

# CHIMIA <sup>93</sup>

## 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 22 10 62

Redaktionssekretariat  
Secrétariat de rédaction  
Editorial Staff

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

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

E. A. Dünkelberg, Rechtsanwalt  
Posthof Riesbach, Höschgasse 53  
CH-8008 Zürich Tel. 01 32 90 69

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

## 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. 56.-  
Ausland/Etranger/Foreign Countries sFr. 64.-  
Einzelnummer/Le fascicule seul/Single issue sFr. 5.60  
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



Chimia Vol. 27-1973  
CHIMAD

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

Forschung Wissenschaft

- ARM H. und P. BUCHER  
Ein Kalorimeter zur Bestimmung von Mischungsenthalpie – Mischungsenthalpien des binären Systems *n*-Hexan + Cyclohexan bei 25° 79
- BAUMANN N.  
Ungewöhnliche Desaktivierung photochemisch angeregter Zustände 471
- BRODMANN M. T.  
A Matrix Method for Computing Process Networks Containing Multiple Nested Recycle Loops 623
- BRUYLANTS A.  
Struktur-Reaktivität-Gleichungen und ihre Anwendung zur Bestimmung organischer Reaktionsmechanismen 428
- DEHNICKE K.  
Substitutionsreaktionen mit Halogen (+ I)-Verbindungen 309
- GAMJSJÄGER H., F. GERBER und O. ANTONSEN  
The solvent deuterium isotope effect on the dissociation constant of iodic acid 94
- GARDI A., Hs. NITSCHMANN und K. RIEDER  
Vergleichende optische Untersuchungen an modifizierten Gelatinen und an Kalbshautkollagen. Einfluß der Modifizierung auf das konformative Verhalten 116
- IMBODEN D. M. und W. STUMM  
Der Einfluß des Menschen auf die geochemischen Kreisläufe in der Atmosphäre 155
- JØRGENSEN C. K.  
The Third Revolution in "Ligand Field" Theory—the Ionization Energy of the Partly Filled Shell is Sometimes Larger than of the Ligand Orbitals 203
- KELLER U., J. PADEL, H. GAMJSJÄGER und P. W. SCHINDLER  
Computer-controlled potentiometric acid-base titrations 90
- LENK R.  
Mouvement brownien et la relaxation des spins dans les systèmes moléculaires organiques 363
- LINGENS F.  
Abbau von Herbiziden und Fungiziden durch Mikroorganismen des Bodens 628
- LÜSCHER M., R. GIOVANOLI und P. HIRTER  
Untersuchungen der Hydratation von Collagen. Sorptionsmessungen und Röntgenweitwinkeldiffraktion an Tropicollagen 112
- MEIER H.  
Zum Mechanismus der organischen Photoleiter 263
- MERIAN E.  
Some Environmental Programs in Switzerland 521
- MÜLLER J., W. STAUFFER und K. MOSER  
Die Bestimmung der Teilchengrößenverteilung von Polyvinylchlorid-Dispersionen mit der Scheibenzentrifuge 82
- NEUENSCHWANDER M., G. BART und A. NIEDERHAUSER  
Der Mechanismus der Umlagerung substituierter Aminoacrylderivate 73
- PFANDER H., F. HALLER, K. BERNHARD und H. THOMMEN  
Die Trennung von Carotinoidgemischen durch Gegenstromextraktion (II) 103
- RENTSCH C., M. SLOGO, W. STADELMANN und M. NEUENSCHWANDER  
Versuche zur Polymerisation von Acetylenen mit Elektronendonator- und Elektronenakzeptorgruppen 70
- RIENÄCKER R.  
 $\alpha$ -Rhodinol und  $\alpha$ -Citronellol aus optisch aktivem *cis*-Pinan 97
- RON G., A. LUDI und P. ENGEL  
Die Kristallstrukturen von Cadmiumhexacyanokobaltat (III),  $\text{Cd}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$  und Cadmiumhexacyanokobaltat (III)-Hydrat,  $\text{Cd}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  77
- SCHALTEGGER H.  
Zur Chemie phylogenetischer und ontogenetischer Adaptations- und Lernprozesse (informationstheoretisch-quasimolekulares Modell) 104
- SCHINDELMANN-PICHLER E., O. SYLLA-TRIETSCH, K. HERING, H. ZWEIFEL und Th. VOELKER  
Verfahren zur Synthese von Acryl- und Methacrylverbindungen durch Eliminierungs- und Austauschreaktionen in flüssiger Phase 59
- SCHWARZENBACH G.  
Koordinationsselektivität und die Thermodynamik der Komplexbildung in Lösung 1
- SEILER J. P. und H. LIMACHER  
The mutagenicity of benzimidazole and benzimidazole derivatives. III: The influence of the 2-substituent in benzimidazole on the mutagenic activity 68
- STRAUSS U., H. P. HÄRTER und O. SCHINDLER  
Vergleich der Dissoziationskonstanten von 2-Amino-thiazol und 2-Amino-oxazol-Derivaten 99
- TAVEL P. v., J. WÄLCHLI und H. RÜFENACHT  
Die Fraktionierung von Polymethylmethacrylaten nach dem Molekulargewicht durch Gegenstromverteilung 86
- WENDT H.  
Die Kinetik typischer Hydrolysereaktionen von mehrwertigen Kationen 575
- WILD U. P.  
Kurzzeit – Photochemie 421
- WILKINSON G.  
Aspects of the Transition Metal to Carbon  $\sigma$ -bond; Stable Binary Alkyls 165

## Autoren- und Namenverzeichnis Table des noms et des auteurs Name index

A Übersichtsarbeiten/Forschung Wissenschaft  
 B Kurze Mitteilungen  
 C Vortragsreferate  
 D Praxis – Technik – Industrie  
 E Chronik

- A  
 Aermly J. C 24  
 Ammetter J.H. B 375  
 Anliker M. D 124  
 Antonsen O. A 94  
 Arm H. A 79, B 541  
 Arrigo M.-C. B 375
- B  
 Balli H. D 604, C 646  
 Balsenc L. C 384  
 Barothy J. D 38  
 Bart G. A 73  
 Barrett J.W. D 189  
 Bauder A. C 380  
 Bauer H. B 276  
 Baumann N. A 471  
 Baumgartner J. C 23  
 van Beek H.C.A. C 647  
 Becker H.G.O. B 440  
 Behringer H. C 646  
 Bernhard K. A 103  
 Berthou H. C 384  
 Bianco P. B 589  
 Binder H. C 385  
 Birraux C. B 371  
 Bleich H. C 381  
 Boissonnas Ch.G. B 28  
 Boltz C.L. D 404  
 Bonting L. C 655  
 Boosen K.-J. C 541  
 Böttcher H. B 440  
 Botteghi C. B 217, 478  
 Bouchon G. B 214  
 Bourne J.R. D 182, 244  
 Bruhin J. B 278, C 641  
 Breitmaier E. B 214  
 Brodmann M.T. A 623  
 Brönnimann M. D 145  
 Bruylants A. A 428  
 Bucher P. A 79  
 Büchi J. E 414  
 Buchs A. C 664  
 Bucourt R. C 217  
 Buffle J. B 371  
 Bunker D.L. C 322  
 Burckhardt C.W. D 29  
 Burri W. E 355
- C  
 Calzaferri G. C 646  
 Cauquis G. C 178  
 Clayton L. D 676  
 Clerc J.T. B 639, D 665  
 Clopath P. C 386  
 Consiglio G. B 217, 478  
 Conzetti A. B 437  
 Cordelle M. D 673  
 Corrandini P. C 176  
 Craig L.C. C 381  
 Cramer Y. B 541  
 von der Crone J. C 655
- D  
 Dahn H. B 321  
 Daltrozzo E. C 652
- Davatz A. C 64  
 Davies B.H. C 174  
 Dehnicke K. A 309, B 378  
 Dubois P. C 384  
 Dunant Y. D 221
- E  
 Eggers J. C 172  
 Eggert J. E 612  
 Elschenbroich Ch. C 385  
 Engel P. A 77  
 L'Eplattenier F. C 652  
 Erlenmann G. C 662  
 Erni I.W. B 637  
 Errard M. C 23  
 Eschenmoser A. E 681  
 Etter J.C. C 662  
 Eugster J.C. C 657
- F  
 Fallab S. B 437, C 384  
 Feather R.A. D 145  
 Feichtmayr F. C 653  
 Fernandez-Garcia J.G. B 28  
 Feuz P. D 41, 247, 410, 560  
 Fischer H. C 282  
 Fluck E. C 177  
 Frey H.M. C 324  
 Fritz K. C 652  
 Fromherz P. C 659  
 Frommheld H.-D. C 121  
 Fulpius B.W. C 321
- G  
 Gál S. D 591  
 Gamsjäger H. A 90, 94, B 171, C 484  
 Ganter C. C 18  
 Ganz E. C 645  
 Gardi A. A 116  
 Garnier F. C 645  
 Gaudy N. C 24  
 Gautschi F. C 663  
 Geier G. B 637  
 Gerber F. A 94  
 Gerlach H. C 20  
 Ghosez L. C 122  
 Gilpin B.M. D 406  
 Giovanoli R. A 112, B 171  
 Gleiter R. C 646  
 Grandjean E. D 281  
 Graßmann P. D 327, D 503  
 Grob K. E 301  
 Gruber U. D 344  
 Guglielmetti R. C 645  
 Gyax R. C 646  
 Gysin H. D 39
- H  
 Haerdi W. C 219, B 371  
 Hafner K. C 640  
 Hagen R. C 660  
 Haladjian J. B 589  
 Haller F. A 103  
 Hänni H. C 663  
 Hardegger E. E 611  
 Harnisch H. C 644
- Harris M.J. C 381  
 Härter H.P. A 99  
 Hartke K. B 210  
 Hartland S. D 238  
 Hartmann W. D 290  
 Hauser E. C 664  
 Hauswirth H. D 123  
 Hegar G. C 649  
 Heilmann J.B. D 33  
 Heinrich E. C 647  
 Henrici-Olivé G. C 443  
 Hering K. A 59  
 Heykoop G. C 647  
 Hirter P. A 112  
 Högger D. D 545  
 Hostettmann K. B 215  
 Hulstkamp J. C 23, 663  
 Hunger K. C 654  
 Hünig S. C 641
- I  
 Ibl N. D 232  
 Imboden D.M. A 156  
 Ivanov V.L. B 440
- J  
 Jacot-Guillarmod B 215  
 Jakob P. D 137  
 Jenny W. B 278, C 641  
 Jørgensen C.K. A 203, C 384  
 Jost C. D 665
- K  
 Kac H. C 381  
 Kaul B.L. C 653  
 Kelemen J. C 645  
 Keller A. C 646  
 Keller H. D 452  
 Keller U. A 90  
 Kern H. D 348  
 Keßler H. C 444  
 Kieffer F. D 596  
 Kitzing R. C 660  
 Kläui W. C 386  
 Klem H. C 481  
 Knauer K.-H. C 646  
 Kneubühler W. B 278  
 Kobelt D. C 654  
 Koch W. C 644  
 Koechlin S. D 224  
 Kohlschütter H.W. C 24, 25  
 Kolb B. D 34  
 Koller P. D 445  
 Kollmannsberger G. C 652  
 Koopmann P.G.J. B 319  
 Krampitz D. B 210  
 Kübler B. C 384  
 Kuhfittig G. B 276  
 Kunstmann W. C 654  
 Kussmin M.G. B 440
- L  
 Landis J. C 24  
 Landry J.-C. B 371, C 664  
 Landry M.-F. C 664  
 Lehky P. C 219  
 Le-Hong N. C 279
- Lenk R. A 363  
 Leupold J. D 225  
 Leutardt F. E 511  
 Lewin R. D 508  
 Liddiard A.G. D 457  
 Limacher H. A 68  
 Lingens F. A 628  
 Loeliger H. C 645  
 Lötscher K. D 348  
 Ludi A. A 77  
 Lüscher M. A 112  
 Lüthi M. E 46  
 Lüthy H. B 18
- M  
 Mäcke H. C 384  
 Marek B. C 23, C 663  
 Margaretha P. B 479  
 Mathieu J. B 217  
 McGarrity J.F. B 321  
 Meier H. A 263  
 Meier T. D 665  
 Mérat E. C 219  
 Merian E. A 521  
 Merlini L. C 485  
 Metzger J. C 645  
 Meyer G. D 487  
 Michel B. B 321  
 Michel K. D 346  
 Mihm U. C 25  
 Miserez A. C 23, 24  
 Möbius D. C 660  
 Moinas M. C 22  
 Moll H. C 663  
 Monn J.-F. B 371  
 Monnier D. B 368, C 664, E 563  
 Monnier R. B 18  
 Moraw R. C 121  
 Moser K. A 82  
 Müller J. A 82  
 Murphy J. C 653  
 Musso H. C 659
- N  
 Naegeli P. B 639  
 Neuenschwander M. A 70, 73, B 380  
 Neukom H. C 23  
 Niederhauser A. A 73, B 380  
 von Niederhäusern W. D 227  
 Nitschmann Hs. A 116
- O  
 Olivé S. C 443  
 Oltay E. B 319  
 Opgenorth H.J. C 644  
 Oppolzer W. C 589
- P  
 Padel J. A 90  
 Parthasarathy N. B 371  
 Parthé E. C 26  
 Pattengill M.D. D 330  
 Pauling H. C 383  
 Paulus E.F. C 654  
 Pech H. B 214  
 Plüß R. D 330

IV

Pfander H.	A 103	Schaffner H.	E 357	Stead C. V.	C 652	Voelker Th.	A 59
Pfenniger H.	C 24	Schaltegger H.	A 104	Steffen H.	B 479	Voelter W.	B 276
Pfenniger J. M. L.	B 319	Schefczik F.	C 656	Steiger R.	B 28, C 660	Vogel E.	C 640
Pfleiderer W.	C 656	Schefold R.	C 18	Stein E. A.	C 219	W	
Pindur U.	B 212	Schindelmann-Pichler E.	A 59	von Stockar U.	D 244	Wälchli J.	A 86
Pino P.	D 188, B 478	Schindler O.	A 99	Stoeckli F.	C 384	Weber F.	D 126
Posternak Th.	E 512	Schindler P. W.	A 90	Stoeckli-Evans H.	C 660	Weber R. E.	D 335
Prinzbach H.	C 642	Schlobach H.	C 656	Strahlmann B.	C 664	Wehrli H.	C 21
Pugin A.	C 655	Schlosnagle D. C.	B 375	Strauß U.	A 99	Weidemann H.	D 130
R		Schmid H.	C 172	Stubenrauch G.	B 481	Weidlein J.	B 378, 538
Raynal J. W.	B 217	Schmidt E.	C 646	Stumm W.	A 156	Weiler J.	D 125
Reber E.	C 284	Schmidt W.	C 440	Sulser H.	B 23	Weill Raynal J.	C 217
Reber J. F.	B 28	Schneider H. W.	C 642	Sylla-Trietsch O.	A 59	Wendt H.	A 575
Renold R.	C 230	Schopfer J.-F.	C 664	T		Werner H.	C 386
Rentsch C.	A 70	Schulte-Frohlinde D.	D 441	Tabacchi R.	B 215	Wick A. K.	C 650
Rétey J.	C 20	Schur F.	C 24	Tamm Ch.	C 220	Wiegrebé W.	C 25
Reuther F. L.	D 325	Schwarzenbach G.	A 1, C 22	von Tavel P.	A 86	Wild U. P.	A 421, C 642
Richarz W.	D 184	Schwarzenbach R.	D 665	Taylor C.	C 383	Wilkinson G.	A 165
Rieder K.	A 116	Schweizer H.	C 24	Thoma A. P.	B 639	Williams Th. J.	D 669
Rienäcker R.	A 97	Schwering H. U.	B 538	Thommen H.	A 103	Wuhrmann P.	B 639
Riester O.	C 661	Schwyzler R.	C 324	Tissot P.	B 18	Z	
Rippin D. W. T.	D 235	Seibl J.	B 639	Tochtermann W.	B 481	von Zelewsky A.	C 26, 386
Rokos K.	C 656	Seiler J. P.	A 68	Tronchet J. M. J.	C 279	Ziegler P.	C 381
Ron G.	A 77	Sieber M.	D 555	Trottmann M.	D 179	Zimmerli B.	C 23, 663
Rüchardt C.	C 644	Siegel H.	B 535	U		Zirngibl U.	C 650
Ruesch H.	B 535	Siegfried AG	C 645, E 357	Uhde W.	B 210	Zollinger H.	D 186, E 356
Ruf J.	D 495	Signer R.	A 57, E 197	Unterhalt B.	B 212	Zuber H.	C 278
Rüfenacht H.	A 86	Simon W.	B 639	Ursprung H.	E 415	Zürcher K.	C 664
S		Skrabal P.	C 640	V		Zürcher R. F.	C 645
Saint-Hilaire P.	C 23	Slongo M.	A 70	Valencich T.	C 322	Zweifel H.	A 59
Salomon S.	B 217	Solmo T.	C 653	Viani R.	C 23		
Samat A.	C 645	Solms J.	C 23, D 604	Viscontini M.	E 46		
Schaafsma K.	C 647	Stadelmann H. R.	C 645				
		Stadelmann W.	A 70, B 171				
		Stauffer W.	A 82				

## Sachverzeichnis Table des matières Subject Index

- A Forschung – Wissenschaft  
 B Kurze Mitteilungen  
 C Vortragsreferate  
 D Praxis – Technik – Industrie  
 E Chronik
- A  
 Acetylenen mit Elektronendonator- und Elektronenakzeptorgruppen, Versuche zur Polymerisation von – A 70  
 ACHEMA 73 D 325  
 – Standbesprechungen D 351  
 Acryl- und Methacrylverbindungen durch Eliminierungs- und Austauschreaktionen in flüssiger Phase, Verfahren zur Synthese von – A 59  
 Acylgruppenwanderung O-acylierter 1,3-Diketone, Intramolekulare – B 209  
 Adaptations- und Lernprozesse, Zur Chemie phylogenetischer und ontogenetischer – (informationstheoretisch-quasimolekulares Modell) A 104  
 Aldoxine, Zur Struktur der Oxydationsprodukte aromatischer – B 210  
 Alkyls, Stable Binary –; Aspects of the Transition Metal to Carbon  $\sigma$ -bond A 165  
 alliages or-cuivre en solution aqueuse de NaCl, Comportement anodique d' – B 15  
 Aminoacrylderivate, Der Mechanismus der Umlagerung substituierter – A 73, B 379  
 analytischer Daten, Kleincomputer-Netzwerk für die Erfassung und Aufbereitung – D 665  
 Anstrichstoffe mit Beispielen modifizierter Phosphatprimer auf Eisen, Die Polwechsel-Wirkung der – D 487  
 Apparate und Geräte aus Großbritannien, Neue – D 402  
 Arbeitsräumen, Luftqualität in – D 284  
 Arbeitszeiten und Arbeitspausen D 282  
 Artificial Intelligence B 639  
 Atomabsorptions-Spektrophotometer, Neues – D 33  
 Aufheller (FWA), Toxikologische und ökologische Aspekte der optischen – D 409  
 Auger-Elektronen-Spektrometrie für Dünnschichtanalysen D 335
- B  
 Basler Chemische Gesellschaft C 122, 172, 324  
 benzimidazole and benzimidazole derivatives, The mutagenicity of – A 68  
 Berichte – Informationen E 48, 149, 249, 303, 415, 463, 513, 565, 613, 682  
 Berner Chemische Gesellschaft C 24, 174, 381, 443, 481, 484  
 Biochemische Vereinigung Bern C 278, 321  
 biologische Zellen, Computer erkennt – D 676  
 Blitzlichtphotolyse von Aryldiazoniumsalzen in wäßriger Lösung, Arylkationen als mögliche Zwischenprodukte bei der – B 437  
 Bulk Membranes, Calcium Carrier Properties of Neutral Synthetic Ligands in – B 637
- C  
 Cadmiumhexacyanokobaltat (III),  $\text{Cd}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$  und Cadmiumhexacyanokobaltat (III)-Hydrat,  $\text{Cd}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , Die Kristallstrukturen von – A 77
- Carotinoidgemischen durch Gegenstromextraktion (II), Die Trennung von – A 103
- Chemie-Dissertationen 1972 (Universitäten Basel, Bern, Fribourg, Genève, Lausanne, Neuchâtel, Zürich, EPF-L, ETH-Z) C 386  
 Chemische Gesellschaft Fribourg C 26, 178  
 Chemische Gesellschaft Zürich C 172, 176, 380
- Chemisches Kolloquium der Universität Zürich C 220, 444, 485
- Chromatographic Separation of Steroids, Liquid – D 348  
 Chromium(III)hydroxide hydrate—a new hydroxide structure type with cross-linked hydrogen bonding B 170  
 Chronik E 46, 149, 197, 249, 302, 356, 414, 462, 511
- CIBA-GEIGY, Umweltschutz bei – D 39
- Collagen, Untersuchungen der Hydratation von –. Sorptionsmessungen und Röntgenweitwinkeldiffraktion an Tropocollagen A 112
- Column Liquid Chromatography, I. International Symposium on – E 195  
 Säulen-Flüssigchromatographie, I. Internationales Symposium über – D 391  
 – Die wissenschaftliche Kommission D 392  
 – Die wissenschaftliche Ausbeute D 392  
 – Geräte und Hilfsmittel D 396  
 Computer-controlled potentiometric acid-base titrations A 90  
 Computerprogramm zur GC-Automatisierung, Ein – D 678  
 Computers and Measurements, Hardware and Software Interfaces Between On-Line – D 669  
 Cracks, a Chemical Barrier, Curiosity – D 508
- D  
 Dialkylgallium- bzw. Dialkylindiumderivaten des N-Methylacetamids; Darstellung, Eigenschaften und spektroskopische Untersuchungen von – B 535  
 Diasulfones, Preparation and Hydrolysis of Secondary – B 320  
 Dichtemeßeinrichtungen für Flüssigkeiten und Gase, Digitale Präzisions- – D 38  
 Dissoziationskonstanten von 2-Amino-thiazol imd 2-Amino-oxazol-Derivaten, Vergleich der – A 99  
 Druckmessungen, Maßangaben bei – D 137  
 Dünnschichtanalysen, Auger-Elektronen-Spektrometrie für – D 335  
 Dünnschichtchromatographie, Die 3-Kammer-Dünnschichtchromatographie – eine neue Technik der – B 538
- E  
 électrodes à membrane et leur limite de sensibilité, Quelques considérations sur l'utilisation des – B 368  
 Electronique et de Technologie de l'Information en France, Un laboratoire d' – D 673  
 Environmental Programs in Switzerland, Some – A 521  
 Erdgaspipeline-Teilstrecke Schweiz, Die internationale – D 191  
 eutrophisation, Coopération pour la sauvegarde des eaux : la lutte contre l' – D 550
- F  
 Farbensymposium, 5. Internationales – Programm E 299  
 – Originalmitteilungen (Autoreferate) C 640, D 604  
 Faserstoffe, Synthetische –. Markt, Fasertechnologie und Entwicklungstendenzen D 452  
 «Feintechnische Tagung 1972» in Lausanne, Die – D 32
- G  
 Gas-Chromatographie-Analyse, Präzision und Richtigkeit in der quantitativen – D 34  
 Gas Chromatography, Recent Progress in – D 406  
 Gefriertrocknung in der Lebensmittelindustrie, Die – D 591  
 Gelatinen und an Kalbshautkollagen, Vergleichende optische Untersuchungen an modifizierten –. Einfluß der Modifizierung auf das konformative Verhalten A 116  
 Generalversammlungen  
 – CIBA-GEIGY AG D 350  
 – SANDOZ AG D 350  
 – F. Hoffmann-La Roche & Co. AG D 412  
 – Lonza AG (Geschäftsbericht) D 460  
 geochemischen Kreisläufe in der Atmosphäre, Der Einfluß des Menschen auf die – A 155
- H  
 Halogen (+I)-Verbindungen, Substitutionsreaktionen mit – A 309  
 Herbiziden und Fungiziden durch Mikroorganismen des Bodens, Abbau von – A 628  
 Hexahydro-phenanthrenon-(1)-Derivaten, Reaktionen von – B 479  
 Hochdruckhydrogenolyse von 2-Methylnaphthalin, Thermische – B 318  
 Hydrolysereaktionen von mehrwertigen Kationen, Die Kinetik typischer – A 575  
 Hygiene und Arbeitsphysiologie der ETH-Z, Das Institut für – C 281
- I  
 images photolytiques sur des macrocristaux d'halogénures de plomb, Développement d' – B 27  
 Immissionsgrenzwerte, Reinhaltung der Luft und – D 545  
 INEL-MEDEX 73 in Basel, Willkommen an der – D 123  
 INEL 73, Vorschau auf die – D 125  
 Infrarot- und Raman-Spektren einiger Di-halogenphosphate von Zinn, Titan und Zirkon B 375  
 Institut de chimie-physique de l'EPF à Lausanne C 322  
 iodine acid, The solvent deuterium isotope effect on the dissociation constant of – A 94
- K  
 Kernenergie im Jahre 1972, Die Schweiz und die – D 506  
 Kernenergie-Streiflichter D 41, 247, 410, 560  
 Kleincomputer-Netzwerk für die Erfassung und Aufbereitung analytischer Daten D 665  
 Kobalt(II)-Chelate, Über Reaktionen oxygenierter – B 425

