststoffe aufzeigen. Die Ergebnisse dieser Studie sollen dem Unternehmer und dem Ingenieur helfen, bei der optimalen und rationellen Anwendung von Kunststoffen kostbare Zeit zu sparen.

Battelle, Genf

Resultate der Pharmaforschung

Laut Aussagen des international anerkannten Pharmaexperten, Dr. Paul de Haen, werden in Zukunft mehr neue Medikamente aus Europa und Japan als aus den Vereinigten Staaten stammen. Seine jährliche Analyse zeigt, daß in den USA im letzten Jahr nur 14 neue chemisch einheitliche Wirksubstanzen registriert und damit zur therapeutischen Verwendung freigegeben werden konnten.

Zahlreiche Beobachter in sämtlichen Industrieländern wiesen in den letzten Jahren darauf hin, daß allzu strenge Vorschriften der Regierungen die Forschung behindern würden. Es sollen in den USA letztes Jahr nur 94 neue Produkte eingeführt worden sein, während es im Jahre zuvor noch 110 und anno 1955 sogar 403 waren.

Von den 94 neuen Produkten waren bloß die genannten 14 eigentliche Originalpräparate, 29 stellen Kombinationen

bereits bekannter Arzneistoffe dar, und der Rest bestand aus Duplikaten. Sogar die Zahl neuer Verabreichungsformen schon eingeführter Arzneimittel blieb unter 150, wobei während der fünfziger Jahre jährlich über 400 solche neue galenische Formen eingeführt worden waren.

Nur 46 Hersteller brachten letztes Jahr neue Produkte auf den Markt, verglichen mit 65, 109 und 124 in früheren Jahren.

Dennoch gibt die pharmazeutische Industrie immer bedeutendere Geldsummen für die Forschung aus: in den USA letztes Jahr 681 Millionen Dollar, das Jahr zuvor 619 Millionen, 1965 351, 1960 238 und 1955 91 Millionen. Weltweit werden die Aufwendungen der Arzneimittelindustrie für Forschung und Entwicklung für das Jahr 1972 auf über 5 Milliarden Schweizer Franken geschätzt, wovon etwa 1 Milliarde allein von den großen pharmazeutischen Firmen, welche in Basel beheimatet sind, ausgehen werden.

Dabei ist zu sagen, daß die großen forschungsorientierten pharmazeutischen Firmen Europas nicht nur in ihren eigenen Ländern, sondern auch in den USA und in andern Teilen der Welt ihre Forschung betreiben. 25 bis 30 Prozent der neuen Originalpräparate, die in den letzten Jahren den strengen Bestimmungen der USA zu genügen vermochten, werden schweizerischen Firmen zugeschrieben.

Das hervorragendste neue Medikament des Jahres 1971 ist nach Ansicht von Dr. de Haen ein Mittel gegen die Tuberkulose, welches ein italienisches und ein schweizerisches Unternehmen gemeinsam entwickelt hatte.

Dr. de Haen veröffentlichte eine «Prospektivliste» mit 50 vielversprechenden Arzneimitteln, welche im Moment Gegenstand der industriellen Forschung in den Vereinigten Staaten darstellen. Davon sind 30 bereits in einigen Staaten eingeführt, doch bis jetzt noch kein einziges in den sehr strengen USA. Manche dieser Produkte stehen den Ärzten in gewissen Ländern schon bis zu zehn Jahren zur Verfügung, jedoch nicht den amerikanischen Ärzten.

Fast alle großen amerikanischen Pharma-Firmen entwickelten ein oder zwei (gesamthaft 30) dieser 50 Produkte. Deutsche Unternehmen entwickelten 7, britische 1, schwedische 1, holländische 1, japanische 1 und schweizerische 9 dieser vielversprechenden Präparate.

Pharma Information, Basel

Die Boden/Wasser/Luft-Hygiene als Aufgabe der Gesellschaft

Tagung der Schweizerischen Vereinigung
von Färbereifachleuten
28. Oktober 1972

Die Tagung wurde durch den eindrücklichen Film der Sandoz AG, Basel, mit dem Titel «Bedrohte Natur» eingeleitet, der in erschreckender Weise aufzeigte, wie unsere Umwelt seit Urzeiten ausgebaut und einem Ungleichgewicht entgegengeführt wurde. Z. B. allein eine Sonntagsausgabe der «New York Times» erfordert einen Wald von 77 ha. Von den einst 170 Millionen ha Wald in den USA existieren nur noch 7 Millionen. Eine 20 cm dicke Schicht bebaubaren Bodens kann innerhalb von 15 Jahren durch Erosion verschwinden, zur Wiederbildung sind aber bis zu 7000 Jahre notwendig. Die Weltbevölkerung wird täglich um 180 000 Menschen vermehrt. Die Gefahren sind erkannt worden und werden in den meisten Ländern mit Erfolg bekämpft.