## VI

- Komplexbildung in Lösung, Koordinationsselektivität und die Thermodynamik der – A 1
- Korrosionsschutzpigmente, Neuere – Eigenschaften und Gesichtspunkte einer zweckmäßigen Anwendung D 495
- Korrosionsspezialisten im Jahre 1972, Arbeiten schweizerischer – D 294
- Kreativität, Organisation und – D 221
- Kupfertetramminion, ein empfindliches Reagens für CD-Untersuchungen, Das – B 274
- L
- Laufbahnplanung D 225
- Lebensmittelaromen, Das Geheimnis der – D 602
- Lebensmittelindustrie, Die Gefriertrocknung in der – B 591
- “Ligand Field” Theory, The Third Revolution in – A 203
- Lithium, ein Alkalimetall mit Zukunft D 145
- Luft und Immissionsgrenzwerte, Reinhaltung der – D 545
- M
- Management-Ausbildung D 227
- Management Development C 224
- Matrix Method for Computing Process Networks Containing Multiple Nested Recycle Loops, A – A 623
- Medex 73, Fachtagungen der – D 124
- Methylquecksilber-Komplexbildungen, Kinetik und Mechanismus von – B 635
- Microtecnic 73 D 29
- microtechnique, une nouvelle branche à l'EPF-L, La – D 29
- Mikroskopbau, Eine Sensation im – D 346
- Mischungsenthalpie – Mischungsenthalpien des binären Systems *n*-Hexan + Cyclohexan bei 25°, Ein Kalorimeter zur Bestimmung von – A 79
- Mitteilungen aus Industrie und Handel D 194, 297, 412, 461, 680
- Mouvement brownien et la relaxation des spins dans les systèmes moléculaires organiques A 363
- N
- Notizen D 148, 298, 413, 354, 461, 510, 610
- Nuklearforschung, Schweizerisches Institut für – D 138
- O
- Olefines by Chiral Palladium Complexes, Asymmetric Hydrocarboxylation of – B 477
- Olefines Hydroformylation, Asymmetric – B 215
- Oligomere beim Färben von Polyester-materialien, Zur Problematik der – D 457
- Organisation und Kreativität C 221
- P
- perchlorates d'aluminium, de gallium et d'indium anhydres en solution méthanolique, Préparation des B 589
- Photochemie, Kurzzeit – A 421
- photochemisch angeregter Zustände, ungewöhnliche Desaktivierung – A 471
- Photochemische S-Eliminierung aus 2,11-Dithia-[3]meta-cyclo[3]-(3,5) piperidino-phan B 277
- Photographisches Kolloquium der ETH Zürich C 121, 172, 440
- Photoleiter, Zum Mechanismus der organischen – A 263
- cis*-Pinarin,  $\alpha$ -Rhodinol und  $\alpha$ -Citronellol aus optisch aktivem – A 97
- Polwechsel-Wirkungstheorie der Anstrichstoffe mit Beispielen modifizierter Phosphatprimer auf Eisen, Die – D 487
- Polymethylmethacrylaten nach dem Molekulargewicht durch Gegenstromverteilung, Die Fraktionierung von – A 86
- Polystyrol- und Polyvinylchlorid-Dispersionen mit der Scheibenzentrifuge, Bestimmung der Teilchengrößenverteilung von – A 82
- Prozeßregelsystem Protronic, Das – D 130
- [2',3'-*d*]pyrimidine, 4',5'-(16,17-epi-Androsteno-)pyrido – B 212
- R
- Reaktionsmechanismen, Struktur-Reaktivität-Gleichungen und ihre Anwendung zur Bestimmung organischer – A 428
- Regelsysteme und Regelgeräte, Elektrische – D 126
- Rektifizierkolonne bezüglich Rücklaufverhältnis und Enthalpie des Zulaufes, Optimierung einer – D 330
- RUZICKA LEOPOLD, Symposium zum 85. Geburtstag von – C 18
- S
- SANDOZ-Pavillon an der Mustermesse 1973, Der – D 181
- Säulen-Flüssigchromatographie (siehe Column Liquid Chromatography)
- Scheibenzentrifuge, Bestimmung der Teilchengrößenverteilung von Polystyrol- und Polyvinylchlorid-Dispersionen mit der – A 82
- Schiffschen Basen des Diacetyls und seiner Monooximderivate, Darstellung von – B 479
- Schweizerische Chemische Gesellschaft C 383, 589
- Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie C 22, 662
- Schweizerische Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie C 543
- Schweizerischer Chemiker-Verband – Mitteilungen E 44, 195, 249, 299, 355, 414, 462, 563, 681
- Wintertagung 1973, ETH-Z E 44, D 182, 232
- Tätigkeitsbericht 1972 E 45
- Der Preis 1972 des – E 301
- 1973, Preis des – E 355
- Wintertagung und Generalversammlung 1974, Greifensee E 681
- Schweizer Mustermesse im Wandel, Die – D 179
- Société chimique de Genève C 219
- Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Section Chimie C 177, 217, 441
- spectromètre de masse en analyse chimique, Le – D 404
- Spurenelemente unter den Aspekten der optimalen Versorgung D 596
- Synthesefasern und über ihre Anwendung in verschiedenen Textilien, Allgemeine Übersicht über die heute hauptsächlich verwendeten – D 445
- T
- Tätigkeitsbilder von Chemikern D 230
- Technisch-Chemischen Laboratoriums der ETH-Z in Unterricht und Forschung D 182, 232
- Übersicht über Organisation und den Unterricht D 182
- Chemische Reaktionstechnik D 184
- Reaktionsmechanismen in der technischen und der Textilchemie D 186
- Makromolekulare Chemie an der ETH Zürich D 188
- Angewandte Elektrochemie D 232
- The Application of Systems Engineering in the Chemical Industry D 235
- Erforschung von Grenzflächen-Phänomenen D 238
- Forschung in chemischer Verfahrenstechnik D 244
- technischer Fortschritt, Jugend und – D 555
- $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Tetra (*p*-sulfonatophenyl) porphinato-Cobalt(III), On the Catalase-Like Activity – B 533
- U
- Umweltschutz bei CIBA-GEIGY D 39
- Unfallverhütungsvorschriften, Notwendigkeit, Nutzen, Grenzen D 290
- Universität Bern, Gastvorlesung an der – C 279
- Université Catholique Löwen (Belgien) C 541
- V
- Van-der-Waals-Komplexen von Aluminium- und Galliumatomen mit Edelgasen, Spektroskopische Untersuchungen an – B 372
- Veranstaltungen E 50, 151, 199, 252, 304, 359, 466, 568, 617, 685
- Verfahreningenieurs, Einsatzbereich des – D 503
- Verfahrenstechniker bahnen den Weg ins neue Jahrtausend D 189
- Verfahrenstechnik und interdisziplinäre Forschung D 327
- W
- Wärmebelastung der Gewässer und der Atmosphäre D 554
- Wirtschaft
- Die schweizerische chemische Industrie und die Zukunft D 42
- Wird sich die Dynamik der Chemie halten können? D 147
- Zwei Tendenzen kennzeichnen den Chemie-export 1972 D 193
- Rationalisierung in der chemischen Industrie D 248
- Groß ist die Vielfalt der Schweizer Chemie D 296
- Zur Festsetzung der Pharmapreise D 349
- Planung in der Industrie D 411
- Die multinationale Unternehmung, ein Sündenbock D 460
- Das erste Halbjahr 1973 brachte Ungewißheit für die schweizerische chemische Industrie D 510
- Zeiten der Knappheit und Teuerung stellen die schweizerische chemische Industrie vor neue Probleme D 561
- Merkblatt über die chemische Industrie der Schweiz D 609
- Die Rohstoffpreise steigen – die Chemische Industrie sieht sich mit neuen Schwierigkeiten konfrontiert D 679
- X
- xanthonen dans les feuilles de *Gentiana bavarica* L., Etudes des – B 215
- Z
- Zeitschriften E 56, 154, 201, 261, 307, 361, 419, 470, 520, 574, 622, 692
- Zinkschichtdicke auf kontinuierlich verzinktem Stahlblech, Messung der – D 344

## Buchbesprechungen Livres commentés Book Reviews

- APSIMON J., The Total Synthesis of Natural Products, Vol. 1 691  
 Autorenkollektiv, Lehrbuch der Chemie 256  
 AYAD S. R., Techniques of Nucleic Acid Fractionation 258
- BAKER A. D. und D. BETTERIDGE, Photoelectron Spectroscopy 305  
 BARRET O., Cinétique hétérogène 570  
 BASOLO F. und R. G. PEARSON, Mechanismen in der anorganischen Chemie 618  
 BAUER H. H., Electrodiacs 518  
 BENSON D., Introduction aux Mécanismes des réactions inorganiques en solution 153  
 BEYER, Lehrbuch der organischen Chemie 620  
 BOCKRIS J. O' M., Electrochemistry of Cleaner Environments 418  
 BOENIG H. V., Structure and Properties of Polymers 619  
 BOSCHKE F., Computers in Chemistry 620  
 BUDECKE E., Grundriß der Biochemie 360  
 BURTON M. und J. L. MAGEE, Advances in Radiation Chemistry, Vol. 3 259
- CAPON B. und C. W. REES, Organic Reaction Mechanisms 1971 419  
 CHAMPETIER G., Chimie macromoléculaire, Vol. II 572  
 CHAPMAN D., Lipide 688  
 CLAR E., The Aromatic Sextet 306  
 COCKAYNE B. und D. W. JONES, Modern Oxide Materials 52  
 CONWAY B. E. und J. O' M. BOCKRIS, Modern Aspects of Electrochemistry, Vol. 7 und 8 518  
 COOK B. W. und K. JONES, A Programmed Introduction to Infrared Spectroscopy 152  
 COPE A. C., Organic Reactions, Vol. 19 418
- DAVIDSON J. N., The Biochemistry of the Nucleic Acids 255  
 DIEHL P., E. FLUCK und R. KOSFELD, NMR—Basic Principles and Progress, Vol. 7 54  
 DOGGET C., The Electronic Structure of Molecules 152  
 DORFNER K., Ion Exchangers 153  
 DUB M., Organometallic Chemistry, Vol. II, 1st Supplement 572  
 – Organometallic Compounds, Vol. III, 1st Supplement 259  
 DUNITZ J. D., P. HEMMERICH, J. A. IBERS, C. K. JØRGENSEN, J. B. NEILANDS, R. S. NYHOLM, D. REINEN und R. J. P. WILLIAMS, Structure and Bonding, Vol. 13 und 14 519
- EDWARDS J. O., Inorganic Reaction Mechanisms, Vol. 13, Part II 468  
 ERNEST I., Bindung, Struktur und Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie 689
- FASOLD H., Die Struktur der Proteine 419  
 FRANKS F., Water, Vol. 1 305  
 – Vol. 2 687  
 – Vol. 3 687  
 FRANKS R. G. E., Modeling and Simulation in Chemical Engineering 255
- FRESenius W., Handbuch der analytischen Chemie, 3. Teil, Vol. VI b  $\beta$  255
- GAY P., The Crystalline State 54  
 GARRATT P. J. und P. VOLLHARDT, Aromatizität 690  
 GILCHRIST T. L. und C. W. REES, Carbene, Nitrene und Dehydroaromaten 572  
 GLUCKSER J. P. und K. N. TRUEBLOOD, Crystal Structure Analysis 261
- Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie  
 – Blei, Teil A 1/1 686  
 – Blei, Teil A 3 254  
 – Blei, Teil B 1 200  
 – Blei, Teil A 4 260  
 – Kobalt-organische Verbindungen 517  
 – Kohlenstoff, Teil C 2 519  
 – Mangan, Teil B 254  
 – Natrium 6, 7 260  
 – Niob B 4 419  
 – Seltenerdeelemente A 2 468  
 – Silber B 2 257  
 – Silber B 3 469  
 – Silber C 153  
 – Vanadium, Niob, Tantal, Register 468  
 – Zinn C 261  
 GOODENOUGH J. B., Les oxydes des métaux de transition 688  
 GREENWOOD, Computing Methods in Quantum Organic Chemistry 254
- GRIFFITH E. J. und M. GRAYSON, Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 7 257
- HITTMAIR O., Lehrbuch der Quantentheorie 55  
 HÖGFELDT E., Contribution to Coordination Chemistry in Solution 688  
 HORNE R. A., Water and Aqueous Solutions 260
- JERRARD H. G. und D. B. McNEILL, A Dictionary of Scientific Units 152  
 JONES M., Carbenes, Vol. 1 469  
 JONES M. M., J. T. NETTERVILLE, D. O. JOHNSTON und J. L. WOOD, Chemistry, Man and Society 53  
 JUCKER E., Progress in Drug Research, Vol. 15 258
- KARLSON P., Kurzes Lehrbuch der Biochemie für Mediziner und Naturwissenschaftler 154  
 KEPERT D. L., The Early Transition Metals 153  
 KIRMSE W., Carbene Chemistry 571  
 KLAYMAN D. L. und W. H. H. GÜNTHER, Organic Selenium Compounds 517  
 KNOP W., A. HELLER und E. LAHMANN, Technik der Luftreinigung 307  
 KOCHI J. K., Free Radicals, Vol. I 691  
 KOLTHOFF I. M. und P. J. ELVING, Treatise on Analytical Chemistry, Vol. 14 152  
 KÖNIC H., Neuere Methoden zur Analyse von Tensiden 258  
 KÜHLE H., The Chemistry of the Sulfenic Acids 688  
 KURUCZ J., Das Selbstverständnis von Naturwissenschaftlern in der Industrie 306
- LACEY R. E. und S. LOEB, Industrial Processing with Membranes 257  
 LADIK J., Quantenbiochemie für Chemiker und Biologen 572  
 LASZLO P. und P. J. STANG, Spectroscopie organique 259  
 LEHMANN W. J., Atomic and Molecular Structure 517  
 LEVENSPIEL O., Chemical Reaction Engineering 201  
 LIEDEL K. H., Glas in der Chemie 271  
 LINNETT J. W., Electronic Structure of Molecules, Vol. 3 52  
 LIPPARD S. J., Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 15 – Vol. 16 571  
 LISTER J. H., Fused Pyrimidines, Part II: Purines 151

## VIII

MAIER G., Valenzisomerisierungen	620	SCHNEIDER F. und M. PLATOL, Elektronenspin-Resonanz	154
MAPLETON R. A., Theory of Charge Exchange	306	SCHNEIDER W., Geschichte der pharmazeutischen Chemie	360
MARKE P., Extraktion und Extraktions-Chromatographie in der anorganischen Analytik	260	Schweizerischer Verein der Chemiker-Coloristen, Der Textilchemiker	55
MATHIEU J. und R. PANICO, Mécanismes réactionels en chimie organique	200	SNELL F. D. und L. S. ETTRE, Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Vol. 16	256
MCOMIE J. F. M., Protective Groups in Organic Chemistry	689	– Vol. 17	517
METZNER H., Biochemie der Pflanzen	468	SNELL F. M., S. SHULMAN, R. P. SPENCER und C. MOOS, Biophysikalische Grundlagen von Struktur und Funktion, Band II	153
MOONEY E. F., Annual Reports on NMR Spectroscopy, Vol. 5 a	418	SPITELLER MARGOT und G. SPITELLER, Massenspektrensammlung von Lösungsmitteln, Verunreinigungen, Säulenbelegmaterialien und einfachen aliphatischen Verbindungen	519
MOORE W. J. und D. O. HUMMEL, Physikalische Chemie	686	STÖCKLIN G., Chimie des atomes chauds	687
MOSS R. E., Advanced Molecular Quantum Mechanics	619	SWIFT E. H. und E. A. BUTLER, Quantitative Measurements and Chemical Equilibria	691
MURRELL J. N. und A. J. HARGET, Semi-empirical Self-consistent-field Molecularorbital Theory of Molecules	259	SYKES P., The Search for Organic Reaction Pathways	307
NEWMAN A. A. Chemistry of Terpenes and Terpenoids	571		
NGUYEN TRONG ANH, Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung	256		
OLAH G. A. und P. R. SCHLEYER, Carbonium Ions, Vol. 3	469	TAYLOR E. C., Advances in Organic Chemistry, Vol. 8	53
– Vol. 4	689	THOMAS A. F., Deuterium Labeling in Organic Chemistry	199
OLIN J., R + D Management Practices	690	TURNER D. W., Molecular Photoelectron Spectroscopy	52
ORCHIN M. und H. H. JAFFÉ, Symmetry, Orbitals, and Spectra	254		
PATAI S., The Chemistry of Acyl Halides	621	Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Vol. 2	573
PATTISON J. B., Programmierte Einführung in die Gas-Flüssig-Chromatographie	519	– Vol. 3	687
PRATT J. M., Inorganic Chemistry of Vitamin B <sub>12</sub>	55	UHLMANN E., Lindan	691
REINHOLD L. und Y. LIWSCHITZ, Progress in Phytochemistry, Vol. 3	418	VALLET P., Thermogravimetrie	360
ROSEN M. J. und H. A. GOLDSMITH, Systematic Analysis of Surface-Active Agents	256	VOLKMANN H., Handbuch der Infrarot-Spektroskopie	361
ROSOWSKY A., Seven-membered Heterocyclic Compounds containing Oxygen and Sulfur	618		
ROUTH J. I., D. P. EYMAN und D. J. BURTON, Essentials of General, Organic and Biochemistry	690	WADDINGTON T. C., Nichtwässrige Lösungsmittel	619
RUSSELL T. W. F. und M. M. DENN, Introduction to Chemical Engineering Analysis	361	WALLER R. G., Biochemical Applications of Mass Spectrometry	54
RYS P. und H. ZOLLINGER, Fundamentals of the Chemistry and Application of Dyes	200	WAUGH J. L. T., The Constitution of Inorganic Compounds	573
		WEBER W. J., Physicochemical Processes for Water Quality Control	200
SCHLOSSER E. G., Heterogene Katalyse	253	WEISSBERGER A. und B. W. ROSSITER, Physical Methods of Chemistry, Part III A, B, C und D, Part IV und Part V	51
SCHLOSSER M., Struktur und Reaktivität polarer Organometalle	619	WEITKAMP H. und R. BARTH, Infrarot-Strukturanalyse	200
SCHMIDT A., Chemie und Technologie der Düngemittelherstellung	305	WELLS C. H. J., Introduction to Molecular Photochemistry	518
		WILEN H., Tables of Resolving Agents and Optical Resolutions	259
		WINNACKER K., Nie den Mut verlieren	53
		WOLLWEBER H., Diels-Alder-Reaktion	253
		ZACHMANN H. G., Mathematik für Chemiker	516

# Koordinationsselektivität und die Thermodynamik der Komplexbildung in Lösung\*

Von G. SCHWARZENBACH

Laboratorium für Anorganische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

## Summary

The solution stabilities of metal complexes are extensively reviewed. Two extreme types of coordination behaviour can be distinguished readily, one shown by the  $d^0$ -cations (prototypes for electrovalent behaviour), the other by the singly charged  $d^{10}$ -cations (prototypes for covalent behaviour). The character of all other metallic centres can be described as mixed. The influence of long-range Coulombic forces, as well as of short-range non-electrostatic forces (covalency, ligand field stabilisation, steric effects), on the thermodynamic functions of association processes in solution is also discussed.

Für die Klassifikation der Verbindungen metallischer Elemente ist es zweckmäßig, sich diese zunächst als aus Atomionen zusammengesetzt zu denken, deren Ladung (Oxydationszahl) und nächste Umgebung (Koordinationszahl und Koordinationsgeometrie) als Ordnungsprinzipien dienen. Mit diesen gelingt es, unabhängig von der Kontroverse über die Natur der den Zusammenhalt der Atomverbände bewirkenden Kräfte, die stöchiometrische Zusammensetzung und die Struktur zu kennzeichnen. Daß dabei eine Aussage über das Wesen der Bindungen zwischen den metallischen Zentren und den Ligandatomten bewußt vermieden werden soll, wird durch den Begriff Koordination (einander zugeordnet) treffend zum Ausdruck gebracht<sup>1</sup>.

Die von Metallatomen ausgehenden Bindungen sind in der Regel stark polar, aber die Koordinationssphäre wird meistens nicht lediglich durch die zwischen den Atomionen wirkenden elektrostatischen Kräfte zusammengehalten, so wie es sich KOSSEL vorstellte<sup>2</sup>. Zahlreiche Erscheinungen weisen darauf hin, daß oft Kovalenz im Spiel ist<sup>3</sup>. Ein besonders wichtiges dieser Phänomene ist die Koordinationsselektivität: Wenn man den Kationen der verschiedenen Metalle verschiedene Liganden (Anionen oder Dipolmolekeln) offeriert, so treffen sie eine Auslese, die nicht verständlich ist aufgrund der Größen, welche die Coulomb-Kräfte bestimmen: Ladung, Dipolmoment, Polarisierbarkeit und Radien der Reaktanden.

## 1. Metallische Zentren

Für den Chemiker stecken die Metallkationen stets in ihren Koordinationshüllen, und weil Kovalenz im Spiel sein kann, ist die Oxydationsstufe lediglich eine formale

Ladungszahl, welche aus der analytischen Zusammensetzung der Verbindungen abgeleitet wird (die mit römischen Ziffern zu kennzeichnende stöchiometrische Wertigkeit). In heißen Gasen hingegen (Flammen, Lichtbogen, Funken) kommen nackte Atomionen vor, und die Atomspektroskopie macht exakte Aussagen über deren Elektronenkonfiguration. Diesbezüglich herrschen bei Gaskationen einfachere Verhältnisse als bei ungeladenen Gasatomen<sup>4</sup>, wo oft der Einbau von

Tabelle 1. Metallische Zentralionen

$d^0$ -Zentren, Kationen mit Edelgaskonfiguration:

Li (I), Na (I), K (I), Rb (I), Cs (I)  
Be (II), Mg (II), Ca (II), Sr (II), Ba (II), Ra (II)  
Al (III), Sc (III), Y (III), La (III)  
Lanthanidkationen (III)  
Ti (IV), Zr (IV), Hf (IV), Th (IV) usw.

$nd^q$ -Zentren ( $0 < q < 10$ ), Übergangsmetallkationen:

$3d^1$ : Ti (III), V (IV)	$3d^6$ : Fe (II), Co (III)
$3d^2$ : V (III)	$3d^7$ : Co (II)
$3d^3$ : V (II), Cr (III)	$3d^8$ : Ni (II)
$3d^4$ : Cr (II), Mn (III)	$3d^9$ : Cu (II)
$3d^5$ : Mn (II), Fe (III)	

Es ist bemerkenswert, daß praktisch von keinem der  $4d^q$ - und  $5d^q$ -Zentren der Aquokomplex bekannt ist\*.

$nd^{10}$ -Zentren, Kationen mit gefüllter  $d$ -Schale:

Cu (I), Ag (I)  
Zn (II), Cd (II), Hg (II)  
Ga (III), In (III), Tl (III)

$nd^{10}(n+1)s^2$ -Zentren, Kationen mit dem sogenannten inerten Elektronenpaar:

Tl (I), Sn (II), Pb (II), As (III), Sb (III), Bi (III).

\* Erst kürzlich ist erstmals das Spektrum von  $\text{Pd}(\text{OH}_2)_4^{2+}$ , dem Aquokomplex vom  $4d^8$ -Zentrum Pd (II), beschrieben worden<sup>5</sup>.

\* Eingegangen am 3. Oktober 1972.

<sup>1</sup> A. WERNER, *Z. anorg. allg. Chem.* **3** (1893) 267.

<sup>2</sup> W. KOSSEL, *Ann. Physik* **49** (1916) 229. A. E. VAN ARKEL und J. H. DE BOER, *Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung*, Verlag Hirzel, Leipzig 1931.

<sup>3</sup> N. V. SIDGWICK, *The Electronic Theory of Valency*, Oxford University Press, 1927.

<sup>4</sup> Tafeln über Elektronenkonfiguration in Lehrbüchern der anorganischen Chemie.

<sup>5</sup> L. I. ELDING, *Inorg. Chim. Acta* 1972.

Elektronen in höhere Quantenschalen erfolgt, bevor die vorhergehende voll besetzt ist. Stets wird die Gruppe der *d*-Orbitale belegt, bevor ein Elektron in das nächste *s*-Orbital eintritt, entsprechend folgender Reihe zunehmender Energie:  $nd < (n+1)p$ . Das führt zur Regel, daß der Mehrgehalt an Elektronen eines Metallkations gegenüber dem vorhergehenden Edelgasatom alle *d*-Elektronen sind, solange deren Zahl 10 nicht übersteigt. Damit erhalten wir folgende Einteilung der metallischen Zentren, von denen nur diejenigen berücksichtigt werden sollen, die als Aquokationen in wässriger Lösung untersucht werden können (Tabelle 1).

## 2. Assoziation von Gasionen

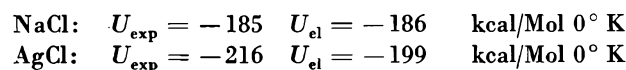
Stoffliche Umsätze lassen sich experimentell natürlich nicht mit Atomionen durchführen. Es sei aber daran erinnert, daß es manchmal möglich ist, indirekt quantitativen Aufschluß über die Koordination von nackten Ionen zu gewinnen, z. B. wenn der Atomverband eine kristalline binäre Verbindung ist:



*g* = Gas; *c* = kristallin;  $\Delta H$  = Gitterenergie *U*.

Die Reaktionsenthalpie einer solchen Assoziation läßt sich aus experimentellen Daten (Haber-Bornscher Kreisprozeß) berechnen ( $U_{\text{exp}}$ ) und mit der Coulomb-Energie ( $U_{\text{el}}$ ) vergleichen, die beim Aufbau eines entsprechenden Ionengitters zu gewinnen wäre. Die Differenz der beiden Größen zeigt das Ausmaß der Kovalenz an.

Als Beispiel sei NaCl und AgCl herausgegriffen, die denselben Gitterbau mit einem nahezu identischen Kernabstand haben<sup>6</sup>.



Diese Zahlen zeigen, daß Silberchlorid im Gegensatz zu Natriumchlorid kein Salz ist, da zwischen dessen Ionen kovalente Bindungen bestehen, was den auffallenden Unterschied im Verhalten der beiden Verbindungen (z. B. Löslichkeit) bedingt. Man beachte aber, daß der Unterschied ( $U_{\text{exp}} - U_{\text{el}}$ ) nur etwa 10% der Gitterenergie ausmacht. Auch bei ausgeprägter Kovalenz der Bindungen zwischen den Ionen ist der Coulomb-Anteil (Madelung-Energie) von Gasionenassoziationen stark dominierend. Das ist bei Assoziationen in der Lösungsphase nicht mehr so, wegen der dielektrischen Abschirmung der Ladungen.

## 3. Ligandaustausch

Bei stofflich durchführbaren Koordinationsprozessen handelt es sich stets um Ligandsubstitutionen. Von solchen kann man den Ersatz der Wassermolekeln der Metallaquoionen besonders gut quantitativ untersuchen,

weil in wässriger Lösung, wegen der hohen Dielektrizitätskonstanten, tatsächlich frei bewegliche Ionen vorkommen. Mit diesem großen Tatsachenmaterial werden wir uns in erster Linie beschäftigen.

Zunächst ist bemerkenswert, daß die Substitution von  $H_2O$  durch einen neuen Liganden in den meisten Fällen so rasch erfolgt, daß der Prozeß mit der Beendigung des Mischens der Lösungen der Reaktanden bereits abgelaufen ist. Das ist überraschend, weil beim Austausch Bindungen erheblicher Stärke gebrochen und gebildet werden. Für die Loslösung einer einzigen  $H_2O$ -Molekel vom Metallion sind bei I-, II- und III-wertigen Kationen nämlich etwa 10 bzw. 50 und 100 kcal/Mol notwendig\*, also Beträge, welche die Bindungsenergien der gewöhnlich so langsam reagierenden organischen Molekeln oft wesentlich übersteigen.

Die Relaxationsmethoden<sup>7</sup> brachten eine erste Information über die Kinetik dieser raschen Substitutionsprozesse. Bei  $d^0$ -Zentren betragen die Halbwertszeiten Nano- bis Mikrosekunden, wobei die Alkaliionen nur wenig rascher sind als die II-wertigen Erdalkali- und die III-wertigen Kationen der Lanthaniden – langsamer sind einzig die kleinen  $d^0$ -Kationen  $Be_{\text{aq}}^{2+}$  ( $t_{1/2} \sim 10^{-2}$  sec) und  $Al_{\text{aq}}^{3+}$  ( $t_{1/2} \sim 1$  sec). Es ist offensichtlich, daß die Hydratationsenthalpien nicht ausschlaggebend sind, denn sonst müßte die Ladung des Kations eine dominierende Rolle spielen. Ebenso rasch wie die Alkali- und Erdalkalitionen reagieren die Komplexe der I- und II-wertigen  $d^{10}$ -Zentren, wie Ag(I) und Hg(II), obschon bei den Bindungen sicher Kovalenz im Spiel ist. Von den Aquoionen der Übergangsmetalle  $3d^3$  ist die Mehrzahl ebenfalls sehr labil, entsprechend Halbwertszeiten von  $10^{-8}$  bis  $10^{-5}$  sec. Deutlich langsamer sind nur V(II) und Ni(II), also die Komplexe von  $3d^3$  und  $3d^8$ .

Ausgesprochen langsam ( $t_{1/2} \gg 1$  sec) reagieren die Komplexe der III-wertigen Zentren  $3d^3$  und  $3d^6$ , also Cr(III) und Co(III) und fast alle der Zentren  $4d^2$  und  $5d^2$  (die aber nicht als Aquoionen untersucht werden können). Auch bei den Übergangsmetallen der zweiten und dritten großen Periode sind die  $d^6$  [Rh(III), Ir(III), Pt(IV)] und die  $d^8$  [Pd(II), Pt(II), Au(III)] die inertesten.

Diese inertesten Komplexe spielten geschichtlich eine wichtige Rolle, weil bei deren Metallen die klassische, rein präparative Komplexchemie besonders erfolgreich war. Die Fülle der kristallin herstellbaren Verbindungen von Cr(III), Co(III), Rh(III), Pt(II) und Pt(IV) und der Versuch, diese zu ordnen, ließ die Koordinationslehre entstehen<sup>1</sup>. Besonders groß ist die Zahl der Mischkomplexe, die zwei verschiedene Liganden enthalten  $[ML_nA_{N-n}]^{(v-n)}$ , nämlich ein Anion  $L^-$  (Halogen,  $OH^-$ ,  $NO_2^-$  usw.) und einen Dipolliganden A, bei dem es sich

\* Die Hydratationsenthalpien [ $\Delta H$  der Reaktion:  $M^{v+}(g) \xrightarrow{\text{Wasser}} Maq^{v+}$ ] betragen etwa 100 ( $v = 1$ ), 500 ( $v = 2$ ) und 1000 ( $v = 3$ ) kcal/Mol. Es ist vernünftig anzunehmen, daß mindestens 2/3 dieser Beträge auf die Anlagerung der ersten Hülle von 6  $H_2O$ -Molekeln entfallen.

meistens um  $\text{NH}_3$  handelte. Die Zahl  $n$  kann dabei beliebige Werte zwischen 0 und  $N$  annehmen. Bei diesen erkannte WERNER, daß vom Metallatom mehr als  $\nu$  Bindungen ausgehen müssen [Kernformeln mit der Hauptvalenzzahl  $\nu$  und  $(N - \nu)$  Nebervalenzen] und bemerkte die Bedeutung der Koordinationszahl  $N$  für die Klassifikation. Daß schließlich Haupt- und Nebervalenzen in den fertig gebildeten Verbindungen nicht unterscheidbar sind, führte schließlich dazu, die erstere als Ladungszahl zu interpretieren, womit zugleich der Begriff Nebervalenz seinen Sinn verliert.

WERNER glaubte an die Universalität seiner Koordinationslehre, aber bei den meisten Metallen erwies es sich als unmöglich, die Mischkomplexe zu fassen. Gewöhnlich können nur Salze der Endglieder  $[\text{MA}_N]^{n+}$  und  $[\text{ML}_N]^{(n-N)}$  isoliert werden. Erst die messende Komplexchemie, deren Methoden ab 1941 entwickelt worden sind<sup>8</sup>, brachte den experimentellen Beweis, daß WERNER recht hatte. Ausgehend von einem Metallaquoion bekommen wir mit einem Liganden  $\text{L}^{\lambda-}$  (dessen Ladung  $\lambda$  beliebig sein kann) fast immer die Reihe der Komplexe  $[\text{ML}_n(\text{OH}_2)_{N-n}]^{(n-n\lambda)}$ . Aber wegen der großen Geschwindigkeit des Ligandaustausches ist jede dieser Spezies mit den Nachbarkomplexen im laufenden Gleichgewicht, und es ist dieser Umstand, der eine Isolierung der Zwischenglieder mit  $0 < n < N$  gewöhnlich verunmöglicht.

#### 4. Komplexbildungskonstanten

Die messende Komplexchemie hat es also mit Stufen-gleichgewichten folgenden Typs zu tun<sup>9</sup>:



Die Ladungen werden bei dieser abgekürzten Schreibweise weggelassen, und die  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekeln der Aquohülle werden nicht vermerkt. Jedoch darf nie vergessen werden, daß es sich nicht um einfache Adduktbildungen handelt, sondern um Substitutionsprozesse. Unter den Gleichgewichtskonstanten sind zwei Typen zu unterscheiden:

Individuelle Stabilitätskonstanten:

$$K_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{ML}_{n-1}] \cdot [\text{L}]} \quad (3)$$

Bruttobildungskonstanten:

$$\beta_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}] \cdot [\text{L}]^n} = \prod_{n=1}^n K_n \quad (4)$$

In den vergangenen dreißig Jahren hat sich ein großes Tatsachenmaterial über diese Lösungsstabilität von Metallkomplexen angesammelt<sup>10</sup>, wobei den Lösungen generell Inertelektrolyte zugefügt werden, weil man derart die ionale Stärke  $\mu$  konstant halten kann, so daß Konzentrationen (symbolisiert durch eckige Klammern) in den Massenwirkungsausdrücken verwendet werden können.

Tabelle 2. Liganden für Komplexbildungsstudien in wässriger Lösung

C-Donoren (CN <sup>-</sup> )	N-Donoren P-Donoren	O-Donoren S-Donoren	F <sup>-</sup> Cl <sup>-</sup> Br <sup>-</sup> J <sup>-</sup>
------------------------------	------------------------	------------------------	--

Um einen Überblick über das Koordinationsverhalten zu gewinnen, sollen alle möglichen Metallaquoionen mit den verschiedensten Liganden (Tabelle 2) kombiniert werden. Dann kann man die Größen  $\log K_1$  oder  $\frac{1}{n} \log \beta_n$  miteinander vergleichen, welche der Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G$  der Substitution einer Wassermolekel proportional sind.

$$\Delta G = -RT \ln K_1 \quad \text{oder} \quad = -\frac{1}{n} RT \ln \beta_n \quad (5)$$

Bei Chelatliganden ist die Zahl der koordinierten Ligandatome sowie der Chelateffekt zu berücksichtigen.

Schwierigkeiten ergeben sich, wenn der Ligand einen Niederschlag erzeugt. Die homogene Lösung über solchen Fällungen enthält aber wohl immer auch mononukleare Komplexe, deren Konzentration oft mit Hilfe radiometrischer Löslichkeitsbestimmungen erfassbar ist<sup>11</sup>, so daß man nicht nur das sogenannte Löslichkeitsprodukt (das keinerlei Aussagen über die tatsächliche Löslichkeit macht), sondern auch die Gleichgewichtskonstanten der einfachen Assoziatbildung erhält. Allerdings sind noch verhältnismäßig wenige dieser Systeme so eingehend untersucht worden. Die Zahlen, die bisher bekanntgeworden sind, zeigen aber, daß die Mononuklearen allgemein um so stabiler sind, je kleiner das Löslichkeitsprodukt  $K_{sp}$  des Niederschlages ist. Für die Silberhalogenide gilt z. B. (in  $\text{NaClO}_4$   $\mu = 1$ ):

	AgF	AgCl	AgBr	AgJ
$\log K_{sp} =$	sehr leicht löslich	-9,7	-12,7	-16,4
$K_{sp} =$	$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{X}^-]$			
$\log K_1 =$	0	3,5	5,1	8,1
$K_1 =$	$[\text{AgX}]/[\text{Ag}] \cdot [\text{X}]$			

<sup>6</sup> D. A. JOHNSON, *Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry*, Cambridge University Press, 1968.

<sup>7</sup> F. BASOLO und R. G. PEARSON, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, John Wiley, New York 1967.

<sup>8</sup> J. BJERRUM, *Metal Ammine Formation in Aqueous Solution*, Thesis P. HAASE, Copenhagen 1941.

<sup>9</sup> H. L. SCHLÄFER, *Komplexbildung in Lösung*, Springer-Verlag, 1961. F. C. ROSSOTTI und H. ROSSOTTI, *The determination of Stability Constants*, McGraw-Hill, 1961.

<sup>10</sup> L. G. SILLÉN und A. E. MARTELL, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, Tables, Chemical Society London 1964, Supplement Vol. 1967.

<sup>11</sup> G. SCHWARZENBACH und M. WIDMER, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 2613, 49 (1966) 111.

Es ist einleuchtend, daß die Kräfte, die den Zusammenhalt des endlosen Verbandes vermitteln, von derselben Art sind wie diejenigen zwischen den Atomen des entsprechenden mononuklearen Komplexes. Deshalb können zur Erkennung allgemeiner Komplexbildungstendenzen auch Löslichkeitsprodukte dienen. So ist etwa zu schließen, daß die Bildungskonstante des mononuklearen Thiokomplexes  $MS$  in der Reihe  $MnS$ ,  $FeS$ ,  $CoS$ ,  $NiS$ ,  $CuS$  zunehmen wird, weil das Löslichkeitsprodukt der Gitterverbände dieser Zusammensetzung abnimmt. Wir werden uns derartiger Schlußfolgerungen gelegentlich bedienen, wenn keine direkte Information über die Stabilität der einfachen Mononuklearen erhältlich ist. Dabei dürfen aber nur Löslichkeitsprodukte derselben Dimension miteinander verglichen werden, z. B. dasjenige der Silberhalogenide untereinander, aber nicht dasjenige der 1:1-Verbindung  $AgX$  (c) mit demjenigen des endlosen 2:1-Verbandes  $Ag_2S$  (c), denn  $K_{sp}$  hat im ersten Fall die Dimension  $(\text{Mol/Liter})^2$  und im zweiten  $(\text{Mol/Liter})^3$ .

### 5. Koordinationscharakter

Wenn man das große, in den letzten Jahrzehnten gesammelte Material über die Lösungsstabilität der Metallkomplexe<sup>10</sup> zu ordnen versucht, um einen Überblick über das Geschehen zu erhalten, erkennt man, daß es zwei verschiedene typische Verhaltensweisen gibt, die als A-Charakter und B-Charakter bezeichnet werden sollen. Als Prototypen für das A-Verhalten können die metallischen Zentren  $d^0$  und für das B-Verhalten die  $d^{10}$ -Zentren der Oxydationszahl I dienen. Alle anderen Metallkationen zeigen sowohl A- als auch B-Charakter, wobei alle denkbaren Verhältnisse und Intensität der Ausprägung vorkommen. Die Bezeichnung stammt von derjenigen der Kolonnen des Periodensystems, in denen die Metalle plaziert sind, welche  $d^0$ -Zentren (Ia, IIa ...) bzw. die Prototypen für den B-Charakter (Ib) liefern.

### 6. A-Charakter

Von den Liganden mit den in Tabelle 2 aufgeführten Gruppen vermögen lediglich Fluorid und die O-Donoren in wässriger Lösung mit den Aquoionen der  $d^0$ -Zentren zu reagieren.

Halogenokomplexe: Sämtliche mehrwertige  $d^0$ -Zentren der Tabelle I bilden Fluorokomplexe oder schwerlösliche Fluoride, die sich oft mit einem Überschuß von Alkalifluorid wieder lösen lassen.

Hingegen haben die  $d^0$ -Zentren praktisch keinerlei Tendenz zur Koordination der schweren Halogenionen, auch nicht die höher geladenen. Das Aquosalz  $[Al(OH_2)_6]Cl_3$  kristallisiert aus rauchender Salzsäure aus, was zeigt, daß selbst bei großem Überschuß das Chlorion nicht erfolgreich mit  $H_2O$  zu koordinieren vermag, denn praktisch alles Wasser ist in einer solchen Lösung an das aquotisierte Proton ( $H_3O^+$ ) gebunden. Von den

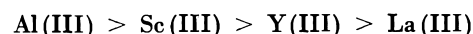
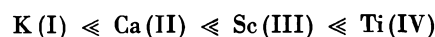
größeren III-wertigen  $d^0$  [ $Sc$  (III),  $Y$  (III), Lanthanid (III)] werden zum Teil Assoziate mit  $Cl^-$  vermerkt, doch sind deren Stabilitätskonstanten klein ( $\log K \sim 0$ ), und es ist wahrscheinlich, daß es sich lediglich um Ionenpaare handelt und es gar nicht zu einem Ersatz von  $H_2O$  in der ersten Koordinationssphäre gekommen ist. Dasselbe gilt offenbar auch vom 1:1-Komplex mit  $Th$  (IV) ( $\log K_1 \sim 0,3$ ). Das kleinere  $Ti$  (IV), sowie  $Nb$  (V) und  $Ta$  (V) hydrolysieren in Wasser fast völlig zu Oxidhydraten, die sich erst in starker  $HCl$  wieder lösen lassen. Auch diese Lösungen enthalten aber offenbar keine wesentlichen Mengen an Chlorokomplexen. Ebenso wenig wie  $Cl^-$  kann man in wässriger Lösung  $Br^-$  und  $J^-$  mit Erfolg an  $d^0$ -Zentren koordinieren.

Die wichtigsten Liganden für  $d^0$ -Zentren sind die O-Donoren. Hydroxid, Phosphat, Carbonat und Oxalat liefern generell – von den Alkaliionen abgesehen – schwerlösliche Fällungen, die sich manchmal im Überschuß des Fällungsmittels wieder lösen lassen, wobei mononukleare Hydroxo-, Carbonato- und Oxalatokomplexe entstehen. Ausgezeichnete Chelatbildner sind Hydroxycarboxylate (Tartrat, Citrat), Aminopolycarboxylate (EDTA), Polyphenole (Brenzcatechin) und die Enolate von  $\beta$ -Diketonen (Acetylacetonat).

S-Donoren kann man aber in Gegenwart von Wasser nicht an  $d^0$ -Zentren koordinieren. Sulfid und Mercaptide wirken als Protonenakzeptoren, so daß wieder die Metallhydroxide ausfallen. Weniger basische S-Donoren, wie Thioäther und Dithiocarbamate, reagieren nicht. Die Vorliebe der  $d^0$ -Zentren für O- gegenüber S-Liganden kommt auch darin zum Ausdruck, daß wir sie in der Natur nie in sulfidischen, sondern stets in oxidischen Erzen antreffen (Oxide, Oxidhydrate, Silicate, Carbonate, Phosphate).

Von den  $d^0$ -Zentren kann man in wässriger Lösung auch keine Ammin-, Phosphin- und Cyanokomplexe bekommen. Auch Ammoniak, organische Amine, die ziemlich stark basischen aliphatischen Phosphine sowie Cyanid wirken auf das Metallaquoionen deprotonierend und fällen das Hydroxid des betreffenden Metalls.

In bezug auf die Stabilität der sich bildenden Komplexe beobachtet man allgemein\* eine gewaltige Zunahme mit steigender Ladung des  $d^0$ -Kations und ein Absinken der Stabilitätskonstanten mit größer werdendem Kationenradius, z. B.:



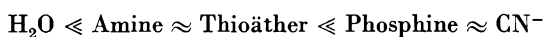
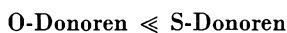
\* Ausnahmen von dieser Regel können bei Komplexen multidentater Liganden vorkommen, wenn dessen Ligandatome aus sterischen Gründen beim kleineren Metallion nicht alle zu koordinieren vermögen, so daß dieses gegenüber dem größeren Kation ins Hintertreffen gerät. So wird z. B. die Stabilität der EDTA-Komplexe der II-wertigen  $d^0$ -Zentren durch folgende Beziehung wiedergegeben:  $Be(II) \approx Mg(II) < Ca(II) > Sr(II) > Ba(II)$ .

Diese Abhängigkeit der Komplexstabilität von Ladung und Radius des Metallions läßt vermuten, daß die Koordination der  $d^0$ -Zentren vor allem durch Coulomb-Kräfte geregelt wird. Elektrostatisch ist auch die Bevorzugung von F<sup>-</sup>- und O-Donoren vor den schweren Halogenionen und S-Donoren verständlich, da jeweils die negative Ladung des kleineren Ligandatoms näher an das Zentralion heranrücken kann. Ferner ist begreiflich, daß die schwächeren Dipole der ungeladenen N- und P-Donoren (NH<sub>3</sub>, Amine, Phosphine) in Gegenwart des stärkeren Dipols H<sub>2</sub>O keine Möglichkeit haben, koordiniert zu werden. Deshalb kann die A-Charakteristik als *elektrovalentes Verhalten* bezeichnet werden.

Merkwürdig ist aber, daß die Metallaquoionen der  $d^0$ -Zentren so ausschließlich mit F<sup>-</sup>- und O-Donoren reagieren. Daß CN<sup>-</sup> und anionische S-Donoren (Sulfid, Mercaptid) nicht koordiniert werden, mag mit deren basischen Eigenschaften zusammenhängen, die die Metallhydroxidfällung veranlassen. Daß aber die aprotischen Anionen Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, J<sup>-</sup> nicht erfolgreicher mit dem Dipol H<sub>2</sub>O zu konkurrieren vermögen, ist sehr eigenartig. Während (H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>AlF<sup>2+</sup> eine Stabilitätskonstante von etwa 10<sup>5</sup> hat, entsteht selbst in konz. Salzsäure kein entsprechender Chlorokomplex, was nicht nur eine Folge des Unterschiedes der Ionenradien von F<sup>-</sup> (1,33 Å) und Cl<sup>-</sup> (1,82 Å) sein kann. Metallaquoionen haben offensichtlich eine besonders große Stabilität, die nicht verständlich ist als einfache elektrostatische Ion-Dipol-Wechselwirkung. Um dieser besonderen Stabilität Rechnung zu tragen, ist angenommen worden, daß die Wassermolekel der ersten Koordinationshülle untereinander über Wasserstoffbrücken verknüpft sind (the Royal rob of C. K. JÖRGENSEN<sup>12</sup>). Das Anion F<sup>-</sup> könnte man ohne Schwierigkeiten anstelle einer H<sub>2</sub>O-Molekel in einen solchen Mantel einfügen (so wie sich HF in die Eisstruktur einfügt), nicht aber Cl<sup>-</sup>, welches räumlich nicht paßt und dessen Tendenz zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken mit H<sub>2</sub>O gering ist. Wir werden später erneut sehen, daß man die Assoziatbildung in Lösung generell ohne genauere Kenntnis der Struktur der Solvathüllen der Reaktanden nicht quantitativ verstehen kann.

## 7. B-Charakter

Die niedrig geladenen  $d^{10}$ -Zentren Cu(I), Ag(I), Au(I) verhalten sich radikal verschieden von den  $d^0$ , was durch folgenden Überblick über die Stabilitätsverhältnisse der Komplexe zum Ausdruck kommt:



Die schweren Halogenionen werden vor F<sup>-</sup> stark bevorzugt, wie es die Zahlen auf Seite 3 zeigen. Daß S-Donoren viel stärker gebunden werden als entspre-

chende O-Donoren, kann man mit den mononuklearen Silberkomplexen Ag(OH)<sub>2</sub><sup>-</sup> (log β<sub>2</sub> = 3,5) und Ag(SH)<sub>2</sub><sup>-</sup> (log β<sub>2</sub> = 18) illustrieren; diese Spezies kommen in kleiner Konzentration im Gleichgewicht mit gefällttem Ag<sub>2</sub>O bzw. Ag<sub>2</sub>S vor und können radiometrisch erfaßt werden. Die Löslichkeitsprodukte der Sulfide dieser Metalle sind äußerst klein, und entsprechend finden wir Cu und Ag in sulfidischen und nicht in oxidischen Erzen. Auch die Mercaptide von Cu(I) und Ag(I) sind viel stabiler als die Alkoholate, und sogar die aprotischen Thioäther bilden wasserstabile Komplexe. Gegenüber den niedrig geladenen  $d^{10}$ -Kationen kann nun der schwächere Dipol NH<sub>3</sub> erfolgreich mit OH<sub>2</sub> konkurrieren [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>: log β<sub>2</sub> = 7,2], und noch viel stabilere Komplexe bilden die Phosphine [Ag(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>: log β<sub>2</sub> = 21] und Cyanid [Ag(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>: log β<sub>2</sub> = 21].

Es ist offensichtlich, daß diese Erscheinungen nicht durch einfache elektrostatische Kräfte verursacht sein können, denn die Ladungen und Radien der koordinierenden Atome sind nicht die bestimmenden Größen für die Komplexstabilität: Von den drei B-Charakter-Prototypen bildet das größte, also Au(I), die stabilsten Addukte, und das Halogenion mit dem größten Radius wird bevorzugt. Ferner, wenn man die Ladung des metallischen Zentralatoms erhöht, d. h. eine Serie isoelektronischer  $d^{10}$ -Kationen vergleicht [Ag(I), Cd(II), In(III)], findet man ein Abfallen der Komplexstabilität mit zunehmender Oxydationszahl (s. auch Abschnitt 10). All das weist darauf hin, daß die Assoziatbildung auf die Ausbildung kovalenter Bindungen zurückzuführen ist. B-Charakteristik bedeutet also *kovalentes Verhalten*. Von dominanter Wichtigkeit für die Komplexstabilität erweisen sich das Ionisationspotential des dem Zentralion zugrunde liegenden Metalls (je edler das Metall, desto stabiler sind die Komplexe) und die Elektronegativität des Ligandelementes (die Komplexstabilität steigt mit abnehmender Elektronegativität). Es ist begreiflich, daß sich kovalente Bindungen (σ) um so eher bilden werden, je größer die Tendenz des Zentralatoms ist, Elektronen aufzunehmen, und je größer die Tendenz des Ligandatoms, solche abzugeben. Die Ligandatome von Elementen kleiner Elektronegativität (Cl, Br, J, S, P, C von CN<sup>-</sup>) besitzen aber auch energetisch günstige, leere  $d$ -Orbitale (oder «antibonding π»), so daß «backbonding» eintreten könnte, d. h. eine Rückgabe von Elektronen aus den gefüllten  $d$ -Orbitalen des  $d^{10}$ -Zentrums an das Ligandatom (π-Bindungen).

## 8. Classes a and b, «Soft» and «Hard»

Auf die beiden grundsätzlich verschiedenen Typen wurde bereits 1956 hingewiesen und versucht, das Verhalten der übrigen metallischen Zentren, die nicht als Prototypen gelten, als in komplizierter Weise vermischte A-

<sup>12</sup> C. K. JÖRGENSEN. *Inorganic Complexes*, Academic Press, London 1963.

und B-Charakteren zu beschreiben<sup>13</sup>. Nur wenig später haben AHLAND, CHATT und DAVIES<sup>14</sup> vorgeschlagen, die Metallkationen in zwei Klassen einzuteilen, wobei folgende Kriterien in bezug auf die Stabilität der Komplexe als maßgebend angegeben sind:

class a:  $F^- > Cl^- > Br^- > J^-$   
 O-Donoren > S-Donoren  
 N-Donoren > P-Donoren

class b:  $F^- < Cl^- < Br^- < J^-$   
 O-Donoren < S-Donoren  
 N-Donoren < P-Donoren

Unsere A-Charakter-Prototypen gehören also zu «class a» und die B-Prototypen zu «class b». Wenn man aber auch die anderen metallischen Zentren zu ordnen versucht, erweist sich das System mit nur zwei Klassen als zu starr. Es gibt zahlreiche Metallionen, die aufgrund ihres Verhaltens gegenüber den Halogenionen einerseits und gegenüber O- und S-Donoren andererseits in verschiedene Klassen fallen. Deshalb ist die flexiblere Beziehung A- und B-Charakter vorzuziehen.

Von PEARSON<sup>15</sup> wurden später die Bezeichnungen «hard acids» für positive Zentren mit A-Charakter und «soft acids» für solche mit B-Charakter vorgeschlagen. Die Verwendung eines deklinierbaren Adjektivs hat in der Tat Vorteile wegen der Möglichkeit, Graduierungen kurz zum Ausdruck zu bringen (hart, härter, härtest; weich, weicher, am weichsten). PEARSONS Bezeichnung suggeriert aber einen Zusammenhang mit der Polarisierbarkeit der betreffenden Atome, der keineswegs klar ist<sup>16</sup>. Man kann höchstens vielleicht behaupten, daß B-Charakter-Zentren in der Regel polarisierbarer sind als A-Charakter-Zentren.