Im ersten Vortrag, dem Hauptreferat, sprach dann Dr. E. Merian (Sandoz AG) über «Die menschliche Verpflichtung als Fach- und als Privatmann gegenüber der Umwelt». Er vermittelte eine Übersicht über neue technische Möglichkeiten in der Textilindustrie, wo bereits wertvolle Arbeit geleistet worden ist: Rationalisierungsmaßnahmen mit um-

weltfreundlichem Aspekt, Verbesserung der Arbeits- und Lufthygiene, teilweise Ausmerzungen von nicht abbaubaren oder toxischen Produkten sowie die Einführung umweltfreundlicher Technologien und den Anschluß an kommunale Abwasseranlagen. Allerdings, so wurde betont, reiche dies noch bei weitem nicht: Der tägliche Wasserverbrauch z. B. betrage heute pro Kopf der Schweizer Bevölkerung über 500 Liter, obwohl physiologisch nur 2 bis 3 Liter täglich notwendig seien. Sollte man also nicht noch sparsamer mit dem Wasser umgehen? Zur menschlichen Verpflichtung innerhalb dieses Fragenkomplexes zitierte Dr. Merian drei hochaktuelle Ereignisse der letzten Zeit, das Roche-Jubiläumssymposium «The Challenge of Life», dann den Bericht des Club of Rome «The Limits of Growth» und die UNO-Konferenz über die Umwelt des Menschen, Stockholm. Aus allen dreien spricht die Besorgnis über eine Entwicklung in unserer Umwelt, die zu stoppen die wichtigste Aufgabe unserer Generation und der kommenden sein wird. Denn verschiedene Wirkungen äußern sich erst mit einer erheblichen zeitlichen Verzögerung, eine bemerkbare Umweltverschmutzung nämlich erst durchschnittlich 20 Jahre nach der Produktionsaufnahme. Daraus leitet sich unsere Verantwortung für eine gesunde Zukunft ab, die um so schwerer wiegt, als in den letzten Jahrzehnten die fünf weltweit wichtigsten Grunderscheinungen, nämlich Bevölkerung, Industrialisierung, Unterernährung, Ausbeutung der Rohstoffreserven und Zerstörung des Lebensraumes exponentiell wuchsen. Die chemische Industrie der Schweiz gibt denn auch in den nächsten 10 Jahren 15 bis 25 % ihrer Investitionen und 7 bis 10 % ihrer Betriebskosten für Umweltschutz aus. All dies ist mit hohen Kosten verbunden, «aber», so schloß Dr. Merian sein ausgezeichnetes Referat, «der zu bezahlende Preis ist jedoch gering, wenn man damit eine gesunde Umwelt für uns und unsere Familien erkaufen kann».

Zur «Bedeutung der Luftreinhaltung für Wirtschaft und Allgemeinheit» äußerte sich anschließend PD Dr. B. Böhlen (Eidgenössisches Amt für Umweltschutz). Er kam zunächst auf die Zielsetzung zu sprechen. Die Biosphäre sei mit ihren Elementen Boden, Wasser, Luft, Klima, Pflanzendecke und Tierwelt im Sinne einer langfristigen Daseinsvorsorge optimal zu erhalten und zu entwickeln. Warum aber genügen bereits eingeleitete Maßnahmen nicht, dieses Ziel zu erreichen? Weil viele, so betonte Dr. Böhlen, den heutigen Erkenntnissen anzupassen seien. So sei dem raschen Bevölkerungs- und Wirtschaftswachstum der letzten Jahrzehnten als Primärursache der eingetretenen Umweltveränderungen ganz besonders Rechnung zu tragen. Aber es fehlten außer wichtigen Entscheidungsgrundlagen auch Kenntnisse über die Auswirkungen gewisser Luftfremdstoffe und deren synergetischen und additiven Effekte.

Schließlich entbehrten gewisse Maßnahmen vielfach eines präventiven und evolutiven Charakters: sie mußten daher gegenüber den tatsächlichen Anforderungen immer mehr in Rückstand geraten. Über die grundsätzlichen Strategien – Anwendung optimaler Technologien und Einhaltung einer bestimmten Umweltqualität – kam der Referent auf die Bedeutung der Luftreinhaltung zu sprechen. In medizinisch-biologischer Hinsicht bedeute dies sowohl Schutz des Menschen als auch der natürlichen Umwelt. Dabei müsse nicht nur der akuten Einwirkung, sondern auch der Tatsache Rechnung getragen werden, daß gewisse Schadstoff-Immissionen in Pflanzen und Tieren sowie im Boden akkumulieren und dadurch eventuell über Nahrungsmittelketten letztlich den Menschen gefährden.