### 9. Allgemeine und selektive Liganden

Wir werden auch PEARSONS Bezeichnung für die Liganden, nämlich «hard and soft bases», nicht verwenden. Es ist zweckmäßiger, die allgemeinen Liganden  $F^-$ - und O-Donoren, welche aufgrund von Coulomb-Kräften mit sämtlichen Metallkationen zu reagieren vermögen, von selektiven Liganden zu unterscheiden, die unter den metallischen Zentren eine um so engere Auswahl treffen (also um so selektiver fungieren), je kleiner ihre negative Ladung ist und um so geringer die Elektronegativität des Ligandelementes. Unter den Gruppen der Tabelle 2 sind Thioäther und Phosphine die selektivsten, vermögen sie sich doch in Wasser lediglich an metallische Zentren extremen B-Charakters zu koordinieren.

Im folgenden ist nun zu beschreiben, wie sich die  $d^{10}$ -Zentren höhere Oxydationszahl, die  $nd^{10}(n+1)s^2$ -Zentren und die Übergangsmetallkationen  $nd^9$  in wässriger Lösung gegenüber allgemeinen und selektiven Liganden verhalten.

### 10. Metallische Zentren $nd^{10}$

Die  $nd^{10}$ -Kationen der Oxydationszahl I haben wir als Prototypen des B-Charakters bezeichnet. Wenn die Ladung dieser Kationen nun ansteigt, so müssen die elektrostatischen Kräfte immer wichtiger werden, und da aufgrund solcher Coulomb-Wechselwirkung in wässriger Lösung nur  $F^-$ - und O-Donoren mit den  $H_2O$  der Aquohülle zu konkurrieren vermögen (s. das Verhalten der  $d^0$ -Zentren), sollte die Stabilität der Komplexe mit selektiven Liganden absinken und nur die Assoziante mit  $F^-$ - und O-Donoren stabiler werden. Das erwartete Verhalten entspricht folgendem Schema:

B-Charakter	→	zunehmend A-Charakter
Cu(I)   Zn(II)   Ga(III)   Ge(IV)	↓	
Ag(I)   Cd(II)   In(III)   Sn(IV)	↓	
Au(I)   Hg(II)   Tl(III)   Pb(IV)	↓	zunehmend B-Charakter

Wie Tabelle 3 für die Serie der isoelektronischen  $4d^{10}$ -Zentren zeigt, sind die Verhältnisse aber verwickelter.

Tabelle 3. Stabilität von 1:1-Komplexen ( $\log K_1$  bzw.  $\frac{1}{2} \log \beta_2$ ) isoelektronischer  $4d^{10}$ -Zentren. Raumtemperatur  $\mu = 1$

Ligand	Ag(I)	Cd(II)	In(III)
F <sup>-</sup>	-0,2 <sup>10</sup>	0,5 <sup>10</sup>	3,7 <sup>10</sup>
OH <sup>-</sup>	<sup>1</sup> 1,8 <sup>10</sup>	~4 <sup>10</sup>	~10 <sup>10</sup>
EDTA-Anion	7 <sup>10</sup>	16 <sup>10</sup>	25 <sup>10</sup>
Cl <sup>-</sup>	3,5 <sup>10</sup>	1,4 <sup>10</sup>	~2,2 <sup>10</sup>
Br <sup>-</sup>	5,1 <sup>10</sup>	1,8 <sup>10</sup>	1,8 <sup>10</sup>
J <sup>-</sup>	8,1 <sup>10</sup>	2,0 <sup>10</sup>	1,6 <sup>10</sup>
HS <sup>-</sup>	13,3 <sup>11</sup>	7,6 <sup>17</sup>	10,5 <sup>18</sup>
<sup>2</sup> RS <sup>-</sup>	13,0 <sup>19</sup>	6,6 <sup>20</sup>	9,1 <sup>21</sup>
<sup>2</sup> R <sub>2</sub> S	3,5 <sup>22</sup>	~0 <sup>22</sup>	
NH <sub>3</sub>	<sup>1</sup> 3,6 <sup>10</sup>	2,7 <sup>10</sup>	In(OH) <sub>3</sub> ✓
<sup>2</sup> PR <sub>3</sub>	11,8 <sup>23</sup>	3,9 <sup>23</sup>	In(OH) <sub>3</sub> ✓
CN <sup>-</sup>	<sup>1</sup> 10,5 <sup>10</sup>	5,5 <sup>10</sup>	In(OH) <sub>3</sub> ✓

<sup>1</sup>  $\frac{1}{2} \log \beta_2$     <sup>2</sup> R = -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH

Der Erwartung entspricht das Verhalten der allgemeinen Liganden: sowohl die Stabilität der Fluoro- als auch der Hydroxokomplexe (und anderer O-Donoren-Komplexe) steigt mit der Oxydationszahl steil an, genau wie bei  $d^0$ -Zentren. Auch wird, wie erwartet, für alle selektiven Liganden ein starker Abfall von Ag(I) zu Cd(II) beobachtet, und In(III) sowie Sn(IV) verhalten sich gegenüber NH<sub>3</sub>, Aminen, Phosphinen und Cyan wie mehrwertige A-Charakter-Zentren, denn es fallen die Metallhydroxide. Hingegen setzt sich bei den selektiven Halogenen der Rückgang der Komplexstabilität vom Cd(II) zum In(III) nur noch mit J<sup>-</sup> fort, während InCl<sup>2+</sup> wieder etwas stabiler ist als CdCl<sup>+</sup>. Ein nicht mehr zu übersehendes Minimum bei Cd(II) ist mit den Thioliganden HS<sup>-</sup> und RS<sup>-</sup> zu beobachten. Man beachte, daß In(III) gemäß seinem Verhalten gegenüber den Halogenen in die Ahrlund-Chatt-Davies-Klasse a, aber gemäß seinem Verhalten gegenüber HO<sup>-</sup> und HS<sup>-</sup> in die Klasse b gehört.

Allgemein scheint bei anionischen selektiven Liganden die Komplexstabilität nach einem anfänglichen Absinken bei weiterer Erhöhung der Oxydationszahl wieder anzusteigen. Das dürfte davon herrühren, daß die Ausdehnung der Metallorbitale mit steigendem  $\nu$  kleiner wird, aber anionische und stark polarisierbare Ligandatome wegen der zunehmenden Coulomb-Kräfte auch näher heranrücken, so daß es trotzdem zur Überlappung kommt. Sicherlich verhalten sich die mehrwertigen  $nd^{10}$  nicht wie die entsprechenden  $nd^0$ -Zentren. Die Ähnlichkeit ist nur in bezug auf das Verhalten gegenüber  $F^-$ - und  $O^-$ -Donoren sowie ungeladenen Liganden vorhanden, nicht aber gegenüber den schweren Halogenen und anionischen S-Donoren. Man vergleiche z. B. Sc(III), Y(III), La(III), die keine Chloro-, Bromo-, Jodo- und Thiokomplexe bilden, mit Ga(III), In(III), Tl(III), welche die schweren Halogenionen mit wachsendem  $n$  zunehmend komplexieren sowie schwerlösliche Sulfide bilden. Es ist sicher, daß die Stabilitätskonstanten der Chloro-, Bromo-, Jodo- und Thiokomplexe mit wachsender Oxydationszahl weiter ansteigen, denn Sn(IV) und Sb(V) binden nicht nur  $F^-$ , sondern auch die schweren Halogenionen und fallen mit  $H_2S$  als sehr schwerlösliche Sulfide aus, die sich in Alkalisulfid zu mononuklearen Thiokomplexen lösen, ohne Zweifel Assoziate sehr hoher Stabilität.

Auch das Verhalten der  $nd^{10}(n+1)s^2$ -Zentren kann man mit der Aussage beschreiben, daß sie sich gegenüber  $F^-$ - und  $O^-$ -Donoren sowie ungeladenen Liganden wie  $d^0$ -Kationen entsprechender Ladung verhalten; der B-Charakter tritt gegenüber Liganden ohne Ladung nicht in Erscheinung, auch bei niedriger Oxydationszahl, wohl aber gegenüber den anionischen selektiven Liganden. Tl(I), Sn(II), Pb(II), As(III), Sb(III), Bi(III) koordinieren zwar nicht mit  $NH_3$ , Phosphinen und Thioäthern, aber es bilden sich Komplexe mit  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $J^-$ ; es fallen schwerlösliche Sulfide, und im Gleichgewicht mit diesen gibt es mononukleare Thiokomplexe erheblicher Stabilität.

## 11. Übergangsmetallkationen $nd^q$

Eingehend untersucht worden ist vor allem die Reihe der II-wertigen  $3d^q$  mit  $q = 5$  bis 10. Von den Zentren mit weniger als 5  $d$ -Elektronen ist Cr(III) ( $3d^3$ ) weitaus das Wichtigste, doch sind Gleichgewichtsstudien wegen der Inertheit seiner Komplexe mit Schwierigkeiten verbunden. Andere Spezies mit  $0 < q < 5$  liefern entweder stark reduzierende [Ti(III), V(III), V(II), Cr(II)] oder stark oxidierende [Mn(III)] Aquoionen, mit denen man leicht unterhalb das Abscheidungspotential von  $H_2$  oder oberhalb dasjenige für  $O_2$  gerät. Es besteht aber kein Zweifel, daß die  $3d^1$  bis  $3d^5$  vorwiegend A-Charakter haben. Komplexe mit  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $J^-$  bilden sich erst mit starken Lösungen der Halogenwasserstoffe ( $c > 1$ ) und die wohlbekannten Salze mit  $[Cr(OH_2)_4Cl_2]^+$  bzw.  $[Cr(OH_2)_5Cl]^{2+}$  lassen sich nur deshalb aus wässriger

Lösung isolieren, weil es sich um inerte Spezies handelt, deren thermodynamische Stabilität aber klein ist ( $K_1 < 1$ ). Auch die Tendenz zur Koordinierung von S-Donoren ist gering [Cr(III) fällt mit  $H_2S$  als Hydroxid], und die Ammin- sowie Cyanokomplexe sind schwache Assoziate. Die inerten Aminkomplexe  $[Cr(NH_3)_n(OH_2)_{6-n}]^{3+}$  sind zwar alle präparativ herstellbar, doch findet in Wasser freiwillige, wenn auch langsame Hydrolyse statt.

Für die vollständige Reihe der II-wertigen  $3d^5$  bis  $3d^{10}$  gilt die sogenannte Irving-Williams-Regel, wonach die Komplexstabilität regelmäßig von  $3d^5$  bis  $3d^9$  ansteigt, um beim Übergang zu  $3d^{10}$  wieder etwas abzusinken:



Von dieser Regel gibt es nur ganz wenige Ausnahmen, welche vor allem Chelate mit multidentaten Liganden (z. B. EDTA) betreffen, die aus sterischen Gründen eine oktaedrische Koordinationsgeometrie vor einer quadratischen bevorzugen, was manchmal Cu(II) vor Ni(II) benachteiligt. Cu(II) hat nämlich eine ausgesprochene Tendenz, vier erste Ligandatome quadratisch zu koordinieren. Abweichungen kommen auch vor in den verhältnismäßig seltenen Fällen, bei denen der Ersatz der Aquohülle durch die neuen Liganden zu einer Umgruppierung der Elektronen führt. Das kann bei Fe(II), Co(II) und Ni(II) geschehen und ist sofort erkennbar am magnetischen Verhalten der gebildeten Komplexe:  $Fe(OH_2)_6^{2+}$  (high spin)  $\rightarrow$   $Fe(CN)_6^{4-}$  (low spin);  $Ni(OH_2)_6^{2+}$  (high spin)  $\rightarrow$   $Ni(CN)_4^{2-}$  (low spin);  $Fe(OH_2)_6^{2+}$  (high spin)  $\rightarrow$   $Fe(phen)_3^{2+}$  (low spin).

Abb. 1 gibt eine graphische Darstellung der Regel für zwei O-Donoren (Citrat und Brenzcatechinat), einen Chelatliganden mit zwei O und einem N als Donoratome, der nur meridional zu koordinieren vermag (Dipicolinat), und einem bidentaten N-Donor (Äthylendiamin). Zudem ist die Löslichkeit der betreffenden Metallsulfide berücksichtigt [aufgetragen wurde  $-(\log K_{sp} + 10)$ ]. Der Verlauf der Sulfidlöslichkeit macht es verständlich, daß die ersten dieser Übergangsmetalle (Mn, Fe) in der Natur vornehmlich in oxidischen, die spätern (Fe, Co,

<sup>13</sup> G. SCHWARZENBACH, *Experientia Suppl.* 5 (1956) 162.

<sup>14</sup> S. AHRLAND, J. CHATT und N. R. DAVIES, *Quart. Rev.* (London) 12 (1958) 265.

<sup>15</sup> R. G. PEARSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 3533.

<sup>16</sup> C. K. JÖRGENSEN, *Structure and Bonding*, Vol. 3, S. 105, Springer-Verlag, 1967.

<sup>17</sup> J. STE-MARIE, A. E. TORMA und O. GÜBELI, *Can. J. Chem.* 42 (1964) 662.

<sup>18</sup> K. TUNABOYLÜ und G. SCHWARZENBACH, *Chimia* 24 (1970) 424.

<sup>19</sup> K. TUNABOYLÜ und G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 2166.

<sup>20</sup> G. SCHWARZENBACH et al., *Commemoration Volume for Lars Gunnar Sillén*, Royal Institute of Technology, Stockholm 1972.

<sup>21</sup> K. TUNABOYLÜ und G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) im Druck.

<sup>22</sup> M. WIDMER und G. SCHWARZENBACH, *Chimia* 24 (1970) 447.

<sup>23</sup> MAX MEIER, *Phosphinokomplexe von Metallen*, Diss. ETH, 1967.

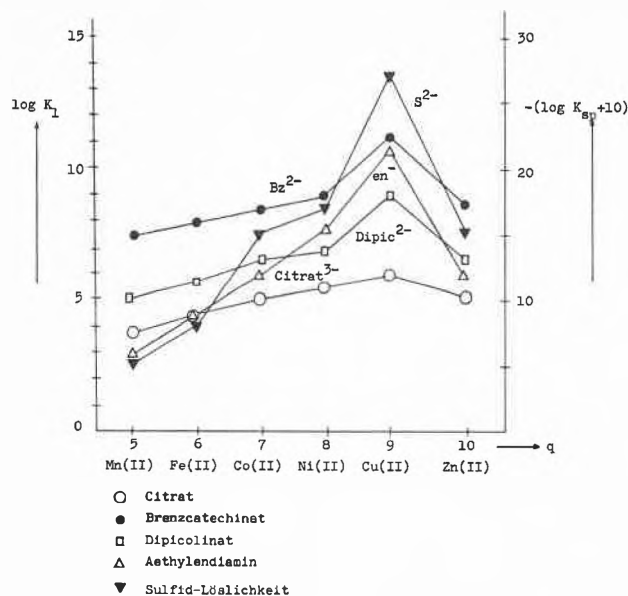


Abb. 1

Ni, Cu, Zn) aber vornehmlich in sulfidischen Erzen vorkommen.

Daß diese Stabilitätsfolge so allgemein angetroffen wird, hat offenbar zwei Ursachen. Erstens nehmen die Radien der Kationen vom Mn(II) ( $r = 0,78 \text{ \AA}$ ) zum Cu(II) und Zn(II) – die von etwa derselben Größe sind ( $r = 0,72 \text{ \AA}$ ) – ab, so daß bei vornehmlich durch elektrostatische Wechselwirkung verursachter Assoziatbildung Cu(II) das stabilste Produkt bildet. Zweitens nimmt das Ionisationspotential [ $\Delta H$  der Reaktion:  $M(g) \rightarrow M^{2+}(g) + 2e$ ] vom Mn (532 kcal/Mol) zum Cu (645 kcal/Mol) stark zu, um beim Übergang zum Zn (634 kcal/Mol) wieder abzusinken. Der auf Bildung kovalenter Bindungen zurückzuführende Anteil der Komplexstabilität ergibt also dieselbe Reihenfolge, aber wesentlich ausgeprägter, denn die 6 Metalle unterscheiden sich voneinander viel stärker im Ionisationspotential als in den Radien ihrer zweiwertigen Kationen. Das kommt in Abb. 1 zum Ausdruck, indem die O-Donoren, deren Ligandelement stark elektronegativer ist, ein viel weniger ausgeprägtes Maximum zeigen beim Cu(II) als N- und S-Donoren. Daß Brenzcatechinat stabilere Komplexe bildet als Citrat, ist einerseits darauf zurückzuführen, daß der Chelateffekt beim starren bidentaten Liganden größer ist und andererseits Phenolatsauerstoff wesentlich basischer ist als Carboxylatsauerstoff, also sowohl gegenüber dem Proton als auch gegenüber metallischen Zentren nukleophiler, was stärker kovalenten Charakter der Bindungen anzeigt.

Man hat auch versucht, die Irving-Williams-Regel ligandfeldtheoretisch zu deuten<sup>24</sup>. Die sogenannte Ligandfeldstabilisierungsenergie (LFSE) muß ja vom  $d^5$ - zum  $d^8$ -Ion zunehmen, wenn der neue Ligand ein größeres  $\Delta$  erzeugt als  $H_2O$ , also etwa bei N-Donoren. Nun befindet sich aber das Stabilitätsmaximum der Kom-

plexe nicht beim Ni(II), sondern beim Cu(II), und es ist nicht mehr als eine Vermutung, daß das mit dem Jahn-Teller-Effekt zusammenhängt, der ja auch für die beim  $d^9$ -Kation beobachtete Abweichung der Koordinationsgeometrie vom Oktaeder verantwortlich gemacht wird. Bemerkenswert ist auch, daß es keinen eindeutigen Fall einer umgekehrten Irving-Williams-Reihe kennt. Eine solche wäre zu erwarten, wenn der neue Ligand ein kleineres  $\Delta$  erzeugt als  $H_2O$ , also bei  $F^-$  und  $OH^-$ . Aber auch die mononuklearen Fluoro- und Hydroxokomplexe zeigen das Stabilitätsmaximum beim Cu(II). Die schweren Halogenionen, die ein besonders kleines  $\Delta$  erzeugen, geben mit den II-wertigen  $3d^9$ -Kationen nur ganz schwache Assoziat, deren Stabilität nur schwierig zu erhalten ist. Der Parameter  $\Delta$ , der eine Rationalisierung der Spektren erlaubt, hängt sicher nur sehr bedingt mit der Lösungsstabilität ( $\Delta G$ ) der Komplexe zusammen, insbesondere wenn Kovalenz im Spiel ist.

Mit den Begriffen des elektrovalenten und kovalenten Verhaltens lassen sich aber die Stabilitätsverhältnisse der Komplexe der  $3d^9$ -Kationen befriedigend beschreiben<sup>25</sup>. Alle haben dominanten A-Charakter, dem aber mit steigendem  $q$  zunehmend B-Charakter überlagert ist und beim Cu(II) maximal wird, entsprechend dem beim Cu liegenden Maximum des Ionisationspotentials. Das muß sich besonders zeigen, wenn das Ligandelement eine kleine Elektronegativität hat. Unerwartet ist einzig, daß die schweren Halogenionen nicht besser befähigt sind, mit  $H_2O$  zu konkurrieren, was erneut mit der besonderen Struktur des Wassermantels zusammenhängen muß. So wie  $F^-$  paßt aber offenbar auch  $NH_3$  in diese Struktur hinein, denn Wasserstoffbrücken  $O-H-N$  sind kaum weniger stabil als  $F-H-O$  und  $O-H-O$ . Sicher ist, daß das  $H_2O$  der Aquoionen statistisch ersetzt wird durch  $NH_3$ , denn die Konstantenverhältnisse können mit guter Genauigkeit mit dem Ausdruck (7) berechnet werden<sup>8</sup>:

$$K_n/K_{n+1} = \frac{(N-n+1) \cdot (n+1)}{n \cdot (N-n)} \quad (7)$$

Die Liganden  $NH_3$  behindern sich also gegenseitig beim Eintritt in die Koordinationssphäre nicht und fördern sich gegenseitig auch nicht. Aber  $NH_3$  kann das  $H_2O$  offenbar nur deshalb erfolgreich konkurrenzieren, weil es stärker kovalent gebunden wird. Auch bei einem nur geringen B-Charakter wirkt sich die kleinere Elektronegativität des N gegenüber dem O aus und macht sich dann zwischen Mn(II) und Cu(II) mit steigender Intensität bemerkbar.

Das ist anders mit  $Cl^-$ , dessen Ligandelement dieselbe Elektronegativität hat wie N, welches sich aber nicht ohne deren Strukturänderung in die Hydrathülle einfügen läßt, einmal weil es voluminöser ist als eine  $H_2O$ -Molekel, und weiter, weil es nicht zur Ausbildung stabiler H-Brücken  $Cl-H-O$  kommt. Hingegen verhalten sich Thioliganden  $S^{2-}$ ,  $HS^-$ ,  $RS^-$  anders in dieser Beziehung, denn sie sind viel bessere Protonakzepto-

ren als  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ , ( $\text{X}^-$ ), so daß auch die Wasserstoffbrücken  $\text{S}-\text{H}-\text{O}$  viel stabiler sein müssen als  $\text{X}-\text{H}-\text{O}$ . Die Stabilitätskonstanten mononuklearer Komplexe  $\text{MSH}^+$  oder  $\text{MS}$  sind leider nie gemessen worden; die kleinen Löslichkeitsprodukte weisen aber darauf hin, daß es sich um Spezies handelt\*, deren Stabilität vom Mn(II) bis Cu(II) steil ansteigt (Abb. 1). Die metallischen Zentren in der Nähe des Maximums bilden aller Wahrscheinlichkeit nach viel stabilere S-Donoren-Komplexe als O-Donoren-Komplexe, während die Fluorokomplexe stabiler sind als die Chlorokomplexe, was wiederum zeigt, daß das Zweiklassensystem nach AHLRLAND-CHATT-DAVIES zu starr ist für eine Ordnung der Phänomene.

Wegen der erhöhten Ladung sollten die III-wertigen  $3d^2$ -Ionen noch mehr A-Charakter zeigen als die II-wertigen. Das trifft ohne Zweifel zu bei Cr(III), Mn(III), nicht aber für Co(III), offenbar deshalb, weil dieses  $d^6$ -Zentrum im Gegensatz zu Co(II) meistens Low-spin-Komplexe liefert. Weil diese inert sind, stößt die Bestimmung der Stabilitätskonstanten auf Schwierigkeiten. Daß beim Rhodano-Co(III)-Komplex  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]^{2+}$  die Thiocyanatgruppe über das N-Atom mit dem Metall verknüpft ist (dem weniger elektronegativen Ligandelement), zeigt übrigens, daß auch Co(III) überwiegend A-Charakter besitzt. Doch hängt das Verhalten von den übrigen Liganden ab, denn beim thermodynamisch stabilen Isomeren von  $(\text{NC})_5\text{Co}(\text{CNS})^{3-}$  sitzt die Thiocyanatgruppe mit dem S am metallischen Zentrum.

Bei den  $4d^q$ - und  $5d^q$ -Zentren ( $0 < q < 10$ ) treffen wir radikal andere Verhältnisse an als bei  $3d^q$ , entsprechend einem sehr ausgeprägten B-Verhalten. Bei den leicht zugänglichen Verbindungen von Mo(II, III, IV), W(II, III, IV), Re(II, III, IV), Ru(II, III, IV), Os(II, III, IV), Rh(I, III), Ir(I, III), Pd(II), Pt(II, IV) handelt es sich immer um Komplexe der schweren Halogene. Die Metallaquoionen sind schwierig zu gewinnen oder überhaupt unbekannt, und auch die Fluorokomplexe spielen eine untergeordnete Rolle. Hingegen existiert eine reiche Chemie mit  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ , S-Donoren, N-Donoren, P-Donoren und C-Donoren als Liganden. Fast immer handelt es sich um inerte Assoziate, so daß Gleichgewichtsstudien mit Schwierigkeiten verbunden sind. Bei den niedrigsten Oxydationsstufen trifft man «clusters» an, welche Metall-Metall-Bindungen enthalten.

Zusammenfassend und grob vereinfachend kann man also sagen, daß bei den Übergangsmetallkationen  $nd^q$

der B-Charakter langsam mit  $q$  und sehr stark mit  $n$  ansteigt.

## 12. Thermodynamische Funktionen

Es war ein Überblick über die Stabilität der in Lösung gebildeten Assoziate, welcher uns die beiden typischen Verhaltensweisen aufzeigte, die mit A- und B-Charakter bezeichnet und als elektrovalentes und kovalentes Verhalten interpretiert worden sind. Stets sind natürlich sowohl Coulomb-Kräfte (Kation-Anion, Kation-Dipol) als auch nicht-elektrostatische Energien (Kovalenz, LFSE, sterische Behinderungen, Ringspannungen bei Chelaten, usw.) für die Stabilität der Assoziate verantwortlich, und es wäre sehr wichtig, die beiden Anteile voneinander zu trennen. Auch muß die Frage abgeklärt werden, inwiefern mit Gleichgewichtskonstanten Bindungsenergien beurteilt werden können. Bei molekularen Verbindungen (organische Chemie) benutzt man hierfür nicht Daten über  $\Delta G$ , sondern solche über  $\Delta H$ .

Die Enthalpieänderungen bei Assoziatbildung in Lösung waren lange verhältnismäßig schwer zugänglich, da entweder die Temperaturabhängigkeit der Bildungskonstanten sehr genau zu bestimmen ist oder sehr kleine Wärmemengen exakt gemessen werden müssen. Erst die Entwicklung der Thermistoren hat einen Wandel geschaffen, und heute steht bereits ein recht großes Material von  $\Delta H$ -Daten zur Verfügung<sup>26</sup>. Dieses verrät eine bemerkenswerte Regel in bezug auf den Anteil der beiden Glieder, welche nach der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung  $\Delta G$  zusammensetzen:

$$-RT \ln K = \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S. \quad (8)$$

A-Charakter-Assoziationen:  $\Delta H$  klein,  $T \cdot \Delta S$  positiv und dominant.  
B-Charakter-Assoziationen:  $\Delta H$  negativ und dominant,  $T \cdot \Delta S$  kleiner, positiv oder negativ.