Eine ähnliche Zielsetzung gilt auch vom wirtschaftlichen Standpunkt aus. Maßnahmen müßten jedoch an der Quelle getroffen werden. So könnten emissionsarme Roh- und Brennstoffe, emissionsarme Produktionsverfahren, zusätzliche Reinigungsaggregate, ein günstiger Standort und die

räumliche bzw. zeitliche Begrenzung von Emissionen eine wesentliche Verbesserung bringen. Sicher sei, so schloß Dr. Böhlen, daß auch bezüglich Luftreinhaltung künftig mit verschärften Vorschriften zu rechnen ist; Behörden, Wirtschaft und Wissenschaft müßten sich darauf in enger Zusammenarbeit vorbereiten.

Zu den «Zusammenhängen zukünftiger Technologien der Abwasserreinigung inkl. nichtbiologischer Methoden» äußerte sich Prof. Dr. W. Stumm (EAWAG, Dübendorf, und ETH, Zürich). Vom Gewässerzustand ausgehend, stellte Professor Stumm fest, daß vor 20 bis 30 Jahren noch die biogenen (häuslichen) Abwässer im Vordergrund standen. Inzwischen sei die Produktion an synthetischen Chemikalien exponentiell gewachsen. Die Produkte akkumulieren sich im Meer, weil dies «sozusagen die letzte Verteidigungslinie» darstellt. Das jedoch sei nicht ungefährlich, da die dort stattfindenden Prozesse wichtige Faktoren, z. B. das Klima, regulierten. Aber auch die Belastung der Flüsse sei ungeheuer: So werden z. B. 20 % der Rheinbelastung schon in der Schweiz eingebracht, und selbst bei den Schweizer Binnengewässern sei die Lage prekär. So zeige das Beispiel der Glatt, daß ein Fluß zum Abwasserkanal werden könne, obwohl die daran anliegenden Gemeinden an moderne Kläranlagen angeschlossen sind. Es müßten also völlig neue Technologien verwirklicht werden, betont Professor Stumm, da selbst Anlagen neuester Provenienz ständig von der Entwicklung überholt würden.

Solche Möglichkeiten bieten sich in zur mechanischen und biologischen Reinigung zusätzlichen Verfahren wie Flokulation und Adsorption, chemische Behandlung u. a. m. In der Schweiz könnten solche Stufen an die biologische Phase angeschlossen werden; in den USA werden derartige physikalisch/chemisch wirkende Anlagen direkt verwendet. Zu diesen «externen» Methoden kommen selbstverständlich die betriebsinternen Maßnahmen, denn «nicht die Therapie in Anlagen, sondern Präventivmaßnahmen im Betrieb» heiße die zukünftige Devise.

Ba

«Umwelt und Verpackung», eine amtliche Druckschrift der Stadt New York

In einem 111 Seiten umfassenden Bericht hat die Wirtschaftssachverständige *Carolyn Brancato Harris* der städtischen Verwaltung für Umweltschutz von New York eine Reihe von Angriffen gegen Quellen der Umweltverschmutzung in fester Form eingeleitet. Dieses Material liegt seit kurzem dem Wirtschaftsausschuß des Senats der Vereinigten Staaten, Unterausschuß für Umweltfragen, vor. Die Verfasserin spielte bei den Verhandlungen um die städtische Besteuerung der Abfälle von Kunststoffverpackungen als Zeugin eine wichtige Rolle. Bekanntlich ist diese Steuer, die 2 Cent je Pfund betragen sollte, inzwischen als gesetzlich unzulässig erklärt worden, nachdem die Verpackungsindustrie dagegen Einspruch erhoben und eine gerichtliche Entscheidung darüber erreicht hatte. Damit ist indes nicht gesagt, daß nicht neue Versuche unternommen werden, um die Beseitigung von Kunststoffabfällen doch noch zu besteuern.

Wie es in dem Bericht heißt, dessen Titel «The Environment and Packaging» lautet, stellen Verpackungsmaterialien den größten Einzelanteil beim städtischen Hausunrataufkommen dar und gehören zu den Bestandteilen von festem Hausmüll, der am raschesten zunimmt. Daher bezeichnet es die Verfasserin als zweckmäßig, mit diesen Angriffen bei einem Bestandteil zu beginnen, der häufig einem nützlichen Zweck dient, für gewisse Übertreibungen in Form von Überverpackung und Verpackung zu Werbezwecken mehr verantwortlich ist als einer sinnvollen Aufgabe zu dienen. Die größte Schuld trifft in dieser Hinsicht die Industrie für

Schönheitsmittel. Diese gibt nach ihrer Schätzung 12,7 % für Verpackungen aus; bei der Industrie für Heilmittel sind es dagegen nur 4,8 %, bei Brot 5,0 %, bei Keksen und ähnlichen Backwaren 10,2 %, bei Kaugummi 5,1 %, bei Spielen und Spielsachen 4,2 %, bei tiefgekühltem Obst und Gemüse 8,4 %, bei Haushaltgeräten nur 2,0 % und 0,6 % bei Rundfunk- und Fernsehgeräten.

Die Tendenz in Richtung kleinerer Verpackungsgrößen bezeichnet die Verfasserin als kostspielig und ökologisch ungesund; denn sie bedeutet eine schlechtere Ausnutzung des Raumes in Fahrzeugen der Müllabfuhr und in Abladeplätzen.

Wie Kunststoffe in den letzten fünf Jahren die vier wichtigsten Behältergruppen verdrängt haben, zeigen darüber veröffentlichte Statistiken: Der Anteil von Verpackungen aus Kunststoffen für Chemikalien, für Haushalt- und Industriezwecke hat sich von 64 auf 80 % erhöht, der für Schönheitspflege- und Schönheitsmittel von 21 auf 44 %, der für Heilmittel um 7 auf 11 %, der für Lebensmittel und Getränke von 0,5 auf 2 %.

Bi

Londoner Konferenz über Meeresverschmutzung

Die Meeresverschmutzung ist das Thema einer Konferenz, zu der Vertreter aus 75 Ländern sowie acht UN-Organisationen und Beobachter von acht weiteren Ländern nach London gekommen sind. Die Beratungen dauerten bis 10. November 1972.

Die Tagung ist das direkte Ergebnis der Umweltschutzkonferenz der UNO, die im Juni in Stockholm stattfand. Die britische Delegation unter der Leitung von Peter Walker, Minister für Umweltfragen, hatte auf die Abhaltung einer internationalen Konferenz gedrängt, um Maßnahmen zur Bekämpfung der Abfallversenkung im Meer zu erörtern. Großbritannien betrachtet dies als eine Frage von höchster Bedeutung und als fundamentalen Schritt bei der Lösung der Verschmutzungsprobleme.

Man hofft, daß es den Konferenzteilnehmern gelingen wird, Einigung über allgemeine Richtlinien zu erzielen, die das Versenken von Substanzen im Meer verhindern, die für die Meeresumwelt gefährlich sind oder sein könnten. Hierzu gehören nichtabbaubare Chemikalien wie Insektizide auf Organochlor-Basis, Schwermetalle und Öl- und Teerrückstände. Wenn erst einmal generelle Einigung erzielt worden ist, werden wahrscheinlich detailliertere regionale Vereinbarungen folgen – möglicherweise entsprechend den Grundzügen der Vereinbarung, die zwischen Küstenländern der Nordsee und des Nordatlantiks bereits über die Abfallbeseitigung in diesen Gewässern getroffen wurde.

Eine Einigung über die Bekämpfung der Abfallbeseitigung im Meer ist nach britischer Auffassung der erste notwendige Schritt zur Säuberung der Weltmeere, die sich jetzt in einer realen und unmittelbaren Gefahr befinden.

Die weiteren Schritte werden sich mit der Säuberung der Flüsse befassen, die ins Meer fließen.

Bi

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft. 11. Januar: Professeur L. Ghosez (Laboratoire de Chimie Organique, Université de Louvain, Belgique), α -Chlorenamines, New Versatile Reagents for Organic Synthesis (17.15 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität).

Biochemische Vereinigung Bern. 18. Januar: Professor Dr. K. Winterhalter (Miescher-Institut, Basel), Die Molekularbio-

logie des Hämoglobins (17.00 Uhr im Hörsaal des Medizinisch-Chemischen Instituts der Universität).

Chemische Gesellschaft Fribourg. 9. Januar: Dr. W. Oppolzer (Sandoz AG, Basel), Stereokontrollierte Synthesen von Heterozyklen durch intramolekulare Cycloadditionen.

Chemische Gesellschaft Zürich. 10. Januar: Professore Paolo Corradini (Laboratorio di Chimica Generale ed Inorganica, Università di Napoli, Italien), Conformational isomorphism in polymeric systems (18.15 Uhr im Saal D 2, Chemiegebäude der ETH, Universitätstraße 6).

Chemisches Kolloquium der Universität Zürich. 16. Januar: Professor H. G. von Schnering (Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster, Münster-Westfalen), Chemie und Strukturchemie der Polyphosphide (17.00 Uhr im Hörsaal 102 der Chemischen Institute der Universität).

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich. 11. Januar: Michel Auer (Hermence), Die Entwicklungsgeschichte der Kamera (17.15 Uhr im Hörsaal 22 f, Clausiusstraße 25).

Bücher

Analytikum. Methoden der analytischen Chemie und ihre Grundlagen. Herausgegeben von einem Autorenkollektiv. 550 Seiten. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1971. Plasteinband MDN 52,-.