Tabelle 4 gibt als Beispiel die thermodynamischen Funktionen der Bildung einiger Halogenkomplexe. Die Enthalpieänderung bei der Bildung der Fluorokomplexe ist nur klein, und die Reaktion kann sogar schwach endotherm sein; daß  $\Delta G$  negativ, die Assoziationskonstante also größer ist als 1, ist dem großen positiven Entropieglied zu verdanken. Bei der Komplexbildung der schweren Halogenionen mit den B-Charakter-Metallionen Ag(I) und Hg(II) sind die Verhältnisse anders; das Entropieglied  $T \cdot \Delta S$  ist meistens immer noch positiv, aber numerisch kleiner als das negative  $\Delta H$ . Wenn Kovalenz im Spiel ist, bilden sich die Assoziate also in

\* Geochemisch sind die sulfidischen Erze von Co, Ni, Cu und Zn sicher aus wässrigen Lösungen abgeschieden worden, welche überschüssigen Schwefelwasserstoff und das Metall in Form von Thiokomplexen  $\text{M}(\text{SH})_2^{(2-n)}$  in erheblicher Konzentration enthalten haben müssen. Aus einem Bohrloch ist 1964 aus einer Tiefe von 1700 m eine Sole gepumpt worden vom pH 5,5 mit 0,3%  $\text{H}_2\text{S}$  und (neben andern Metallen) einem Kupfergehalt von 10 ppm. Wenn man annimmt, daß der Komplex  $\text{Cu}(\text{SH})_2$  vorlag, so muß dieser eine Stabilitätskonstante  $\beta_2$  von etwa  $10^{25}$  haben, während  $\beta_2$  von mononuklearem  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  höchstens  $10^{15}$  betragen kann.

<sup>24</sup> J. BJERRUM und C. K. JÖRGENSEN, *Proceedings of the Third ICCC*, Amsterdam 1955, S. 116.

<sup>25</sup> H. IRVING und R. J. P. WILLIAMS, *J. Chem. Soc.* 1953, 3192.

<sup>26</sup> S. J. ASHCROFT und C. T. MORTIMER, *Thermochemistry of Transition Metal Complexes*, Academic Press, London 1970. J. J. CHRISTENSEN und R. M. IZATT, *Handbook of Metal Ligand Heats*, Marcel Dekker Inc., New York 1970.

Tabelle 4. Halogenokomplexe, 25 °C, kcal, Mol<sup>-1</sup>

Reaktion	$\mu$	log <i>K</i>	$\Delta G$	$\Delta H$	$T \cdot \Delta S$	Zitat
Be <sup>2+</sup> + F <sup>-</sup> → BeF <sup>+</sup>	1,0	4,94	- 6,7	- 0,4	+ 6,3	28
Al <sup>3+</sup> + F <sup>-</sup> → AlF <sup>2+</sup>	0,5	6,18	- 8,4	+ 1,1	+ 9,5	29
Fe <sup>3+</sup> + F <sup>-</sup> → FeF <sup>2+</sup>	0,5	5,22	- 7,1	+ 2,3	+ 9,4	30
Ag <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup> → AgCl	0	3,3	- 4,5	- 2,7	+ 1,8	31
Hg <sup>2+</sup> + Cl <sup>-</sup> → HgCl <sup>+</sup>	0,5	6,76	- 9,2	- 5,5	+ 3,7	32
Hg <sup>2+</sup> + Br <sup>-</sup> → HgBr <sup>+</sup>	0,5	9,05	- 12,3	- 10,2	+ 2,1	32
Hg <sup>2+</sup> + J <sup>-</sup> → HgJ <sup>+</sup>	0,5	12,9	- 17,5	- 18,0	- 0,5	32

Tabelle 5. Chalkogenokomplexe, kcal, Mol<sup>-1</sup>

Reaktion	<i>t</i> , °C	$\mu$	log <i>K</i>	$\Delta G$	$\Delta H$	$T \cdot \Delta S$	Zitat
Cd <sup>2+</sup> + AcO <sup>-</sup> → CdOAc <sup>+</sup>	25°	2	1,25	- 1,7	+ 1,5	+ 3,2	33
Y <sup>3+</sup> + AcO <sup>-</sup> → YOAc <sup>2+</sup>	25°	2	1,54	- 2,1	+ 3,3	+ 5,4	34
La <sup>3+</sup> + AcO <sup>-</sup> → LaOAc <sup>2+</sup>	25°	2	1,54	- 2,1	+ 2,2	+ 4,3	34
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> → UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25°	1	1,77	- 2,4	+ 4,3	+ 6,7	35
La <sup>3+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> → LaSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	25°	1	1,40	- 1,9	+ 2,5	+ 4,4	35
Ce <sup>3+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> → CeSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	25°	1	1,25	- 1,7	+ 3,6	+ 5,3	35
Th <sup>4+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> → ThSO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	25°	2	3,32	- 4,5	+ 5,0	+ 9,5	35
H <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup> → HOH	20°	0,1	15,7	- 21,1	- 13,4	+ 7,7	
H <sup>+</sup> + SR <sup>-</sup> → HSR	20°	0,1	9,4	- 12,8	- 6,5	+ 6,3	27
CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup> → CH <sub>3</sub> HgOH	20°	0,1	9,4	- 12,6	- 8,5	+ 4,1	27
CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> + SR <sup>-</sup> → CH <sub>3</sub> HgSR	20°	0,1	16,1	- 21,6	- 19,8	+ 1,8	27

einem deutlich exothermen Prozeß im Gegensatz zu den vornehmlich elektrostatisch zusammengehaltenen Assoziationen.

Die Tabelle 5 bringt einige Beispiele besonders stark endothermer Adduktbildungen mit Acetat und Sulfat. Leider gibt es keine guten Werte der thermodynamischen Funktionen vom Komplexbildungen mit entsprechenden S-Donoren (wegen der großen Tendenz zur Bildung von Polynuklearen). Am Schluß der Tabelle 5 ist deshalb einzig die Komplexbildung von OH<sup>-</sup> und Thioglykolat (RS<sup>⊖</sup> = HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S<sup>⊖</sup>) mit dem Proton einerseits und Methylquecksilber andererseits aufgeführt. Diese beiden Kationen lagern im wesentlichen nur einen einzigen Liganden an, das eine hat aber vorwiegend A- und das andere extremen B-Charakter, so daß man H<sup>+</sup> als die stöchiometrisch einfachste harte und CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup> als die einfachste weiche Säure bezeichnen kann<sup>27</sup>. Wiederum kommt das in den thermodynamischen Funktionen zum Ausdruck, einmal in der Selektivität, daß das Proton OH<sup>-</sup> vor RS<sup>-</sup> bevorzugt, während es beim Methylquecksilber-Kation umgekehrt ist, dann aber auch darin, wie sich die freie Enthalpie zusammensetzt: Beim Kation mit mehr A-Charakter ist zwar das Glied  $T \cdot \Delta S$  nicht dominant, aber es hat einen viel größeren prozentualen Anteil an  $\Delta G$  als bei der Bildung des B-Charakter-Komplexes.

Der Regel, daß bei B-Charakter-Assoziationen  $\Delta H$  die für die Stabilität der Komplexe maßgebende Größe ist, entsprechen auch die Zahlen der Tabelle 6. Die ungeladenen Liganden NH<sub>3</sub>, Phosphin und Thioäther mit ihren gegenüber H<sub>2</sub>O kleinen Dipolmomenten können in wässriger Lösung offenbar nur gebunden werden, wenn Kovalenz im Spiel ist. Die Zahlen der Tabelle 6 zeigen, daß  $-\Delta H$  nicht nur das dominante Glied auf der rechten Seite der Gibbs-Helmholtz-Gleichung ist, sondern daß diesmal die Entropieänderung bei der Adduktbildung negativ ist. Positive  $\Delta S$  finden wir also nur bei anionischen Liganden, und zwar auch bei B-Charakter-Assoziationen (unterer Teil Tabelle 4), was darauf hinweist, daß sie mit der Kompensation von Ladungen zusammenhängen.

### 13. Ionenassoziation in strukturlosen Dielektrika

Die mit den Zahlen der obigen Tabellen aufgezeigte Regel, daß eine Adduktbildung offenbar nur dann exotherm ist, wenn sich kovalente Bindungen bilden, könnte vermuten lassen, daß  $\Delta H$  ein geeignetes Maß sei für die ins Spiel kommenden nichtelektrostatischen Energien. Eine einfache Überlegung zeigt jedoch, daß die Enthalpieänderung keineswegs unabhängig sein kann vom elektrostatischen Anteil der die Assoziation bedingenden Kräfte.

Tabelle 6. Komplexe ungeladener Liganden, kcal, Mol<sup>-1</sup>

Reaktion	<i>t</i> , °C	$\mu$	$\log \beta_2$	$\Delta G$	$\Delta H$	$T \cdot \Delta S$	Zitat
Ni <sup>2+</sup> + 2NH <sub>3</sub> → Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	25°	2	5,15	- 7,0	- 7,6	- 0,6	10
Cu <sup>2+</sup> + 2NH <sub>3</sub> → Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	25°	2	7,82	- 10,6	- 11,0	- 0,4	10
Hg <sup>2+</sup> + 2NH <sub>3</sub> → Hg(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	25°	2	17,4	- 23,6	- 24,7	- 1,1	10
Ag <sup>+</sup> + 2NH <sub>3</sub> → Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	25°	0	7,28	- 9,9	- 13,4	- 3,5	36
Hg <sup>2+</sup> + 2PR <sub>3</sub> → Hg(PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	20°	1	37,1	- 50,4	- 52,8	- 2,4	23
Ag <sup>+</sup> + 2PR <sub>3</sub> → Ag(PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	20°	1	20,75	- 28,2	- 35,8	- 7,6	23
Hg <sup>2+</sup> + 2SR <sub>2</sub> → Hg(SR <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	20°	1	10,04	- 13,5	- 15,3	- 1,8	22
Ag <sup>+</sup> + 2SR <sub>2</sub> → Ag(SR <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	20°	1	6,04	- 8,2	- 14,8	- 6,6	22

Betrachten wir vorerst eine Gasphasenreaktion: Wenn zwei harte Kugeln mit den Ladungen  $+e \cdot \nu$  und  $-e \cdot \lambda$  sich einander aus dem Unendlichen bis auf den Abstand  $a$  nähern, so ist pro Mol ( $N =$  Loschmidtsche Zahl) die elektrostatische Arbeit  $A_{el}$  zu gewinnen (positiv genommen bei Attraktion und negativ bei Repulsion):

$$A_{el} = N \cdot e^2 \cdot \nu \cdot \lambda / a, \quad (9)$$

und die thermodynamischen Funktionen sind durch folgende Gleichungen gegeben:

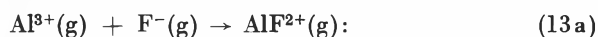
$$\Delta G = -T \cdot (\Delta S_t + \Delta S_v + \Delta S_r) - A_{el}, \quad (10)$$

$$\Delta S = \Delta S_t + \Delta S_v + \Delta S_r, \quad (11)$$

$$\Delta H = -A_{el}. \quad (12)$$

$\Delta S_t$  bedeutet die Änderung der Summe der Translationsentropien, und da bei der Adduktbildung aus zwei frei beweglichen Teilchen ein einziges entsteht, haben wir für  $\Delta S_t$  den negativen Wert der Translationsentropie einer einzigen Partikel einzusetzen, also etwa  $-35$  Clausius (Sackur-Tetrode-Gleichung). Neben  $\Delta S_t$  fällt die Vibrations- und Rotationsentropie der entstehenden Molekel numerisch nicht ins Gewicht. Außerdem handelt es sich bei  $A_{el}$  um einen sehr großen Betrag (bei  $\nu = \lambda = 1$  und  $a = 2 \text{ \AA}$  beträgt  $A_{el} \approx 200 \text{ kcal/Mol}$ ), so daß der Unterschied zwischen  $\Delta G$  und  $\Delta H$  prozentual nur klein ist, und zwar ist  $\Delta H$  etwas negativer als  $\Delta G$ . Eine rein elektrostatisch bedingte Gasphasenassoziation ist also nicht nur stark exergonisch, sondern auch stark exotherm.

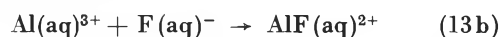
Als Beispiel sei die Adduktbildung der gasförmigen Ionen Al<sup>3+</sup> und F<sup>-</sup> betrachtet:



$$\Delta G \approx -550; \Delta H \approx -560; T \cdot \Delta S \approx -10 \text{ kcal/Mol.}$$

Die angeführten Zahlen für die thermodynamischen Funktionen erhält man mit  $\nu = 3$ ,  $\lambda = 1$  und  $a = 1,8 \text{ \AA}$  (Summe der Ionenradien) in Gleichung (9) sowie  $\Delta S_t = -35 \text{ cal/Mol} - \text{Grad}$  und Vernachlässigung von  $\Delta S_v$  sowie  $\Delta S_r$  in (10).

Natürlich ist es nicht verwunderlich, daß die Enthalpien  $\Delta G$  und  $\Delta H$  bei der Assoziation der Aquoionen in wässriger Lösung numerisch sehr viel kleiner sind, weil ja wegen der dielektrischen Wirkung des Lösungsmittels die elektrische Arbeit  $A_{el}$  nur noch 1 bis 2 Prozente des Wertes in der Gasphase ausmacht. Unerwartet ist aber zunächst, daß  $\Delta G$  und  $\Delta H$  verschiedene Vorzeichen haben können (s. Tabelle 5). Vergleiche die experimentellen Daten für die Lösungsassoziation (13b) der Tabelle 4 mit denjenigen der Gasphasenreaktion (13a):



Die diesmal positive Entropieänderung deutet offenbar an, daß im Verlaufe der Reaktion mehr frei bewegliche Partikeln entstehen als deren verschwinden. In der Tat ist ja der Lösungsprozeß in Wirklichkeit keine Adduktbildung, sondern eine Substitution. Wir ersetzen eine H<sub>2</sub>O-Molekel durch ein Fluorion, von dem wir annehmen dürfen, daß es sich ohne irgendwelche sterische Behinderung in den Rest der verbleibenden Aquohülle einfügt. Daß aber die Zahl der frei beweglichen Teilchen tatsächlich nicht nur gleich bleibt, sondern zunimmt, muß von der teilweisen Kompensation der elektrischen Felder herrühren, welche natürlich nicht nur die 6 H<sub>2</sub>O der ersten Koordinationshülle binden, sondern auch weiter entfernte Wassermolekeln ausrichten und immobilisieren. Die Schwächung dieser Felder muß zur Folge haben, daß die Wassermolekeln

<sup>27</sup> G. SCHWARZENBACH und M. SCHELLENBERG, *Helv. Chim. Acta* 48 (1964) 28.

<sup>28</sup> R. E. MESSMER und C. F. BAES, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 618.

<sup>29</sup> C. BROSSET, Diss. Stockholm, 1942.

<sup>30</sup> R. E. CONNICK, W. M. LATINER *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 1827.

<sup>31</sup> J. H. JONTE und D. S. MARTIN, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 2052.

<sup>32</sup> L. G. SILLÉN, *Acta Chem. Scand.* 3 (1949) 359. R. M. IZATT *et al.*, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 1243, 3 (1964) 130.

<sup>33</sup> S. AHRLAND, in Vol. V of *Structure and Bonding*, Springer-Verlag, 1968.

<sup>34</sup> A. SONESSON, *Acta Chem. Scand.* 12 (1958) 165 und 1937, 14 (1960) 1495. I. GRENTHE, *Acta Chem. Scand.* 18 (1964) 283.

<sup>35</sup> R. M. IZATT *et al.*, *J. Chem. Soc. (A)* 1969, 47. S. AHRLAND, *Acta Chem. Scand.* 5 (1951) 1151.

<sup>36</sup> K. S. PITZER *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.* 59 (1937) 1213.

der Umgebung an Bewegungsfreiheit gewinnen, entsprechend einer Zunahme der Unordnung und Erhöhung der Entropie. Daß positive Reaktionsentropien tatsächlich nur dann vorkommen, wenn die Adduktbildung zu einer Ladungskompensation führt, also bei anionischen Liganden, und zwar auch bei B-Charakter-Assoziationen, geht aus den Zahlen der Tabellen (4) bis (6) klar hervor.

Man kann dasselbe auch anders ausdrücken, womit sich auch die Möglichkeit ergibt, die Verhältnisse mathematisch zu formulieren. Die Bewegungsfreiheit der Lösungsmittelmolekeln steckt irgendwie in der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  des Mediums und deren Temperaturabhängigkeit, denn dessen Polarisierbarkeit ist ja fast ausschließlich auf Richtungspolarisation zurückzuführen. Weil steigende Temperatur die Ausrichtung der Dipolmolekeln im elektrostatischen Feld schwieriger macht, hat  $\epsilon$  einen negativen Temperaturkoeffizienten, der numerisch sehr groß ist:

$$\text{bei } 25^\circ\text{C: } \epsilon = 78,54; \quad \delta\epsilon/\delta T = -0,361.$$

Diese Tatsache macht es sofort verständlich, daß Ionenassoziationen in Wasser endotherme Prozesse sein können, denn wenn steigende Temperatur die dielektrische Abschirmung der Ionen abschwächt, also deren Anziehung verstärkt, sollte die Assoziationkonstante anwachsen, womit  $\delta(\ln K)/\delta T$  und damit  $\Delta H$  positiv wird.

Für die Formulierung der thermodynamischen Funktionen wird wieder von der elektrischen Arbeit ausgegangen:

$$A_{el} = N \cdot \frac{e^2 \cdot \nu \cdot \lambda}{a \cdot \epsilon} \quad (14)$$

Diese Größe ist nun nicht nur sehr viel kleiner als in der Gasphase, sie ist auch, im Gegensatz zu jener, temperaturabhängig:

$$\delta A_{el}/\delta T = -N \cdot \frac{e^2 \cdot \nu \cdot \lambda}{a \cdot \epsilon^2} \cdot \frac{\delta \epsilon}{\delta T} = -A_{el} \cdot \frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{\delta \epsilon}{\delta T} \quad (15)$$

Diese Temperaturabhängigkeit liefert ein neuartiges Glied im Ausdruck für  $\Delta S = -\delta \Delta G/\delta T$ . Schließlich kann man  $\Delta H$  als Summe von  $\Delta G$  und  $T \cdot \Delta S$  finden:

$$\Delta G = -T(\Delta S_i + \Delta S_v + \Delta S_r) - A_{el} \quad (16)$$

$$\Delta S = \Delta S_i + \Delta S_v + \Delta S_r - A_{el} \cdot \left\{ (1/\epsilon) \cdot \frac{\delta \epsilon}{\delta T} \right\} \quad (17)$$

$$\Delta H = -A_{el} \left\{ 1 + T/\epsilon \cdot \left( \frac{\delta \epsilon}{\delta T} \right) \right\} \quad (18)$$

Für die numerische Auswertung stoßen wir auf die Schwierigkeit, einen Zahlenwert für die Translationsentropie gelöster Ionen anzugeben, welche das wichtigste Glied innerhalb der Klammer der Gleichung für

$\Delta G$  ist. Oft wird an deren Stelle eine Mischentropie eingesetzt, was zu  $\Delta S_i = 8$  Clausius führt, während andere Autoren die für Gasmolekeln abgeleitete Sackur-Tetrode-Gleichung verwenden, wobei man für  $\Delta S_i$  etwa 30 Clausius erhält. Aber trotz dieser Unsicherheit erkennt man, daß die Gleichungen (16) und (18) zwar, wie erwartet, ein schwach positives  $\Delta H$  liefern, aber einen viel zu kleinen Wert ergeben für  $-\Delta G$ . Für die Lösungsassoziation (13b) lauten die Zahlen folgendermaßen:

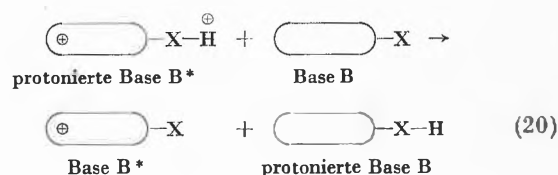
$$\text{Gleichungen (16) + (18): } \Delta G \approx 0; \\ \Delta H = +2,5 \text{ kcal/Mol,}$$

$$\text{Experimentell (Tabelle 4): } \Delta G = -8,4; \\ \Delta H = +1,1 \text{ kcal/Mol.}$$

Die Arbeit  $A_{el}$  muß in Wirklichkeit stets wesentlich größer sein als der mit (14) berechnete Wert, und die Unstimmigkeit ist so groß, daß sie nicht durch die Unsicherheit des Atomabstandes  $a$  verursacht sein kann. Der Fehler liegt vielmehr in der Verwendung eines zu großen Wertes für die Dielektrizitätskonstante. Zwischen Ionen, die sich sehr nahe kommen, werden die elektrischen Felder nämlich enorm groß, so daß es zu dielektrischen Sättigungserscheinungen kommt. Man kann dem formal dadurch Rechnung tragen, daß man in (14) eine effektive DK  $\epsilon_e$  einsetzt, die kleiner ist als die übliche DK  $\epsilon$ . Diese effektive DK muß eine kleinere Temperaturabhängigkeit zeigen als  $\epsilon$ . Das ist nicht nur eine vernünftige Annahme, weil ja das Wasser zwischen den Ionenladungen weitgehend immobilisiert ist, sondern sie wird auch benötigt, damit Gleichung (18) mit dem in Ordnung gebrachten  $A_{el}$  nicht einen viel zu positiven Wert liefert für  $\Delta H$ . So kann man für die Bildung von  $\text{AlF}_{\text{aq}}^{2+}$  zur Übereinstimmung mit der Erfahrung kommen, wenn für  $\epsilon_e = 30$  und für  $\delta\epsilon_e/\delta T = -0,11$  verwendet werden. Allgemein gilt also:

$$\epsilon_e < \epsilon; \quad -(\delta\epsilon_e/\delta T) < -(\delta\epsilon/\delta T); \\ -\left( \frac{\delta(\ln \epsilon_e)}{\delta(\ln T)} \right) < -\left( \frac{\delta(\ln \epsilon)}{\delta(\ln T)} \right) \quad (19)$$

Man kann die Gültigkeit der Ungleichungen (19) experimentell belegen mit den thermodynamischen Funktionen von Protonübertragungen zwischen zwei Basen  $\text{B}^*$  und  $\text{B}$ , die sich lediglich durch eine auf der Molekel sitzende Ladung voneinander unterscheiden<sup>37</sup>.



Beim Vorgang (20) ist keine Translationsentropie zu berücksichtigen, und wenn die beiden Molekeln  $\text{B}$ ,  $\text{B}^*$  identische basische Gruppen  $\text{X}$  tragen (mit derselben Mikrobazizität), ist die Coulombsche Wechselwirkung zwischen der Protonenladung und der gegenüber  $\text{B}$  zusätzlichen Ladung auf  $\text{B}^*$  deren

einzigste Triebkraft. Man kann auch angeben, von welchem Abstand von der Ladung auf B\* das Proton im Verlaufe von (20) entfernt wird, so daß  $\Delta G$  dieses Protonentransfers einen experimentellen Wert für  $\epsilon_e$  und  $\Delta H$  einen solchen für  $(\delta \ln \epsilon_e / \delta \ln T)$  liefert. Die elektrostatische Beeinflussung des Protons durch die Ladung auf B\* kann in verschiedener Art und Weise variiert werden, (i) indem man den Abstand von der basischen Gruppe verändert, (ii) indem man den organischen Träger der sich beeinflussenden Ladungen voluminöser macht oder (iii) indem man sowohl auf B als auch auf B\* weitere Ladungen setzt. Dabei zeigt sich, daß mit zunehmender elektrostatischer Beeinflussung des Protons sowohl  $\epsilon_e$  als auch  $-\delta \epsilon_e / \delta T$  und  $-\delta(\ln \epsilon_e) / \delta(\ln T)$  kleiner werden, wie es in (19) angegeben ist<sup>38</sup>. Nicht nur wird dabei  $\Delta G$  von (20) negativer, die Reaktion wird auch exothermer.

Nun können wir die Gleichungen für die thermodynamischen Funktionen beliebiger Assoziationsprozesse formulieren. Dabei ist natürlich auch die Kovalenz zu berücksichtigen sowie Ligandfeldstabilisierungen und sterische Effekte, wie z. B. Spannungen in Chelatringen. Allen diesen ist gemeinsam, daß sie erst ins Spiel kommen, nachdem sich die Reaktanden sehr nah gekommen sind. Wir wollen sie zusammen als nicht-elektrostatische Energie  $E_n$  berücksichtigen, die im Gegensatz zur elektrostatischen Größe  $A_{el}$  kaum von Temperaturänderungen beeinflusst wird, so daß es berechtigt ist, den Differentialquotienten  $\delta E_n / \delta T = 0$  zu setzen. Zu den Entropiegliedern in (16) und (17) kommt weiter noch die Änderung der Konformationsentropie  $\Delta S_c$ , welche der Verminderung an Beweglichkeit Rechnung zu tragen hat, die organische Liganden, insbesondere Chelatliganden, bei der Koordination erleiden. Das führt zu folgenden Ausdrücken:

$$\Delta G = -T(\Delta S_t + \Delta S_c + \Delta S_r + \Delta S_v) - A_{el} - E_n, \quad (21)$$

$$\Delta S = (\Delta S_t + \Delta S_c + \Delta S_r + \Delta S_v) - A_{el}(1/\epsilon_e) \cdot (\delta \epsilon_e / \delta T), \quad (22)$$

$$\Delta H = -A_{el} \cdot \left\{ 1 + \frac{\delta(\ln \epsilon_e)}{\delta(\ln T)} \right\} - E_n. \quad (23)$$

$A_{el}$ : elektrostatische Arbeit, temperaturabhängig  $\left. \begin{array}{l} \text{positiv bei} \\ \text{Attraktion} \\ \text{und} \\ \text{negativ bei} \\ \text{Repulsion} \end{array} \right\}$   
 $E_n$ : nicht-elektrostatische Energien,  $\delta E_n / \delta T = 0$   
 $\epsilon_e$ : effektive Dielektrizitätskonstante, zu definieren mit:

$$A_{el} = N \cdot \sum \frac{e^2 \cdot z_+ \cdot z_-}{a_i \epsilon_{ei}} = (1/\epsilon_e) \cdot \text{const}, \quad (24)$$

$$\delta A_{el} / \delta T = -A_{el} \left( \frac{1}{\epsilon_e} \right) \cdot \frac{\delta \epsilon_e}{\delta T}. \quad (25)$$

$N$ : Loschmidtsche Zahl.

$e \cdot z_+$ ;  $e \cdot z_-$ : Ladungen individueller Atome der assoziierenden Ionen und Dipolmolekeln.

$a_i$ : Abstand dieser Atome im Addukt.

$\epsilon_{ei}$ : individuelle, lokale Dielektrizitätskonstanten; sowohl  $\delta \epsilon_e / \delta T$  als auch  $\delta(\ln \epsilon_e) / \delta(\ln T)$  sind negativ und werden mit abnehmendem  $\epsilon_e$  numerisch kleiner.

$\Delta S_t, \Delta S_c, \Delta S_r, \Delta S_v$ : Änderungen der Translations-, Konformations-, Rotations- und Vibrationsentropien im Verlauf der Assoziation.

## 14. Schluß

Die Gleichungen (21) bis (23), mit ihren zahlreichen schwer abzuschätzenden Parametern, lassen die Schwierigkeiten erkennen, die thermodynamischen Funktionen der Assoziatbildung in Lösung zu interpretieren oder vorherzusagen. Der Vorgang wird allgemein veranlaßt durch weitreichende elektrostatische Kräfte zwischen den Reaktanden und das Addukt dann in vielen Fällen zusätzlich stabilisiert wegen Kovalenz sowie Ligandfeldstabilisierung und eventuell geschwächt durch sterische Behinderung und Chelatringspannungen. Aber weder  $A_{el}$  noch  $E_n$  lassen sich aus  $\Delta G$  oder  $\Delta H$  entnehmen. Die Gleichung (23) für die Reaktionsenthalpie enthält zwar die Entropieglieder  $\Delta S_t, \Delta S_c, \Delta S_r, \Delta S_v$  nicht mehr, aber dafür die Parameter, welche die dielektrische Abschirmung der Ladungen und deren Temperaturabhängigkeit berücksichtigen, die nicht minder schwierig abzuschätzen sind. Trotzdem läßt sich mit Hilfe von (21), (22) und (23) ein Überblick über die Verhältnisse gewinnen.

1. Bei elektrovalentem Verhalten (A-Charakter-Assoziation) kann  $E_n$  angenähert null gesetzt werden. Ein positives  $A_{el}$  ist dann für die Adduktbildung verantwortlich und macht  $\Delta G$  nach (21) negativ, läßt aber zugleich  $\Delta H$  nach (23) klein werden, entweder schwach positiv oder negativ, je nachdem  $\delta(\ln \epsilon_e) / \delta(\ln T)$  etwas kleiner oder größer ist als  $-1$ . In Gl. (22) macht das große letzte Glied die Entropieänderung stark positiv ( $\delta \epsilon_e / \delta T$  ist negativ), so daß von den beiden Summanden der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung für  $\Delta G$  (8) das Glied  $T \cdot \Delta S$  dominant wird (oberer Teil Tabelle 4). Die Reaktion kann sogar deutlich endotherm werden bei kleiner Elektrostriktion, also bei großen anionischen Liganden, die nicht so nah an das metallische Zentralion heranrücken oder eventuell nur Ionenpaare bilden, ohne das  $H_2O$  der ersten Koordinationssphäre zu ersetzen (oberer Teil Tabelle 5).

Aber mit zunehmender Elektrostriktion wird auch eine rein elektrostatisch bedingte Adduktbildung mehr und mehr exotherm, weil das negative  $\delta(\ln \epsilon_e) / \delta(\ln T)$  numerisch nun viel kleiner wird als 1. Beispiele sind die  $d^0$ -Kationen-Komplexe mit hochgeladenen Anionen wie dem Anion  $Y^{4-}$  der EDTA (Tabelle 7), bei deren Bildung, trotz der Exothermie der Reaktion, Kovalenz keine wesentliche Rolle spielen dürfte. Immerhin ist dabei das positive  $T \cdot \Delta S$  meistens immer noch größer als  $-\Delta H$ . Wie die Daten im unteren Teil der Tabelle 7 dartun, gibt es aber auch A-Charakter-Assoziationen, bei denen  $-\Delta H$  dominant und  $T \cdot \Delta S$  sogar negativ ist. Es handelt sich um die Assoziation zweier Anionen. Die großen III-wertigen Lanthanidkationen, alles  $d^0$ -Zentren, bilden Aquoionen mit 9  $H_2O$ , und deren EDTA-

<sup>37</sup> Th. LANDIS und G. SCHWARZENBACH, *Chimia* 23 (1969) 146.

<sup>38</sup> G. SCHWARZENBACH, *Pure & Appl. Chem.* 24 (1969) 307.

Tabelle 7. Stark exotherme A-Charakter-Assoziationen, 20°C,  $\mu = 0,1$ 

Reaktion	log K	$\Delta G$	$\Delta H$	$T \cdot \Delta S$	Zitat
$\text{Ca}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightarrow \text{CaY}^{2-}$	10,7	-14,4	-6,6	+7,8	39
$\text{Ba}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightarrow \text{BaY}^{2-}$	7,8	-10,4	-4,9	+5,5	39
$\text{GdY}^- + \text{ida}^{2-} \rightarrow \text{GdY}(\text{ida})^{3-}$	4,3	-5,8	-6,6	-0,8	40
$\text{GdY}^- + \text{nta}^{3-} \rightarrow \text{GdY}(\text{nta})^{4-}$	4,8	-6,5	-7,9	-1,4	40

Komplexe, bei denen  $\text{Y}^{4-}$  6 Koordinationsstellen besetzt, vermögen deshalb nochmals mit Aminocarboxylaten zu reagieren, z. B. mit  $\text{HN}(-\text{CH}_2-\text{COO})_2^- = \text{«ida»}$  und  $\text{N}(-\text{CH}_2-\text{COO})_3^- = \text{«nta»}$ . Sicher sind auch diese Prozesse elektrostatisch bedingt, aber die anionischen Reaktanden stoßen sich zunächst ab (negatives  $A_{el}$ ), bis sie sich so nahe gekommen sind, daß der neue anionische Ligand das Feld des positiven Zentralions zu spüren beginnt. Jetzt wird  $A_{el}$  positiv (die treibende Kraft der Assoziation). Die zwischen den Reaktanden noch verbliebenen Wassermolekeln und diejenigen der nächsten Umgebung unterliegen nun aber einer enorm starken Elektrostriktion, entsprechend einem praktisch nicht mehr weiter polarisierbaren Medium (dielektrische Sättigung), so daß das negative  $\delta(\ln \epsilon_r)/\delta(\ln T)$  sehr klein und  $\Delta H$  negativ und etwa so groß wird wie  $A_{el}$ .

2. Bei rein kovalentem Verhalten (extreme B-Charakter-Assoziation) muß man  $A_{el} = 0$  setzen können, und nur in diesem Fall hat  $\Delta H$  eine einfache Bedeutung und ist identisch mit  $-E_n$  (Gl. 23). Angenähert sollte das der Fall sein bei ungeladenen Liganden, so daß uns die  $\Delta H$ -Werte der Tabelle 6 Aufschluß geben über die Energien der kovalenten Bindungen Metallion- $\text{NH}_3$ , Metallion- $\text{PR}_3$  und Metallion- $\text{SR}_2$  gegenüber den entsprechenden Bindungen Metallion- $\text{OH}_2$ . Ohne Zweifel handelt es sich bei den Kationen der edlen Metalle Ag und Hg um kovalente Bindungen großer Stabilität, insbesondere bei der Bindung von P.

Bei den  $nd^9$ -Zentren ist in  $E_n$  auch die Ligandfeldstabilisierung enthalten. Die ligandfeldtheoretische Deutung der Irving-Williams-Serie (Abschnitt 11) ist also nur bei Assoziationen gerechtfertigt, bei denen das  $\text{H}_2\text{O}$  der Aquoionen durch andere ungeladene Liganden ersetzt wird, und als solche kommen nur  $\text{NH}_3$  und Amine in Frage, da Phosphine und Thioäther sich in Wasser nicht an die  $3d^9$ -Zentren koordinieren. Dabei bleibt aber unverständlich, daß die Irving-Williams-Regel so allgemein gültig ist, auch für anionische Liganden. Diese Tatsache kann nur bedeuten, daß sowohl  $E_n$  als auch  $A_{el}$  sich gemäß der Reihe  $\text{Mn(II)} < \text{Fe(II)} < \text{Co(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)}$  verändern.

3. Schließlich erlauben die Gleichungen (21) bis (23) auch die durch Chelatbildung zu erreichende Stabilisierung der Komplexe zu verstehen. Ein bidentater Ligand Z, dessen zwei Ligandatome identisch sein sollen mit dem Donoratom eines zu vergleichenden unidentaten Liganden A, bildet ganz allgemein einen Kom-

plex MZ, der viel stabiler ist als  $\text{MA}_2$  ( $K_{\text{MZ}} > \beta_{\text{MA}_2}$ ), und für diese Stabilisierung ist der Chelateffekt (Chel) ein zweckmäßiges Maß<sup>41</sup>:

$$\text{Chel} = \log K_{\text{MZ}} - \log \beta_{\text{MA}_2}. \quad (26)$$

Die Interpretation ist bei ungeladenen Liganden (z. B. Diamine im Vergleich zu  $\text{NH}_3$  oder Monoaminen) am einfachsten, weil dann die elektrostatische Arbeit null gesetzt werden darf:

$$(A_{el})_{\text{MZ}} = (A_{el})_{\text{MA}_2} \approx 0. \quad (27)$$

Da ferner die Nukleophilie der Donoratome von Z und A identisch sein soll, ist  $E_n$  bei der Bildung von MZ nicht anders als bei der Bildung von  $\text{MA}_2$ , wenn der Chelating von MZ spannungsfrei ist:

$$(E_n)_{\text{MZ}} = (E_n)_{\text{MA}_2}. \quad (28)$$

Die Anwendung von (21) auf die Bildung von MZ und  $\text{MA}_2$  liefert unter diesen Annahmen Ausdrücke mit folgender Differenz:

$$\begin{aligned} & \{(\Delta G)_{\text{MZ}} - (\Delta G)_{\text{MA}_2}\}^* : \\ 2,3 \cdot \text{R} \cdot \text{Chel} &= [(\Delta S_i)_{\text{MZ}} - (\Delta S_i)_{\text{MA}_2}] \\ &+ \{[(\Delta S_c)_{\text{MZ}} - (\Delta S_c)_{\text{MA}_2}] + [(\Delta S_r)_{\text{MZ}} - (\Delta S_r)_{\text{MA}_2}]\}. \quad (29) \end{aligned}$$

Der Chelateffekt ist also ein Entropieeffekt. Daß das im wesentlichen so ist, wird durch ein großes Tatsachenmaterial mit ungeladenen multidentaten Liganden überzeugend dargetan<sup>10,26</sup>. Da  $(\Delta S_i)_{\text{MZ}} = (S_i)_{\text{MZ}} - [S_i]_{\text{M}} - [S_i]_{\text{Z}}$  und  $(\Delta S_i)_{\text{MA}_2} = (S_i)_{\text{MA}_2} - (S_i)_{\text{M}} - 2(S_i)_{\text{A}}$ , ist die Differenz in der ersten eckigen Klammer rechts positiv und hat die Bedeutung der Translationsentropie  $S_i$  einer Lösungspartikel.

$$[(\Delta S_i)_{\text{MZ}} - (\Delta S_i)_{\text{MA}_2}] \approx S_i. \quad (30)$$

Demgegenüber sind beide Differenzen innerhalb der geschweiften Klammern von (29) negativ, da der Chelatligand Z bei der Koordination mehr Konformations-

\* Das Glied mit den Vibrationsentropien  $\Delta S_v$  wurde als unbedeutend weggelassen.

und Rotationsentropie verliert als der unidentate Ligand A. Numerisch ist der negative Ausdruck in  $\{ \}$  um so größer, je flexibler Z ist, also je länger die Atomkette ist, mit welcher die beiden Ligandatome miteinander verknüpft sind, d.h. je größer der Chelatring in MZ. Es gibt Hunderte von Beispielen, die zeigen, daß die größten Chelateffekte beim 5-gliedrigen Ring auftreten, offenbar weil ein solcher der kleinste ist, den man spannungsfrei schließen kann. Bei kleineren Chelatringen gilt wegen Ringspannung (28) nicht mehr  $[(E_r)_{MZ} < (E_r)_{MA_2}]$ .

Die Flexibilität der Chelatliganden Z kann auch dadurch verkleinert werden, daß man die Ligandatome an ein starres Atomgerüst bindet mit dem richtigen Abstand für deren Koordination an das Metallion. In der Tat erreicht man mit derartigen starren multidentaten Liganden die größten Chelateffekte.

Mit dem einen Chelat-5-Ring bildenden, flexiblen Äthylendiamin (für Z) im Vergleich zu  $\text{NH}_3$  (für A) betragen die Chelateffekte 2 bis 3, mit dem ebenfalls einen 5-Ring bildenden, starren Phenanthrolin im Vergleich zu Pyridin (Phenanthrolin und Pyridin haben etwa dieselbe Protonaffinität, also vergleichbare Nukleophilie) aber 5 bis 6 logarithmische Einheiten. Diese experimentellen Ergebnisse erlauben eine Aussage über die Größe der Translationsentropie  $S_t$  einer Lösungspartikel, denn Chel kann nach (29) im Maximum den Betrag  $S_t/2,3 \cdot R$  annehmen ( $2,3 \cdot R \cdot \text{Chel} < [(\Delta S_t)_{MZ} - (\Delta S_t)_{MA_2}]$  in Kombination mit (30)). Chelateffekte von 2 bis 6 Einheiten entsprechen  $S_t$ -Werten von mindestens 9 bis 28 Clausius, was zeigt, daß es nicht gerechtfertigt ist, anstelle der Translationsentropie die

Mischentropie  $S_c = R \cdot \ln 55$  (= 8 Clausius) zu verwenden, wie es allgemein üblich geworden ist<sup>42\*</sup>. Vielmehr scheinen die Translationsentropien gelöster Teilchen etwa so groß zu sein wie diejenigen von Gasmolekeln.

Bei geladenen Chelatliganden ist die Interpretation des Chelateffektes nicht mehr so einfach, weil Gl. (27) nicht mehr gilt. Die elektrostatische Arbeit  $A_{el}$  ist nicht nur nicht null, sondern  $(A_{el})_{MZ}$  ist auch nicht identisch mit  $(A_{el})_{MA_2}$ , denn es ist energetisch nicht dasselbe, ob wir dem Metallkation zwei einfach geladene A (z.B. Acetat) nähern oder ein doppelt geladenes Z (z.B. Oxalat). Dieser Umstand vergrößert den Chelateffekt ( $(A_{el})_Z > (A_{el})_{MA_2}$ ) und hat auch zur Folge, daß dieser nicht mehr lediglich ein Entropieeffekt ist<sup>44</sup>.

\* Die Behauptung, daß der Chelateffekt vornehmlich ein «cratic effect» sei und verschwinden würde bei der Verwendung von Molenbrüchen anstelle der üblichen Konzentrationseinheiten Mol/Liter in den Massenwirkungsausdrücken<sup>43</sup>, ist unsinnig. Nach (26) hat ja der Chelateffekt die Dimension des Logarithmus einer Konzentration, und der Zahlenwert hängt deshalb davon ab, wie die Konzentration definiert wird. Er wird numerisch sehr viel kleiner (um  $\log 55 = 1,7$ ), wenn man Molenbrüche verwendet anstelle von Mol per Liter, aber nur deshalb, weil wir ihn mit einer sehr viel größeren Einheit messen.

<sup>39</sup> G. ANDEREGG, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 1833.

<sup>40</sup> G. GEIER und U. KARLEN, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 135.

<sup>41</sup> G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta* 35 (1952) 2344.

<sup>42</sup> F. J. C. ROSSOTTI, The Thermodynamics of Metal Ion Complex Formation in Solution, in *Modern Coordination Chemistry*, edited by J. LEWIS and R. G. WILKINS, Interscience, New York 1960. G. H. NANCOLLAS, *Interactions in Electrolyte Solutions*, Elsevier, New York 1966.

<sup>43</sup> A. W. ADAMSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 1578.

<sup>44</sup> G. ANDEREGG, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 1801, 48 (1965) 1718.

## Kurze Mitteilungen

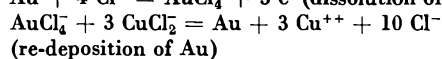
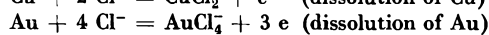
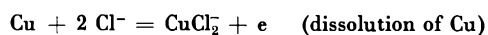
Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen. Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen)

## Comportement anodique d'alliages or-cuivre en solution aqueuse de NaCl\*

### Summary

The anodical behaviors of 50% Cu-Au alloys, having an ordered or disordered structure, were studied in aqueous solutions of chloride by means of different electrochemical methods.

The corrosion products were examined by electron microprobe analyser. The anodic corrosion of the alloys seems to proceed with a dissolution of gold and copper followed by re-deposition of gold on the surface of the electrode. The following mechanism is proposed:



### Introduction

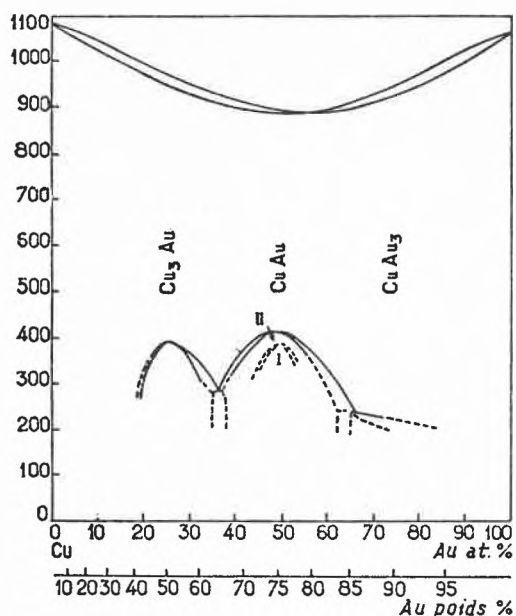
Le système or-cuivre (figure 1) présente une solution solide continue au-dessus de 400°C. Au-dessous de cette température, on observe diverses phases ordonnées.

Les résultats exposés dans ce travail ne concernent que l'alliage à 50% atomique de chaque élément, soit AuCu, qui peut exister sous formes ordonnées I, ordonnée II et désordonnée.

Nous avons tenté de mettre en évidence une différence de comportement électrochimique entre les phases ordonnée I et désordonnée.

D'autre part, au moyen d'analyses à la microsonde électronique de la surface des alliages après traitement anodique, nous avons proposé un mécanisme de

\* Communication présentée à l'Assemblée de la Société Suisse de Chimie du 14 octobre 1972 à Lucerne.

Figure 1. Diagramme or-cuivre (selon<sup>1</sup>)

dissolution rendant compte des phénomènes observés.

### Partie expérimentale

Les alliages obtenus par fusion des éléments en atmosphère d'argon<sup>2</sup> ont subi les traitements thermiques suivants:

AuCu ordonné I: refroidi à  $0,6^{\circ}\text{C min}^{-1}$  après fusion, puis recuit à  $100^{\circ}\text{C}$  pendant 30 jours.

AuCu désordonné: trempé à l'eau glacée après recuit à  $700^{\circ}\text{C}$  pendant 5 heures.

Ces deux structures ont été vérifiées par diffraction des rayons X.

Les barreaux d'alliages d'un diamètre de 4 mm ont été ensuite enrobés dans une résine époxyde, puis polis.

Toutes les mesures électrochimiques ont été faites par rapport à une électrode de référence au calomel saturé, dans une solution aqueuse 0,6 M de NaCl thermostatée à  $25^{\circ}\text{C}$ . La contre électrode était en platine.

L'appareillage était constitué par un potentiostat Wenking 68 FR 0.5, un dispositif de balayage Wenking SMP 69 et un voltmètre Wenking PPT 70.

Les variations des tensions au repos au cours du temps ont été enregistrées sur un compensateur Servorac.

L'étude de la surface des alliages a été faite au moyen d'une microsonde électronique ARL, à angle d'émergence de  $52,5^{\circ}$ .

### Résultats

La figure 2 représente l'évolution en fonction du temps de la tension au repos de divers échantillons.

Comme prévu, le cuivre a une tension d'électrode plus négative que l'or pur et que ses alliages. AuCu ordonné se comporte comme l'or pur. L'évolution de la tension au repos de AuCu désordonné est assez difficile à expliquer. Cet alliage se trouve dans un état métastable à  $25^{\circ}\text{C}$ ; il ne présente une tension constante qu'au bout de deux jours environ. Cette évolution ne correspond pas, comme on pouvait le penser tout d'abord, à une

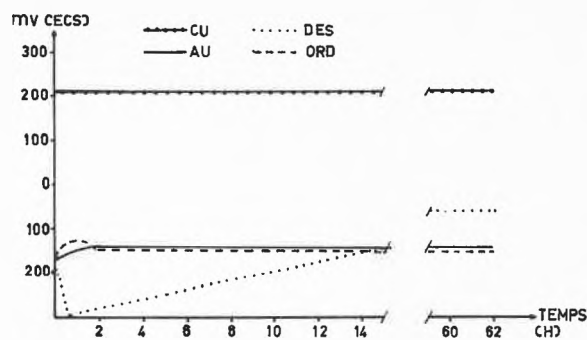


Figure 2. Tensions au repos en fonction du temps

tendance à s'ordonner pour atteindre la structure la plus stable thermodynamiquement; en effet, une étude par diffraction des rayons X a montré qu'un tel alliage conserve pendant un laps de temps bien supérieur à 60 heures sa structure désordonnée à la température ordinaire<sup>3</sup>. La tension au repos se stabilise à 60 mV, c'est-à-dire à une valeur de 80 mV plus négative que celle de l'alliage ordonné, ce qui est logique et en accord avec les résultats de KLOCHKO et coll.<sup>4</sup>

La figure 3 représente les courbes potentiostatiques de polarisation anodique obtenues en imposant des sauts de 50 mV par min.

D'une manière générale, les courbes des alliages AuCu ont la même allure que celle de l'or pur. Vers 0,8 V, on

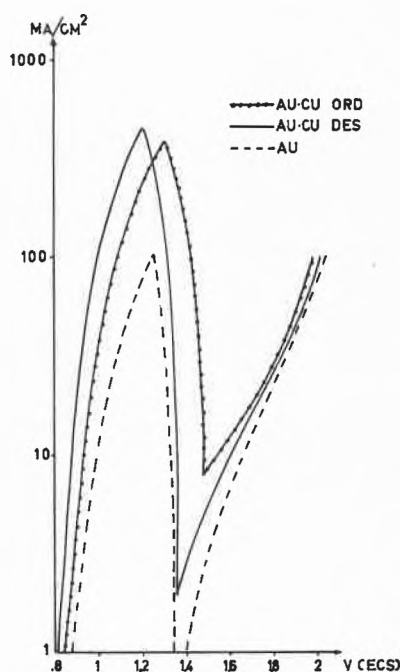


Figure 3. Courbes potentiostatiques de polarisation anodique

<sup>1</sup> P. PASCAL, *Nouveau traité de chimie minérale*, tome XX, p. 823, Masson, 1963.

<sup>2</sup> H. LÜTHY, C. ISLER et P. TISSOT, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 2194.

<sup>3</sup> H. LÜTHY, thèse, Faculté des Sciences, Genève 1972.

<sup>4</sup> M. A. KLOCHKO et V. K. NIKITA, *J. Inorg. Chem. (URSS)* II (1957) 2598.

observe une forte augmentation de la densité de courant, ce qui correspond au début de la dissolution anodique. Les courbes passent par un maximum, puis redescendent rapidement à une densité de courant plus faible. Puis la densité de courant croît de nouveau avec l'augmentation de la tension, en formant approximativement deux segments de droite séparés par une inflexion. Le premier segment correspond au dégagement de  $\text{Cl}_2$  le second au dégagement simultané de  $\text{O}_2$  et  $\text{Cl}_2$ . Dans ce domaine de potentiel, la dissolution des alliages est presque nulle<sup>5</sup>.

Les tensions de rupture données dans le tableau I correspondent à un courant de corrosion de  $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$ , l'extrapolation des courbes de polarisation pour  $I = 0$  étant assez imprécise.

Tableau I. Tension de rupture (en mV [ECS])

Au	$836 \pm 5$
AuCu ordonné I	$767 \pm 5$
AuCu désordonné	$780 \pm 5$

La valeur la plus positive est celle de l'or, puis celle de l'alliage désordonné et enfin celle de l'alliage ordonné. Cette suite est en accord avec les résultats de HASHIMOTO<sup>5</sup>, mais en contradiction avec la thermodynamique, la structure stable étant à  $25^\circ\text{C}$  AuCu ordonné I (fig. 1).

Au cours de la dissolution des alliages, la solution se colore en jaune à cause de la formation de complexes d'or avec les ions  $\text{Cl}^-$ . De plus, la surface de l'échantillon se recouvre d'un dépôt d'or, particulièrement visible dans le cas de la dissolution de l'or pur.

Après un traitement anodique de 30 minutes à une densité de courant constante de  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ , nous avons analysé au moyen de la microsonde électronique une coupe de l'alliage perpendiculaire à sa surface, sur une profondeur d'une vingtaine de microns. De l'intérieur vers l'extérieur, nous distinguons trois zones :

- l'alliage non attaqué
- une couche interne compacte
- une couche externe poreuse

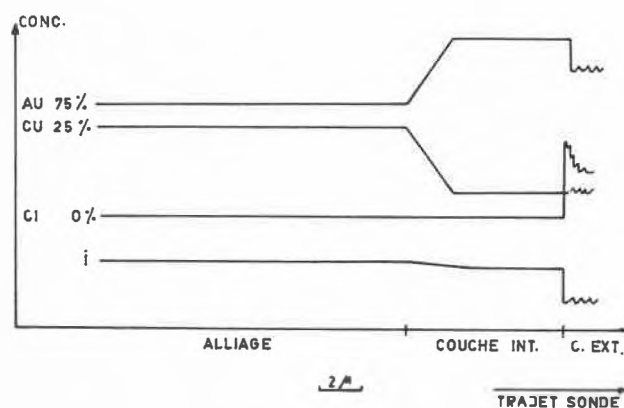


Figure 4. Profil de concentration et courant d'échantillon (i)

La figure 4 donne le profil de concentration des éléments, ainsi que le courant d'échantillon mesuré lors du balayage du faisceau d'électrons.