Mit dem *Analytikum* wurde ein origineller Versuch unternommen, den analytisch-chemischen Unterricht auf eine moderne Basis zu stellen. Dies geht unmittelbar aus dem Aufbau des Buches hervor. Das Inhaltsverzeichnis enthält folgende Kapitel: 1. Einführung, 2. Beurteilung von Analysenverfahren und Meßwerten, 3. Methoden auf der Grundlage chemischer Reaktionen, 4. Elektroanalytische Methoden, 5. Angewandte Spektroskopie, 6. Radiometrische Analysenmethoden, 7. Trennmethode, 8. Das analytische Problem, A. 1. Gesichtspunkte der Technisierung und Automatisierung, A. 2. Einführung in die elektrische und elektronische Meßtechnik. – Wie es bei dem breiten Spektrum und dem beschränkten Umfang des Buches zu erwarten ist, wurde bei der Beschreibung der einzelnen Methoden das Hauptgewicht auf die theoretischen Hintergründe gelegt. Demgegenüber kommen naturgemäß praktische Aspekte manchmal zu kurz. So fehlen besonders für Anfänger sehr nützliche numerische Übungsaufgaben völlig. Insgesamt dürfte sich das *Analytikum* weniger für ein Selbststudium oder den Anfängerunterricht als für den fortgeschrittenen Unterricht eignen. Außerdem vermittelt es einen guten allgemeinen Überblick über die Anforderungen, die an wissenschaftlich arbeitende Analytiker gestellt werden. – Es ist unvermeidlich, daß ein solches Buch in einzelnen Details kleinere Mängel aufweist. So wird z. B. die Auswertemethode potentiometrischer Titrations nach Gran (siehe *J. Chem. Educ.* 42 [1965] 375) nicht erwähnt, obwohl dieses Verfahren lineare Titrationskurven liefert und sich für die Automatisierung gut eignet. Bei der Besprechung der ionenselektiven Elektroden vermißt man einen Hinweis auf die bahnbrechende Arbeit von Frant und Ross (*Science* 154 [1966] 1553), die zu der besten im Handel befindlichen Kristallmembran-Elektrode führte. Am Rande sei noch erwähnt, daß auf S. 521 die Begriffe *hardware* und *software* verwechselt wurden. – Abschließend kann man feststellen, daß es dem Autorenkollektiv mit dem *Analytikum* gelungen ist, ein wirklich neues Lehrbuch der analytischen Chemie zu schaffen, das seiner breiten Anlage entsprechend einen sehr großen Leserkreis finden wird.

H. Gamsjäger

Enzyme. Eine Einführung in die Chemie ihrer Wirkung. Von A. Williams. Übersetzt aus dem Englischen. 139 Seiten. Hippokrates-Verlag, Stuttgart 1972. Broschiert DM 26,—.

Das vorliegende Buch richtet sich hauptsächlich an den wissenschaftlich arbeitenden Mediziner. Es bezweckt, diesem eine kurze Einführung in die physiko-chemischen Grundlagen der modernen Enzymologie zu vermitteln. Daß es sich dabei um eine in deutscher Sprache abgefaßte Übersetzung des englischen Originaltextes handelt, mag für viele begrüßenswert sein. Allerdings haften schon dem Original einige Unklarheiten, ja Fehler an, die getreulich ins Deutsche übertragen wurden. — Der in diesem kleinen Werk zusammengefaßte Stoff bringt nichts wesentlich Neues, was nicht schon in einschlägigen Lehrbüchern der Biochemie enthalten ist. Da der behandelte Stoff recht willkürlich ausgewählt worden ist, wird man den Verdacht nicht los, der Autor habe eine Monographie über seine eigenen «Hobby-Enzyme» verfaßt. So werden die Hydrolasen *in extenso*, dafür aber zum Teil falsch und nicht dem heutigen Stand des Wissens entsprechend, behandelt. Andere Reaktionstypen, die vom mechanistischen Standpunkt mindestens so interessant sind wie die Hydrolasen, werden nur peripher oder überhaupt nicht besprochen. — Das Kapitel «Enzymkinetik» stellt einen bereits vor zwanzig Jahren, wenn nicht noch früher erreichten Wissensstand dar; wichtige neuere Erkenntnisse auf diesem Gebiet werden nicht aufgeführt. Die im Anhang angegebenen Algol-Computerprogramme können dem Kinetiker von großem Nutzen sein, doch ist es sehr fraglich, ob diese beim Stand des Wissens, der durch dieses Büchlein vermittelt wird, sinnvoll eingesetzt werden können. Die zum weiteren Studium empfohlene Literatur ist wegen des verzögerten Erscheinens zum Teil überholt, zum Teil auch wenig geschickt ausgewählt. — Zusammenfassend kann gesagt werden, daß diese Einführung in die Wirkungsweise von Enzymen weder dem Neuling noch dem Spezialisten auf diesem Gebiet empfohlen werden kann. Ob die Übersetzung in die deutsche Sprache einem wirklichen Bedürfnis entspricht, sei dem geneigten Leser selber zu beurteilen überlassen.

U. Brodbeck

Analytical Atomic Absorption Spectrometry. De W. J. Price. XII + 239 pages. Edition Heyden, Londres/New York 1972. Relié £ 5.80.

Cette méthode prend un essor remarquable, preuve en est dans le nombre impressionnant d'ouvrages traitant de cette technique de dosage. — Le Professeur T. S. West, dans son introduction met en évidence les caractéristiques de cet ouvrage et le fait qu'il est spécialement destiné aux chimistes analystes et donc conçu dans cet esprit. — Pour situer le problème, l'auteur donne en première page un tableau périodique dont les cases des éléments dosables par cette méthode sont «ombrées». Puis dans un chapitre d'introduction, il est question des sources bibliographiques et tous les termes concernant l'A.A. sont définis, aussi bien ceux concernant les radiations que ceux du traitement de l'échantillon et la technique analytique. — Après un exposé des bases théoriques claires et concises, de l'instrumentation, W. J. Price aborde les techniques analytiques: étalonnage, préparation de l'échantillon, interférences, analyses des traces, détermination des composants majeurs. — Le chapitre 5 donne quelques applications; parmi les plus importantes: analyse de l'eau, des métaux et alliages, des composés inorganiques et organiques, des échantillons biologiques, pathologiques. — Quelques exemples de méthodes indirectes sont donnés et, en 3 pages et de façon très succincte, la fluorescence atomique. — En fin d'ouvrage, en appendice, la liste des éléments dosables par A. A. avec l'énergie de dissociation de l'oxyde, celle d'ioni-

sation, la longueur d'onde et la nature de la flamme (ou des flammes), les interférences etc... tous renseignements très utiles au chimiste analyste... le tout accompagné d'une bibliographie soigneusement établie et qui va jusqu'en 1971. — On peut se poser deux questions. Pour quelle raison l'auteur a-t-il été si réservé d'une part en ce qui concerne la fluorescence atomique et d'autre part dans les techniques d'atomisation sans flamme? En résumé, un très bon auxiliaire pour l'analyste. — L'auteur est un spécialiste avisé aussi bien en ce qui concerne les bases théoriques que les applications analytiques. Ce livre est un document précieux pour tous ceux qui utilisent cette méthode remarquable et ils sont nombreux.

Denys Monnier

Uni-Text: Symmetrie und anorganische Strukturchemie. Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Physikochemiker und Kristallographen ab 3. Semester. Von P. B. Dorain. VIII + 146 Seiten. Verlag Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig 1972. Broschiert DM 19,80.

Der vorliegende Band der Reihe «uni-text» behandelt zur Hauptsache die drei Gebiete: Kristallstrukturen, Atom- und Ligandenfeldtheorie. Nach einer kurzen Einführung in die Symmetrietheorie und den Gitteraufbau der Kristalle bringt der erste Teil einen Abriss der röntgenographischen Strukturermittlung. Die Diskussion der Strukturen beschränkt sich im wesentlichen auf Kugelpackungen und Ionenpackungen. Der zweite Teil enthält eine qualitative Behandlung des Wasserstoffatoms und des periodischen Systems. Der dritte, den Koordinationsverbindungen gewidmete Teil diskutiert spektroskopische und magnetische Eigenschaften der Übergangsmetallkomplexe, wobei der Autor sich ausschließlich auf das elektrostatische Modell stützt. In einem Anhang folgt schließlich noch eine sehr knappe Einführung in die Gruppentheorie. Diese kurze Skizzierung des Inhaltes zeigt, daß doch ein recht enger Ausschnitt der anorganischen Strukturchemie behandelt wird, und daß insbesondere auf die MO-Darstellung gar nicht eingegangen wird. Der Rezensent ist nicht der Ansicht, daß die Aufnahme dieses vor sieben Jahren erschienenen Buches in die uni-text-Reihe eine Bereicherung dieser Sammlung bedeutet. Der im vorliegenden Text behandelte Stoff ist nämlich in einem weiter gesteckten Rahmen bereits in andern Bänden derselben Serie enthalten (Barrow, *Physikalische Chemie*).

A. Ludi

Weitere eingegangene Bücher

Evaluated Kinetic Data on Gas Phase Addition Reactions: Reactions of Atoms and Radicals with Alkenes, Alkynes and Aromatic Compounds. Von J. A. Kerr und M. J. Parsonage. VIII + 384 Seiten. Verlag Butterworths, London/Sydney/Toronto 1972. Gebunden £ 12,—.

Techniques of Electrochemistry, Vol. 1. Herausgegeben von E. Yeager und A. J. Salkind. IX + 581 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 11.70.

Infrared and Raman Spectra of Crystals. Von G. Turrell. XII + 384 Seiten. Academic Press, New York/London 1972. Gebunden £ 8.50.