Il ressort d'abord de ces profils que l'alliage est bien homogène (a). Dans la couche interne (b) la concentration du Cu passe de 25% à  $< 2\%$  en poids et celle de l'or s'approche de 100%.

La couche externe (c) donne des spectres flous à cause de sa porosité. Elle est formée principalement d'or, de traces de cuivre et de chlore, celui-ci pouvant être lié aux deux autres éléments ou à l'un des deux.

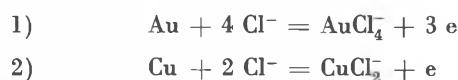
## Discussion

Le comportement anodique des alliages ordonné et désordonné est assez semblable. Cependant, nous observons immédiatement une tension au repos stable dans le cas de l'alliage ordonné, mais pas dans celui de l'alliage désordonné (fig. 2). Nous n'avons pas trouvé d'explication satisfaisante à ce phénomène.

En ce qui concerne les tensions de rupture des deux formes de AuCu étudiés, le facteur temps semble jouer le rôle primordial dans ce phénomène; en effet, HASHIMOTO a mesuré une différence de 90 mV entre les tensions de rupture des alliages ordonnés et désordonnés pour une vitesse de balayage de  $0,666 \text{ V min}^{-1}$ , et nous de 10 mV pour une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV min}^{-1}$ . Il semble donc qu'il serait possible avec un balayage plus lent d'obtenir une valeur de tension de rupture plus négative pour l'alliage désordonné que pour l'alliage ordonné, conformément aux prévisions de la thermodynamique. L'évolution des tensions au repos (fig. 2) semble également justifier cette hypothèse.

L'étude de la dissolution anodique d'alliages d'or a fait l'objet de quelques travaux, principalement en milieu sulfurique dans lequel on n'observe pas de dissolution de l'or. Dans notre cas, il faut tenir compte de la présence des ions  $\text{Cl}^-$  qui forment avec ce métal des complexes solubles. Lors du traitement anodique de Au dans  $\text{NaCl}$  0,6 M sous une tension de 1 V environ, nous observons la précipitation d'or pur au voisinage immédiat de l'anode. Cet or forme en général une pellicule compacte qui adhère à la surface de l'alliage, comme cela apparaît dans la fig. 4; dans certaines conditions, il se dépose sous forme de poudre au fond de la cuve d'électrolyse. Nous observons de plus une coloration jaune de la solution, due à la présence de complexes d'or. Dans le cas des alliages AuCu, nous observons une dissolution des deux éléments.

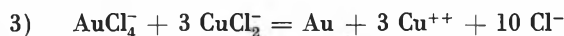
Nous proposons le mécanisme de dissolution de l'alliage suivant: l'or et le cuivre sont oxydés simultanément selon



<sup>5</sup> K. HASHIMOTO, T. GOTO, W. SNETAKI et S. SHIMODAIRA, *Trans. J.I.M.* 6 (1965) 107.

Le potentiel de ces deux réactions est de 0,75 V (v ECS) et - 0,05 V (v ECS) respectivement, alors que la tension de dissolution mesurée est de 0,8 V environ.

L'or redéposé au voisinage immédiat de la surface de l'alliage pourrait provenir de la réaction 3) qui est la plus probable dans ces conditions:



Nous ne pensons pas que la couche d'or ainsi formée puisse constituer une barrière de diffusion gênant la dissolution du cuivre, étant donné que lors d'électrolyse à potentiel constant, il s'établit une densité de courant de dissolution constante, indépendante de l'épaisseur de cette pellicule. L'électrolyte est donc en contact direct avec la surface de l'alliage, au sein duquel il pourrait se former une couche de quelques angströms très pauvre

en cuivre, de telle sorte que la tension de la réaction 2) atteigne une valeur plus positive, voisine de 0,8 V.

L'étape déterminante de vitesse de la dissolution serait la diffusion du cuivre à travers cette couche superficielle riche en or.

En ce qui concerne la couche externe, qui contient de l'or, un peu de cuivre et de chlore et des traces d'oxygène (fig. 4; l'oxygène ne figure pas sur les spectrogrammes), tout laisse à penser que l'or se trouve sous forme métallique, et le cuivre sans forme de chlorure et d'oxyde. En effet, la tension très positive de la dissolution anodique exclut la possibilité d'avoir du cuivre métallique dans la couche externe.

P. TISSOT, H. LÜTHY et R. MONNIER

Laboratoire de Chimie  
et Electrochimie Appliquées de l'Université de Genève,  
CH-1211 Genève 4

## Vortragsreferate

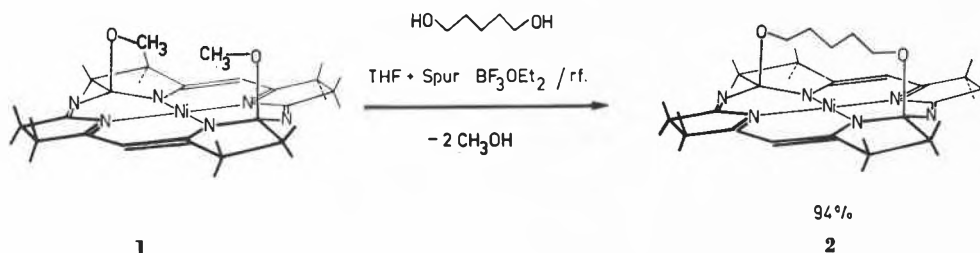
### Symposium zum 85. Geburtstag von Leopold Ruzicka

13. September 1972

R. SCHEFFOLD (Institut de chimie organique de l'Université de Fribourg), *Überbrückte porphinoide Metallkomplexe*

Porphinoide Metallkomplexe, in welchen von gegenüberliegenden Zentren des Ligandensystems eine Brücke über das Zentralatom geschlagen ist, sind zum Studium der Wechselwirkungen zwischen Metallatom und Atomen bzw. Bindungen der Brücke von Interesse.

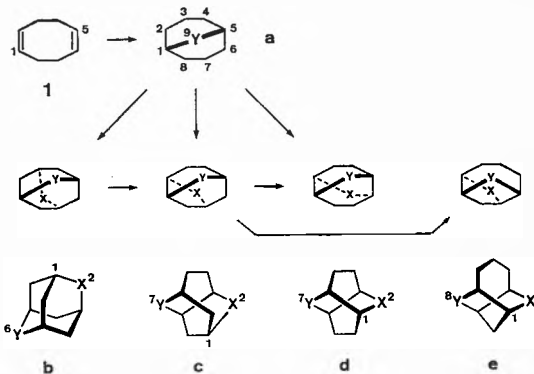
Zur Synthese solcher Metallkomplexe wurde als Ausgangsmaterial ein Ni-II-Komplex vom Strukturtypus eines Hexadecamethyl-hexahydroporphins gewählt. Es kann gezeigt werden, daß sich zwei Äquivalente einer Base (z.B.  $\text{CH}_3\text{O}^-$ ) spezifisch an gegenüberliegenden Zentren 1,11 an das Komplexdickation addieren. Die beiden Addenden nehmen bezüglich der Ebene des porphinoiden Systems *cis*-Konfiguration ein. Da die Addition des zweiten Base-Äquivalents jedoch reversibel ist, kann ein Addend leicht abgespalten und unter Erhaltung der Konfiguration durch eine andere Base substituiert werden. Die konsekutive Substitution beider Addenden durch eine  $\alpha,\omega$ -bifunktionelle Base führt somit zu überbrückten Systemen. Werden beispielsweise äquimolare Mengen des Dimethoxy-Ni-Komplexes 1 und 1,5-Propandiol in Tetrahydrofuran in Gegenwart einer katalytischen Menge einer Säure erwärmt, so bildet sich in guter Ausbeute der überbrückte Ni-Komplex 2. Konstitution und Konfiguration dieser Verbindung sowie Partialkonformationen der Brücke wurden anhand spektroskopischer Daten diskutiert.



Autoreferat

C. GANTER (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), *Diheterotricyclodecane*<sup>1,2</sup>

Beschränkt man sich bei der Vielzahl von möglichen Diheterotricyclodecanen auf solche mit einem carbozyklischen Achteckring (Cyclooctan) als Grundgerüst, welcher durch zwei Heteroatome kreuzweise überbrückt ist, und beschränkt man sich bezüglich der heterozyklischen Ringe auf 5-, 6- und 7gliedrige,



Formelschema 1

<sup>1</sup> Zusammenfassung des Vortrags am Symposium zum 85. Geburtstag von LEOPOLD RUZICKA, 13. September 1972, Chemiegebäude der ETH Zürich.

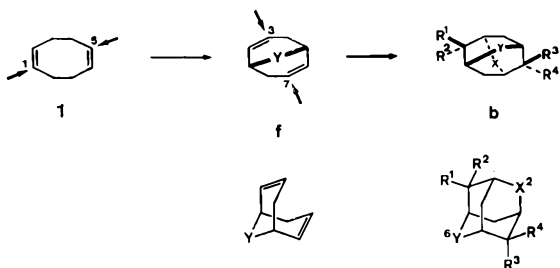
<sup>2</sup> Heterotricyclodecane XII; zu Teil XI vgl. N. WIGGER, N. STÜCHELI, H. SZCZEPANSKI und C. GANTER, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 2791.

so sind isomere Diheterotricyclodecane der folgenden vier Typen möglich: 2,6-Dihetero-adamantane (b), 2,7-Dihetero-isotwistane (c), 2,7-Dihetero-twistane (d) und 2,8-Dihetero-homotwistbrendane (e) (vgl. Formelschema 1).

Es gelang einerseits, ausgehend von *cis*, *cis*-Cycloocta-1,5-dien (1), über 9-Heterobicyclo[3.3.1]nonane (a) Diheterotricyclodecane der Typen Adamantan (b), Isotwistan (c) und Twistan (d) zu synthetisieren (vgl. Abschnitt 1), andererseits führten molekulare Umlagerungen von geeignet substituierten Dihetero-adamantanen (b) zu Dihetero-isotwistanen (c) und, ausgehend von letzteren (c), zu Dihetero-twistanen (d) und Dihetero-homotwistbrendanen (e) (vgl. Abschnitt 2).

### 1. 9-Heterobicyclo[3.3.1]nonane → Diheterotricyclodecane

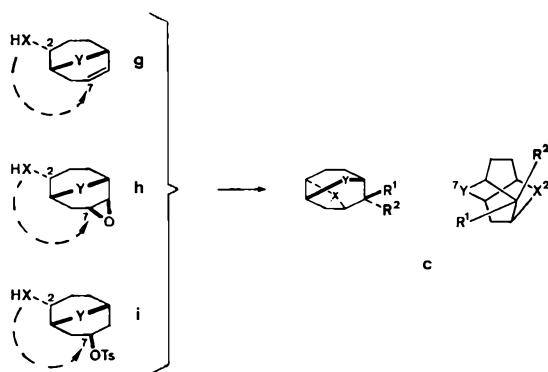
1.1. 2,6-Dihetero-adamantane (b). Nach dem allgemeinen Syntheseprinzip: Überbrückung eines 9-Heterobicyclo[3.3.1]nonan-2,6-diens (f) bzw. eines daraus hergestellten, an C(3) und C(7) geeignet substituierten 9-Heterobicyclo[3.3.1]nonans (vgl. a), durch Angriff eines zweiten Heteroatoms X an C(3) und C(7) (vgl. Formelschema 2) haben wir die folgenden 2,6-Diheteroadamantane (b) dargestellt:



Formelschema 2

X = O, Y = S<sup>3</sup>; X = O, Y = Se<sup>4</sup>; X = O, Y = NR<sup>5</sup>; X = S, Y = NR<sup>5,6</sup>; X = NR, Y = NR<sup>7</sup>. Man vergleiche auch die Resultate anderer Arbeitsgruppen: X = O, Y = O<sup>8,9</sup>; X = O, Y = S<sup>9</sup>; X = O, Y = NR<sup>10,11</sup>; X = O, Y = PR<sup>12</sup>; X = S, Y = S<sup>13</sup>; X = S, Y = Se<sup>14</sup>; X = S, Y = NR<sup>11</sup>; X = NR, Y = NR<sup>15</sup>.

1.2. 2,7-Dihetero-isotwistane (c). Bei der Darstellung von 2,7-Dihetero-isotwistanen (c), ausgehend von einem 9-Heterobicyclo[3.3.1]nonan (vgl. a), stellt sich das Problem der Einführung des zweiten Heteroatoms X in einer 1,4-Überbrückung bezüglich des carbozyklischen Achtrings. Edukte mit einem nukleophilen Substituenten an C(2) sind für einen intramolekularen Ringschluß, durch einen Angriff an C(7), geeignet, vgl. g, h und i (vgl. Formelschema 3).

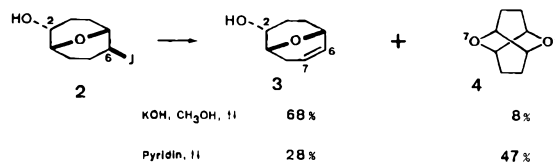


Formelschema 3

Auf diese Weise konnten 2,7-Dihetero-isotwistane (c) der folgenden Typen dargestellt werden: X = O, Y = O<sup>16-21</sup>; X = O,

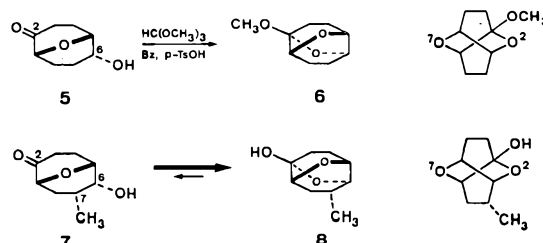
Y = S<sup>2,16,18,22</sup>; X = O, Y = NR<sup>7</sup>, X = S, Y = O<sup>2,23,24</sup>; X = S, Y = S<sup>18,25</sup>.

1.3. 2,7-Dihetero-twistane (d). Zu 2,7-Dihetero-twistanen (d) kann man direkt aus geeignet 2,6-disubstituierten 9-Heterobicyclo[3.3.1]nonanen (vgl. a) gelangen, wie an Beispielen von 2,7-Dioxa-twistanen gezeigt werden konnte. Behandlung von *endo*-2-Hydroxy-*exo*-6-jod-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan (2) in siedendem Pyridin lieferte 47% des intramolekularen Substitutionsprodukts 4<sup>26</sup> (vgl. Formelschema 4).



Formelschema 4

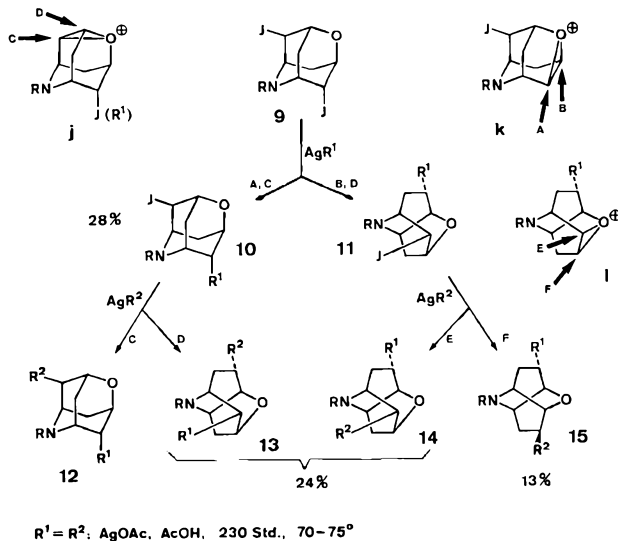
Zu Halbketalen und Ketalen mit 2,7-Dioxa-twistan-Struktur lassen sich u. a. 2-Oxo-*endo*-6-hydroxy-9-oxabicyclo[3.3.1]nonane umwandeln: 5 → 6<sup>27</sup>, 7 → 8<sup>27</sup> (vgl. Formelschema 5).



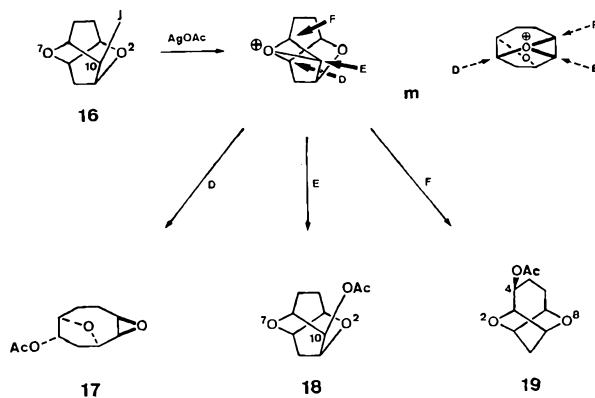
Formelschema 5

- <sup>3</sup> C. GANTER und K. WICKER, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 1599.
- <sup>4</sup> C. GANTER, N. WIGGER und E. ESCHER, unveröffentlichte Versuche.
- <sup>5</sup> C. GANTER und R. E. PORTMANN, *Chimia* 25 (1971) 246.
- <sup>6</sup> C. GANTER und R. E. PORTMANN, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 2069.
- <sup>7</sup> R. E. PORTMANN und C. GANTER, unveröffentlichte Versuche.
- <sup>8</sup> H. STETTER und H.-J. MEISSNER, *Tetrahedron Letters* 1966, 4599.
- <sup>9</sup> H. STETTER, H.-J. MEISSNER und W.-D. LAST, *Chem. Ber.* 101 (1968) 2889.
- <sup>10</sup> H. STETTER und R. MEHREN, *Liebigs Ann. Chem.* 709 (1967) 170.
- <sup>11</sup> H. STETTER und K. HECKEL, *Tetrahedron Letters* 1972, 801.
- <sup>12</sup> Y. KASHMAN und E. BENARY, *Tetrahedron* 28 (1972) 4091.
- <sup>13</sup> P. Y. BLANC, P. DIEHL, H. FRITZ und P. SCHLÄPFER, *Experientia* 23 (1967) 896.
- <sup>14</sup> F. LAUTENSCHLAEGER, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 4002.
- <sup>15</sup> H. STETTER und K. HECKEL, *Tetrahedron Letters* 1972, 1907.
- <sup>16</sup> C. GANTER, K. WICKER und N. WIGGER, *Chimia* 24 (1970) 27.
- <sup>17</sup> C. GANTER und K. WICKER, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 1693.
- <sup>18</sup> N. WIGGER, K. WICKER, W. ZWAHLEN und C. GANTER, *Chimia* 25 (1971) 418.
- <sup>19</sup> R. O. DUTHALER, K. WICKER, P. ACKERMANN und C. GANTER, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 1809.
- <sup>20</sup> P. ACKERMANN, H. TOBLER und C. GANTER, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 2731.
- <sup>21</sup> K. WICKER, P. ACKERMANN und C. GANTER, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 2744.
- <sup>22</sup> N. WIGGER und C. GANTER, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 2769.
- <sup>23</sup> C. GANTER und J.-F. MOSER, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 967.
- <sup>24</sup> H.-G. CAPRARO und C. GANTER, unveröffentlichte Versuche.
- <sup>25</sup> C. GANTER und N. WIGGER, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 481.
- <sup>26</sup> C. GANTER und W. ZWAHLEN, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 2628.
- <sup>27</sup> R. O. DUTHALER und C. GANTER, unveröffentlichte Versuche.

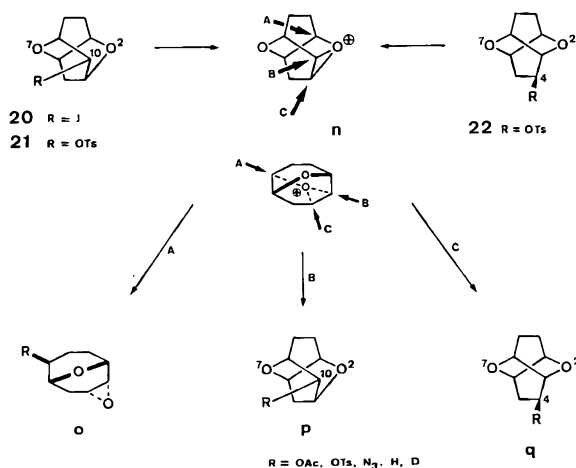
**2. Molekulare Umlagerungen.** Ausgehend von 2,6-Dihetero-adamantanen (vgl. b), welche an C(4) und C(8) je eine günstige Abgangsgruppe (z.B. Jodatome) aufweisen, gelangt man unter solvolytischen Bedingungen (z.B. Silberacetat in Eisessig) durch Gerüstumlagerungen zu C(10)-substituierten 2,7-Dihetero-twistanen. Letztere lassen sich je nach der Konfiguration einer Abgangsgruppe an C(10) weiter zu 2,7-Dihetero-



Formelschema 6



Formelschema 7



Formelschema 8

twistanen (vgl. d) bzw. 2,8-Dihetero-homotwistbrendanen (vgl. e) umwandeln. Diese Reaktionen verlaufen über Oniumionen als Zwischenprodukte, welche infolge von einer stereo-elektronisch günstigen Anordnung eines Heteroatoms und einer Abgangsgruppe unter Nachbargruppenbeteiligung ausgebildet werden. Die Bildung der einzelnen Endprodukte ist abhängig von der Art des Angriffs eines externen Nucleophils. Ein Beispiel ausgehend von einem 4,8-Dijod-2-oxa-6-aza-adamantan **9** ist im Formelschema 6 dargestellt<sup>7</sup>:  $9 \rightarrow j$  (bzw.  $k$ )  $\rightarrow 10 + 11$ ;  $10 \rightarrow j \rightarrow 12 + 13$ ;  $11 \rightarrow l \rightarrow 14 + 15$ . Beispiele von Umlagerungen ausgehend von C(10)-substituierten 2,7-Dioxa-isotwistanen sind in den Formelschemata 7 und 8 zusammengestellt<sup>16-18, 20, 21</sup>.

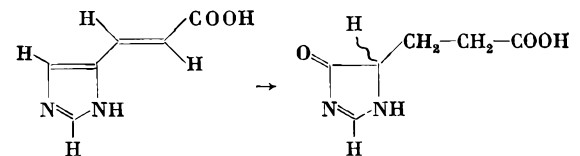
$16 \rightarrow m \rightarrow 17$  (nicht aufgetreten) +  $18 + 19$ ;  $20$  (bzw.  $21$  oder  $22$ )  $\rightarrow n \rightarrow o$  (nicht aufgetreten) +  $p + q$ . In analoger Weise wurden auch C(10)-substituierte 2,7-Dihetero-isotwistane und teilweise auch -twistane der folgenden Typen umgesetzt:  $X = O$ ,  $Y = S^{2, 16, 18, 22}$ ;  $X = O$ ,  $Y = NR^7$ ;  $X = S$ ,  $Y = O^{24}$ ;  $X = S$ ,  $Y = S^{18, 25}$ .

Autoreferat

H. GERLACH (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), *Synthese der enantiomeren 1,6-Spiro[4.4]nonadiene* (ein Referat zum gleichen Thema wurde in *Chimia* 26 [1972] 659 publiziert).

J. RÉTEY (Lehrstuhl für Biochemie im Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe), *Untersuchungen über den Mechanismus der Urocanase-Reaktion*

Urocanase, ein Enzym des Histidin-Abbaues, katalysiert die folgende, praktisch irreversible Reaktion:



3-(Imidazol-4'-on-5'-yl)-propionsäure, das Produkt dieser chemisch bemerkenswerten Umwandlung, ist instabil und konnte nur UV-spektroskopisch und durch Identifikation von chemischen oder enzymatischen Folgeprodukten erfaßt werden. Durch NMR-spektroskopische Verfolgung der Urocanase-Reaktion in Deuteriumoxid stellten wir mit F. KAEPPELI fest, daß je ein H-Atom an C-2, C-3 bzw. C-5' des Produktes aus dem Lösungsmittel stammt. Oxidation des deuterierten Produktes mit Kaliumpermanganat unter speziellen Bedingungen gab (-)-(2R, 3R)-2-<sup>2</sup>H, 3-<sup>2</sup>H-Bernsteinsäure, wodurch die Stereospezifität der Protonaddition an die Doppelbindung des Substrates bestimmt wurde. Ferner konnte aus dem NMR-Studium der Urocanase-Reaktion abgeleitet werden, daß sich ein Zwischenprodukt bis zu 18% der totalen Substratkonzentration anhäuft. Aufgrund der NMR-Signale wurde diesem Zwischenprodukt die Konstitution der 3-(4'-Hydroxyimidazol-5'-yl)-propionsäure zugeteilt.

Polarimetrische Messungen zeigten, daß während der Urocanase-Reaktion keine optische Aktivität auftritt (abgesehen von dem konstanten, sehr schwach negativen Drehvermögen des katalysierenden Enzymproteins). Dies ist in Übereinstimmung mit dem Auftreten eines achiralen Zwischenproduktes und deutet darauf hin, daß das Endprodukt *in situ* racemisch anfällt. Aus dieser Tatsache und aus dem Aufbau einer relativ hohen Zwischenprodukt-Konzentration im Laufe der Reaktion (vgl. NMR-Studien) läßt sich folgern, daß die Tautomerisierung des 3-(4'-Hydroxyimidazol-5'-yl)-propionates zum Endprodukt spontan, d.h. ohne Enzymkatalyse, erfolgt.

Urocanase aus *Pseudomonas putida* ist empfindlich für Carbonylreagenzien, wie Hydrazine, Semicarbazide usw., und wird

durch Natriumborhydrid irreversibel deaktiviert<sup>1</sup>. Bei Verwendung von [<sup>3</sup>H]-NaBH<sub>4</sub> baut sich Radioaktivität in das Protein ein, welche nach energischer Hydrolyse in Form einer chromatographisch einheitlichen organischen Säure isoliert werden kann. Frühere Angaben<sup>1</sup>, daß es sich um  $\alpha$ -Hydroxybuttersäure handelt, konnten widerlegt werden, und eine Reihe anderer Hydroxysäuren wurde bei Identifikationsversuchen eliminiert.

<sup>1</sup> J. D. GEORGE und A. T. PHILLIPS, *J. Biol. Chem.* 245 (1970) 528.

H. DUTLER (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), *Aminosäurereaktivierung in der Protein-Biosynthese* (kein Manuskript eingegangen).