Indikation von Titrationen. Von G. Kraft und J. Fischer. XII + 304 Seiten. Verlag Walter de Gruyter, Berlin/New York 1972. Gebunden DM 58,—.

Light Scattering from Polymer Solutions. Herausgegeben von M. B. Huglin. *Physical Chemistry*, Vol. 27. Herausgegeben von E. M. Loebl. XVIII + 885 Seiten. Academic Press, New York/London 1972. Gebunden £ 14.50.

Qualitative Analyse. Von H. Hofmann und G. Jander. 4., erweiterte und verbesserte Auflage. Sammlung Göschen, Band 7247. 362 Seiten. Verlag Walter de Gruyter, Berlin/New York 1972. Broschiert DM 14,80.

Zeitschriften

Angewandte Chemie. Herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Redaktion: H. Grünwald, O. Smrekar, G. Kruse. 6940 Weinheim/Bergstraße, Boschstraße 12. Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim/Bergstraße.

Nr. 15, 84. Jahrgang, Erstes August-Heft 1972: Enzymatische Hydroxylierung mit molekularem Sauerstoff, V. Ullrich. – Organische Synthesen durch Verdrängung freier Radikale aus Organoboranen, H. C. Brown und M. Mark.

Nr. 16, 84. Jahrgang, Zweites August-Heft 1972: Zerfall von Organometallkomplexen im Massenspektrometer, J. Müller. – Verschiebungsreagentien in der NMR-Spektroskopie, R. von Ammon und R. D. Fischer. – Metall-Isotopie-Effekt bei Metall-Ligand-Schwingungen, K. Nakamoto.

Nr. 17, 84. Jahrgang, Erstes September-Heft 1972: Konformationsanalyse an heterocyclischen Systemen: Neuere Ergebnisse und Anwendungen, E. L. Eliel. – Energiestoffwechsel in Mitochondrien, H. W. Heldt. – Kathodische Dimerisierung, F. Beck.

Nr. 18, 84. Jahrgang, Zweites September-Heft 1972: Selbstorganisation molekularer Systeme und die Evolution des genetischen Apparats, H. Kuhn. – Computermodell zur Bildung selbstorganisierender Systeme, H. D. Försterling, H. Kuhn. – Computermodell zur Bildung selbstorganisierender Systeme, H. D. Försterling, H. Kuhn und K. H. Tews. – Polykristalline anorganische Fasern – Herstellung, Eigenschaften, Anwendung, G. Winter. – Organische Synthesen im Plasma von Glimmentladungen und ihre präparativen Anwendungen, H. Suhr.

Nr. 19, 84. Jahrgang, Erstes Oktober-Heft 1972: ^1H -NMR-Spektren vom AA'XX'- und AA'BB'-Typ – Analyse und Systematik, H. Günther. – Struktur und Stereochemie von Übergangszuständen und Zwischenprodukten heterolytischer aromatischer Substitutionen, P. Rys, P. Skrabal und H. Zollinger. – Kooperative Konformationsänderung von globulären Proteinen, F. M. Pohl.

Chemie-Ingenieur-Technik. Herausgeber: Gesellschaft Deutscher Chemiker. Dechema Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen. Verein Deutscher Ingenieure: Verfahrenstechnische Gesellschaft. Hauptschriftleitung: D. Moegling und K. Steffes, 6940 Weinheim/Bergstraße, Boschstraße 12. Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim/Bergstraße.

Nr. 18, 44. Jahrgang, September 1972: Mathematische Modelle für die Vermehrung lebender Organismen. Ein Beitrag zur Verfahrenstechnik für biologische Produktionsprozesse, W. Batel und W. Paul. – Beschleunigung der turbulenten Mischung in Rohren, K. H. Hartung und J. W. Hiby. – Gesetzmäßigkeiten der Modellübertragung bei rheologisch komplexem Stoffverhalten, P. Schümmer. – Umströmung kugelförmiger Blasen mit innerer Zirkulation, U. Haas, H. Schmidt-Traub und H. Brauer. – Zur Berechnung des Druckverlustes einphasig durchströmter Kugel- und Zylinderschüttungen, W. Reichelt. – Die Anwendung der formal-kinetischen Analyse zur Erzielung bestimmter Polymerstrukturen, J. Thies und K. Schoenemann. – Über den Verdampfungsmechanismus eines sich in einer nicht mischbaren Flüssigkeit bewegendem Flüssigkeitstropfen, A. Selecki und L. Gradon.

Nr. 19, 44. Jahrgang, Oktober 1972: Die industrielle Nutzung des Fluor-Gehaltes der Rohphosphate, A. Schmidt. – Experimentelle und theoretische Untersuchungen des stationären Betriebsverhaltens von Trenndüsenkaskaden für die ^{235}U -Anreicherung, R. Schütte, D. Seidel, W. Fritz,

D. Plesch, G. Linder und H. J. Fritsch. – Verfahren zur Gasreinigung in helium-gekühlten Kernreaktoren, R. Ewald und K. Schwier. – Wärmeleitung von losen Kugelschüttungen in stagnierenden Medien, H. J. Leyers. – Ein neues Verfahren zur Bestimmung von Verweilzeitverteilungen in schnell durchströmten Gefäßen, M. Golditz.

Nr. 20, 44. Jahrgang, Oktober 1972: Probleme der thermischen Belastung von Fließgewässern durch Kraftwerke, P. Jansen und H. Stehfest. – Die Gewinnung von Süßwasser aus dem Meer – gegenwärtiger Stand und Entwicklungstendenzen, R. Rautenbach und H. Hoeck. – Herstellung von semipermeablen Membranen und ihre Anwendung in Reversosmose- und Ultrafiltrations-Anlagen, E. Hochscherf und G. Mandre. – Untersuchungen zur Konzentrationsüberhöhung bei der Membranfiltration. Teil I: Konzentrationsüberhöhung ohne Niederschlagsbildung an der Membranoberfläche, H. Strathmann. – Die Regenerierung von Seen-Steuerung von Ökosystemen, W. Ripl. – Pestizide im Wasser – Bestimmung, Entfernung, Grenzwerte, K.-E. Quentin. – Eintragen von Luft in eine Flüssigkeit durch einen Wasserstrahl. Teil I: Strahlen mit geringer Geschwindigkeit, E. van de Sande und J. M. Smith. – Ein neues Verfahren zur Förderung von Manganerz-Knollen aus großen Meerestiefen. Verfahrensentwicklung und Wirtschaftlichkeitsberechnung, D. Hody und J. O. Willums.

Chemiker-Zeitung. Chemie / Technische Chemie / Chemie-wirtschaft. Herausgeber: Dr. phil. Alfred Hüthig. Redaktion: PD Dr. rer. nat. Klaus Maas, Dr. rer. nat. Heinz Möllinger, Prof. Dr. Ing. Hermann Vollbrecht und Dipl.-Ing. Erik Zimmer. Dr. Alfred Hüthig Verlag GmbH, D-6900 Heidelberg 1.

Nr. 10, 1. Jahrgang, Oktober 1972: Aquamerck-Reagenzien-sätze und Merckoquant-Teststäbchen für die Wasseranalyse, K.-H. Neisius und D. Schmitt. – Flexibilität und Präzision in der flammenlosen Atom-Absorptions-Spektroskopie: die Graphitrohrküvette HGA-72 und ihre Einsatzmöglichkeiten, B. Welz. – Wasseranalyse und -überwachung. – Neuere Ionenaustauschverfahren, A. Berninger. – Wasseraufbereitung in Kraftwerken, H.-G. Heitmann. – Überwachung von Kesselspeisewasser. – Wasser- und Abwasserpumpen/Schieber für verschmutzte Medien. – Fortschrittliche Abwasser-Aufbereitung durch Flotation, H. Bucher. – Reinigen industrieller Abwässer durch Adsorption, B. L. Grandjacques, H. G. Kaempf, P. Pleisch und H. E. Winkler. – Berechnung von Kläreindickern, J. Jalsle. – Klärschlammabeseitigung nach dem Filtrotherm- und nach dem Humufloc-Verfahren, A. Deike. – Abwasserklärung/Schlammmentwässerung und -verbrennung. – Betriebserfahrungen mit einem Wirbelschichtofen zur Verbrennung von Raffinerie-Schlamm, T. Sehm. – Thermische Vernichtung flüssiger und gasförmiger Abfallstoffe.

Verfahrens-Technik. Unabhängige Zeitschrift für mechanische, thermische und chemische Verfahrenstechnik, Prozeß- und Anlagentechnik und Apparatebau. Herausgeber: Otto K. Kraußkopf. Chefredaktion: Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. Herbert Simonis. Unter Mitarbeit von Dr.-Ing. Hermann Kraussold. Verlag: Kraußkopf-Verlag für Wirtschaft GmbH, 6500 Mainz, Lessingstraße 12–14.

Nr. 10, 6. Jahrgang, Oktober 1972: Ein Berechnungsdiagramm für Wärmeaustauscher, C. Bayer. – Konvektive Wärme- und Stoffübertragung in einheitlicher Betrachtung, W. Kast. – Buderus-Strahlwand zur Erzeugung von Wirbelschichten, B. Sinning und K. Teichner. – Probleme der Süßwassergewinnung, P. Graßmann. – Thermische Konzentrier- und Trocknungsverfahren flüssiger Lebensmittel, G. H. Keßler. – Neue empirische Stoffwertgleichungen, Dipl.-Ing. E. Oehly. – Hannovermesse '72 (Fortsetzung).