E. HASELBACH (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel), *Über die Entwicklung der Theoretischen Chemie seit der Zeit, als Leopold Ruzicka noch jung war* (kein Manuskript eingegangen).

H. WEHRLI (Ruzicka-Preisträger 1972, Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), *Die Synthese von Batrachotoxinin A*<sup>1</sup>

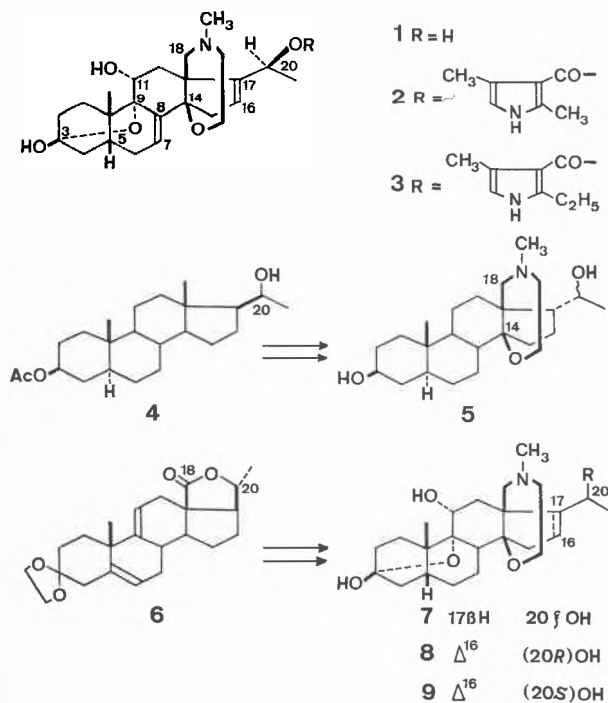
*Summary.* The work leading to the first and so far unique partial synthesis of steroidal alkaloid batrachotoxinin A (1) is reviewed.

Aus der Haut des kolumbianischen Pfeilgiftfrosches *Phyllotates aurotaenia* isolierten WITKOP *et al.* das Steroidalkaloid Batrachotoxinin A (1) sowie dessen Pyrrolesterderivate 2 (= Batrachotoxin) und 3 (= Homobatrachotoxin) und sicherten die Strukturen der drei neuartigen Verbindungen durch eine Röntgenanalyse sowie gegenseitige Verknüpfungen<sup>2-6</sup>. Inter-

essante pharmakologische Eigenschaften wie auch eine hohe Toxizität von 2 und 3<sup>7</sup> sowie vor allem die einmaligen strukturellen Elemente, von denen lediglich die 14,18-Brücke – welche mit den Ringen C und D des Grundgerüsts ein eigentliches Propellansystem darstellt – besonders erwähnt sei, veranlaßten uns 1969 zur Aufnahme von Versuchen zur partialsynthetischen Erschließung des Grundkörpers.

Aufgrund der Komplexizität des dabei zu bewältigenden Gesamtproblems entschlossen wir uns von allem Anfang an für eine Aufgliederung in verschiedene Teilprobleme, die dann in sukzessive komplizierteren Modellstudien zu lösen waren. Insgesamt waren zu diesem Zwecke fünf orientierende Modell-synthesen erforderlich, wobei primär ein allgemein realisierbarer Zugang zum Typus von Propellansystem, wie er in 1 vorliegt, gefunden werden mußte<sup>8-9</sup>. Anschließend daran wurde, ausgehend von 4<sup>10</sup>, das einfache Pregnanderivat 5 synthetisiert<sup>11</sup>, das erstmals eine zu 1 analoge Überbrückung zwischen den Kohlenstoffatomen C-14 und C-18 aufwies [21 Stufen; Gesamtausbeute 1,8<sup>0/00</sup>; mittlere Ausbeute pro Stufe 74%]. In einer nächsten Phase der Modellarbeiten ist es gelungen, das 3 $\beta$ , 11 $\alpha$ -Dihydroxy-3 $\alpha$ , 9 $\alpha$ -oxidosystem von 1 in die Planung einzubeziehen, indem mit dem 18,20-Lacton 6<sup>12</sup> als Ausgangsmaterial das Tetrahydroderivat 7<sup>13</sup> mit 17 $\alpha$ -Seitenkette und unbekannter Konfiguration an C-20 partialsynthetisch bereitet worden ist [26 Stufen; Gesamtausbeute 8<sup>0/00</sup>; mittlere Ausbeute pro Stufe 83%]. Ausgehend von einem Zwischenprodukt der zuletzt erwähnten Synthese, in welchem die 16,17-Doppelbindung von 1 bereits vorgebildet ist, gelang weiterhin die Erschließung eines 7,8-Dihydrobatrachotoxinins (vgl. 8)<sup>14</sup>, bei dem es sich allerdings um ein Derivat der 20-Epireihe (Röntgenanalyse) gehandelt hat [25 Stufen; Gesamtausbeute 0,15<sup>0/00</sup>; mittlere Ausbeute pro Stufe 70%]. Eine Überarbeitung dieser letzten Reaktionssequenz ergab dann schließlich die Dihydroverbindung 9<sup>15</sup> mit der im Hinblick auf die Synthese von 1 benötigten (20S)-Konfiguration [27 Stufen; Gesamtausbeute 1,2<sup>0/00</sup>; mittlere Ausbeute pro Stufe 78%].

Mit der Darstellung von 9 konnten die zur Konzipierung einer Synthese von Batrachotoxinin A (1) erforderlichen Modellstudien, in denen, mit Ausnahme der 7,8-Doppelbindung, Zugänge zu allen Strukturelementen von 1 gefunden worden sind, abgeschlossen werden. Der synthetische Zugang zur verbleibenden 7,8-Doppelbindung wurde anschließend im Verlaufe der eigentlichen Synthese erarbeitet. Um die übrigen, aus den Modellstudien zu übernehmenden Funktionalisierungssequenzen nicht im unerwünschten Sinne zu beeinflussen, mußte dabei ein Vorgehen gewählt werden, bei dem diese Doppelbindung erst nach der Errichtung des 3,9-Oxidossystems und im Anschluß an den Aufbau der 14,18-Brücke eingeführt wird. Zur



<sup>1</sup> Stark gekürzte Fassung eines Vortrages anlässlich des Symposiums zum 85. Geburtstag von Herrn Prof. Dr. L. Ruzicka an der ETH in Zürich, 13. September 1972.

<sup>2</sup> F. MÄRKI und B. WITKOP, *Experientia* 19 (1963) 329.

<sup>3</sup> J. W. DALY, B. WITKOP, P. BOMMER und K. BIEMANN, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 124.

<sup>4</sup> T. TOKUYAMA, J. DALY, B. WITKOP, I. L. KARLE und J. KARLE, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 1917.

<sup>5</sup> I. L. KARLE und J. KARLE, *Acta Cryst. B* 25 (1969) 428.

<sup>6</sup> T. TOKUYAMA, J. DALY und B. WITKOP, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 3931.

<sup>7</sup> E. X. ALBUQUERQUE, J. W. DALY und B. WITKOP, *Science* 172 (1971) 995.

<sup>8</sup> Auf die diesbezüglichen im Bereiche der Ringe A/B des Steroidgerüsts durchgeführten Versuche, über die in dieser Zeitschrift bereits früher eingehend berichtet worden ist, soll hier nicht nochmals eingegangen werden. Vgl. dazu H. WEHRLI, *Chimia* 23 (1969) 403.

<sup>9</sup> H. BERNER, L. BERNER-FENZ, R. BINDER, W. GRAF, T. GRÜTTER, C. PASCUAL und H. WEHRLI, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 2252.

<sup>10</sup> W. KLYNE und D. H. R. BARTON, *J. Amer. Chem. Soc.* 71 (1949) 1500.

<sup>11</sup> L. BERNER-FENZ, H. BERNER, W. GRAF und H. WEHRLI, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 2258.

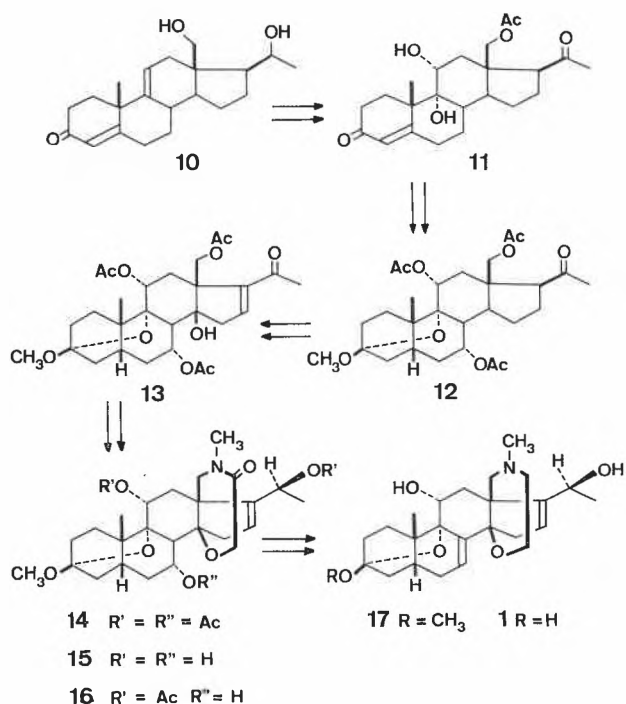
<sup>12</sup> CH. MEYSTRE, K. HEUSLER, J. KALVODA, P. WIELAND, G. ANNER und A. WETTSTEIN, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 1317.

<sup>13</sup> W. GRAF, H. BERNER, L. BERNER-FENZ, E. GÖSSINGER, R. IMHOF und H. WEHRLI, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 2267, sowie E. GÖSSINGER, W. GRAF, R. IMHOF und H. WEHRLI, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 2785.

<sup>14</sup> W. GRAF, E. GÖSSINGER, R. IMHOF und H. WEHRLI, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 2789.

<sup>15</sup> W. Graf, E. GÖSSINGER, R. IMHOF und H. WEHRLI, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 1545.

Realisation eines derartigen Konzepts wurde aus dem wiederum als Ausgangsmaterial eingesetzten Lacton **6**<sup>12</sup> über das 18,20-Diol **10** vorerst die 7 $\alpha$ -Hydroxyverbindung **12**<sup>16</sup> bereitet, deren 7-Hydroxyfunktion in einer späteren Synthesephase eine Einführung der 7,8-Doppelbindung ermöglichen sollte. Im Verlaufe dieser Umwandlungen mußte gleichzeitig bereits das 3,9-Oxidssystem von **1** errichtet und zwischen den beiden Hydroxylgruppen von **10** differenziert werden. Dazu wurde primär die reaktivere Doppelbindung von **10** in Form eines durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Oxydation zugänglichen 4,5-Oxids geschützt und anschließend zwischen den beiden Hydroxylgruppen durch partielle Acetylierung und Oxydation der verbleibenden 20-Alkohol-Funktion zum 20-Keton differenziert. Der Einbau der 9,11-Glykolgruppierung erfolgte darauf durch Osmylierung der 9,11-Doppelbindung, wobei anschließend die resultierende 11-OH-Gruppe ins Acetat übergeführt und die vorübergehend maskierte 4,5-Doppelbindung wiederum freigesetzt wurde ( $\rightarrow$ **11**). Die Einführung der 7-Hydroxy-Gruppe gelang anschließend durch Dehydrierung zu einem linear konjugierten Dienon, Epoxydierung zum 6,7-Oxidderivat, reduktive Öffnung zum 7-Alkohol sowie einer katalytischen Absättigung der verbleibenden 4,5-Doppelbindung, wobei mit der freien Hydroxylgruppe an C-9 direkt das gewünschte Halbacetal ausgebildet wurde, das sich leicht ins 3-O-Methylderivat **12** abwandeln ließ.



Ausgehend von **12** wurde anschließend Batrachotoxinin A (**1**) über 23 weitere Stufen erschlossen<sup>17-18</sup>: Eine zweimalige Folge von Bromierungs- und Dehydrobromierungsreaktionen führte, nach Acetylierung des 7-Alkohols, zu einem linear konjugierten Ring-D-Dienon, das sich zum 14 $\beta$ , 15 $\beta$ -Oxidderivat oxydieren ließ. Dieses Epoxid wurde anschließend mittels katalytischer Wasserstoffübertragung zum 14 $\beta$ -Alkohol **13** reduziert, der zu einem 14,18-Diol hydrolysiert werden konnte.

Eine Maskierung der 14,18-Diolgruppierung in Form des entsprechenden Acetonids ermöglichte darauf die Reduktion des ungesättigten 20-Keto-Systems zum (20S)-Allylalkohol, der ins entsprechende Acetat umgewandelt wurde. Dann wurde das 14,18-Diol durch Säurebehandlung freigesetzt, womit alle Voraussetzungen zum Aufbau der 14,18-Brücke erfüllt waren. Dieser Brückenaufbau umfaßte im Prinzip eine Dimethylsulfoxid-Acetanhydrid-Oxydation des primären 18-Alkohols zum entsprechenden Aldehyd unter gleichzeitiger Maskierung der 14-Hydroxygruppe in Form eines O-Methyl-thiomethyl-derivates. Darauf erfolgte die Kondensation mit Methylamin zum 18-Methyliminoprodukt, Reduktion zum entsprechenden Amin, N-Chloracetylierung und Freisetzung des 14-Alkohols durch HCl-Behandlung sowie Basenzyklisation zum Lactam **14**. Das Triacetoxylactam **14** ließ sich zum Triol **15** hydrolysieren und anschließend bei Zimmertemperatur unter selektiver Erfassung der sterisch ungehinderten Hydroxylfunktionen zum Diacetat **16** acetylieren. Eine Wasserelimination sowie eine Lactamreduktion mit LiAlH<sub>4</sub> ergaben darauf das Methoxyamin **17**, das bei Säurebehandlung in Batrachotoxinin A (**1**) überging [36 Stufen; Gesamtausbeute 0,12<sup>0</sup>/<sub>100</sub>; mittlere Ausbeute pro Stufe 78%].

Die besprochenen Resultate sind die Ergebnisse der Arbeit von Herrn Dr. R. IMHOF, Herrn Dr. W. GRAF, Fräulein Dr. E. GÖSSINGER, Herrn Dr. H. BERNER, Frau Dr. L. BERNER-FENZ und Fräulein R. SCHAUFELBERGER.

Der CIBA-GEIGY AG, Basel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeiten.

Autoreferat

### Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

84. Jahresversammlung in Nyon am 22./23. September 1972

#### Hauptvortrag

Prof. Dr. G. SCHWARZENBACH (Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich), *Säuren und Basen – Geschichte und analytische Bedeutung*

During the 18th century two classes of chemical processes were believed to exist: reactions involving phlogiston and acid-base interactions. This classification is still useful, phlogistication and dephlogistication being equivalent to reduction and oxidation and reactions involving changes in coordination having the character of neutralisations between acids and bases. An acid is the positive and a base the negative reactant of a coordination process.

The majority of reactions used in inorganic analysis belongs to the second class. The reagents used in old times were almost exclusively precipitating agents. Among the modern organic reagents we find, in addition to the precipitating agents, sequestering agents, extracting agents and indicators responding to  $pM = -\log [M^{p+}]$  (equivalent to the classical indicators which respond to  $pH$ ). Selectivity is brought about by taking advantage of the coordination characteristics (electrovalent and covalent behaviour) and improved by meeting the steric requirements.

Autoreferat

#### Kurzvorträge

M. MOINAS (Département Recherches et Développement, Société d'assistance technique pour produit Nestlé S. A., Lausanne), *Arôme volatil de produits laitiers; extraction et identification*

L'obtention d'un extrait organoleptiquement significatif est une étape capitale dans l'étude des arômes de produits laitiers frais. Nous décrivons un nouveau procédé, l'entraînement à

<sup>16</sup> R. IMHOF, E. GÖSSINGER, W. GRAF, W. SCHNÜRIGER und H. WEHRLI, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 2775.

<sup>17</sup> R. IMHOF, E. GÖSSINGER, W. GRAF, H. BERNER, L. BERNER-FENZ und H. WEHRLI, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 1151.

<sup>18</sup> R. IMHOF, E. GÖSSINGER, W. GRAF, L. BERNER-FENZ, H. BERNER, R. SCHAUFELBERGER und H. WEHRLI, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.

l'argon sous pression réduite et à basse température. Dans le cas du lait, la très faible quantité d'arôme obtenue nous oblige à valoriser les renseignements d'une seule analyse. Nous mentionnons une méthode d'identification par chromatographie en phase gazeuse, à partir du calcul par ordinateur des indices de Kováts adaptés à la programmation de température.

Autoréfééré

R. VIANI (Société d'assistance technique pour produits Nestlé S.A., La Tour-de-Peilz), *Composition de l'arôme de yoghourt*

34 substances ont été identifiées au cours d'une analyse GC-MS d'un arôme de yoghourt préparé par extraction à l'argon à basse température. La formation de ces constituants aromatiques est attribuée soit à un mécanisme microbiologique dérivé du cycle lactose-citrate, soit à une dégradation thermique survenant au cours de la fabrication du yoghourt et qui affecte les trois principaux groupes de composants du lait: graisses, lactose et protéines.

Autoréfééré

B. MAREK, B. ZIMMERLI und H. SULSER (Eidgenössisches Gesundheitsamt, Bern), *Erfahrungen in der Bestimmung von chlorierten Biphenylen*

Am Beispiel einer PCB-haltigen Käseprobe wurde die Wirksamkeit der Kombination chemischer Reaktionen mit der Gaschromatographie zur Bestimmung von DDT und DDE demonstriert. Durch die Alkalibehandlung des Extraktes wird aus DDT DDE gebildet. Bei der Oxidation mit Chromsäure wird DDE in Dichlorbenzophenon übergeführt (etwa 80% Ausbeute). Aroclor 1254 wird dabei ebenfalls angegriffen (Rückgewinnung etwa 80%). Durch Vergleich der Peak-Höhen im Gaschromatogramm vor und nach den chemischen Reaktionen lassen sich DDT und DDE quantitativ bestimmen.

Die Anwesenheit von PCB's konnte mit Hilfe der katalytischen Hydrierung (Reaktionsgaschromatographie) bewiesen werden. Das Gemisch der chlorierten Biphenyle wird so praktisch quantitativ zu Biphenyl umgesetzt. Auf diese Art ist auch eine einfache quantitative Bestimmung der PCB's in fett-haltigen Lebensmitteln möglich.

Zur Bestimmung von PCB's in Verpackungsmaterialien wurde die Dünnschichtchromatographie angewendet. Die Oxidation mit Chromsäure dient dabei als wirkungsvolle Reinigungsmethode. Es wurden PCB-Gehalte von 5 bis 700 ppm gefunden. Mit Hilfe der sogenannten "reversed-phase"-Dünnschichtchromatographie gelingt auch eine teilweise Identifizierung einzelner PCB-Typen. Die  $R_f$ -Werte nehmen mit zunehmendem Chlorgehalt ab.

Autoreferat

M. ERARD et A. MISÈREZ (Service fédéral de l'hygiène publique, Berne), *Sur le dosage du mercure par la méthode à la dithizone et par absorption atomique*

Une étude comparative du dosage du mercure (dans le thon à l'huile) par colorimétrie et par absorption atomique sans flamme a permis d'établir que la limite de détection du mercure est d'environ 60 ppb par colorimétrie pour une prise d'échantillon de 25 g alors qu'elle atteint moins de 5 ppb par absorption atomique sans flamme pour une prise d'échantillon de 5 g.

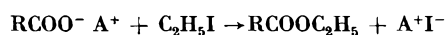
Les dosages ont été effectués sur les échantillons après digestion en milieu sulfurique, nitrique et perchlorique. Dans le dosage colorimétrique, le mercure a été extrait à la dithizone. Le dithizonate de mercure a été purifié par chromatographie sur couche mince, élué de la plaque et mesuré au spectromètre. Pour le dosage par absorption atomique sans flamme, les sels de mercure (II) en solution ont été réduits à l'état métallique et l'absorption des vapeurs de mercure mesurée dans une cellule à circuit fermé.

L'évaluation statistique des résultats a montré pour les teneurs inférieures à 400 ppb que la reproductibilité et la précision des dosages sont meilleures par absorption atomique que par colorimétrie. Pour des teneurs supérieures à 400 ppb les 2 méthodes sont sensiblement équivalentes. On a pu effectuer par colorimétrie 25 analyses par semaine et 50 à 100 par absorption atomique.

Autoréfééré

J. HULSTKAMP (Eidgenössische milchwirtschaftliche Forschungsanstalt, Liebefeld-Bern), *Über die Bestimmung verschiedener organischer Säuren durch Veresterung an einem Ionenaustauscher*

Wird der Anionenaustauscher Amberlit mit den Ionen einer organischen Säure beladen, so reagiert er mit Äthyljodid nach der Gleichung:



Die entsprechende Säure kann somit nach diesem Verfahren als Äthylester gaschromatographisch nachgewiesen und in günstigen Fällen quantitativ bestimmt werden.

Die Leistungsfähigkeit der Methode wurde an einem Gemisch von Milchsäure, Bernsteinsäure und Zitronensäure gezeigt. Sehr geeignet ist dieses Verfahren auch für die quantitative Bestimmung der Verteilung der freien (nicht als Triglyceride gebundenen) Fettsäuren in Butterfett.

Da das Reaktionsgemisch direkt in den Gas-Chromatographen eingespritzt werden kann, werden sogar die Ester der flüchtigen Fettsäuren, Essigsäure und Propionsäure nach dieser Methode verlustfrei nachgewiesen.

Autoreferat

P. SAINT-HILAIRE et J. SOLMS (Ecole polytechnique fédérale Zurich), *Quelques aspects de la congélation et lyophilisation du jus d'orange*

Pendant la «congélation normale» du jus, il se produit une ségrégation de la matière sèche. Elle provoque une hétérogénéité du produit mise en évidence à l'aide d'un appareil «Instron». Une telle hétérogénéité rend le séchage plus difficile en favorisant très souvent la formation d'une couche compacte à la surface. Une photo de la surface prise au microscope électronique permet de bien observer la structure de cette couche.

Une méthode de congélation avec «cristallisation dirigée» permet d'obtenir une structure plus homogène et le séchage devient alors beaucoup plus facile. On peut ainsi lyophiliser du jus d'orange avec une concentration de 50° Brix. Une photo prise au microscope électronique montre que la surface d'un jus lyophilisé après une telle congélation a une surface très poreuse.

La détermination de la perméabilité de plusieurs échantillons avec un appareil construit en verre permet de remarquer une grande différence entre les deux méthodes de congélation et l'avantage très net de celle avec «cristallisation dirigée».

Autoréfééré

J. BAUMGARTNER und H. NEUKOM (Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich), *Über die Oxydierbarkeit einiger natürlich vorkommender Phenole*

Die Oxydierbarkeit verschiedener pflanzlicher Phenole wurde durch Messung der Protonenzunahme (pH-Stat) während der Oxydation mit Persulfat bestimmt. Die Oxydierbarkeit ist stark von der Struktur abhängig. Ein Phenol wird um so schneller oxydiert, je mehr das Phenoxyradikal durch Mesomerie stabilisiert ist. Die gleichzeitige Messung der spektralen Eigenschaften der Oxydationsprodukte zeigte keinen Zusammenhang zwischen Bräunungsintensität und Oxydationsgrad.

Autoreferat

H. SCHWEIZER (Eidgenössische Technische Hochschule Zürich), *Über die Bildung von "off flavour" bei der Lagerung walzengetrockneter Weizenmehle*

Die Abhängigkeit der Bildung von "off flavours" in walzengetrockneten Weizenmehlen von der Mehlqualität, der Vorbehandlung, des Wassergehaltes und des pH wurde gas- und dünn-schichtchromatographisch untersucht. Es wurde gefunden, daß die der Fettautoxidation zuzuschreibenden flüchtigen Abbauprodukte um so rascher und stärker zunehmen, als der Wassergehalt und das pH der walzengetrockneten Mehle abnehmen.

Während sich zum Erfassen der flüchtigen Abbauprodukte die Gaschromatographie, und bei dieser besonders diejenige des Head-Space-Konzentrats, am besten eignet, kommt für das Erkennen der Primärprodukte der Autoxidation (Prekursoren des "off flavour") nur die Dünn-schichtchromatographie in Frage. Autoreferat

F. SCHUR und H. PFENNINGER (Versuchsstation Schweizerischer Brauereien, Zürich) und L. NARZISS (Universität München), *Zur Analytik der Malto-Saccharide*

Nach eingehender Prüfung der zur Analyse von Malto-Sacchariden verwendbaren Methoden wurde festgestellt, daß man die Zucker am besten gaschromatographisch nach vorgängiger Silylierung erfäßt. Für die Bestimmung der Oligo-Saccharide erwies sich ein neuentwickeltes chromatographisches Verfahren mittels Dünn-schicht-Fertigplastikfolien als gut geeignet. Damit kann man in zwei Stunden die Kohlenhydrate bis zum Polymeren mit maximal 13 Glucose-Einheiten trennen. Durch Variation des Fließmittels ist es zudem möglich, mit der gleichen Methode auch die Zucker zu fraktionieren. Sowohl für die gaschromatographische als auch dünn-schichtchromatographische Analyse werden detaillierte Arbeitsvorschriften angegeben. Autoreferat

N. GAUDY und J. LANDIS (Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich), *Der Einfluß unterschiedlicher Hitzebehandlung einiger Tierkörperbestandteile auf den Gehalt an Aminosäuren insgesamt und in Enzymhydrolysaten*

Bei einigen als Rohstoffe für die Fleischmehlherstellung verwendeten tierischen Geweben wurde der Einfluß einer unterschiedlichen Erhitzung auf das Gesamtaminosäuremuster, den Gehalt an verfügbarem Lysin (nach CARPENTER) sowie den Gehalt an Aminosäuren in Enzymhydrolysaten untersucht.

Die einzelnen Gewebe unterscheiden sich stark im Gehalt an essentiellen Aminosäuren. Im Vergleich zum Bedarf des wachsenden Schweins enthalten Herz- und Skelettmuskulatur alle essentiellen Aminosäuren in reichlichen Mengen. Bei Euter und Lunge sind Methionin/Cystin und Isoleucin knapp genügend oder defizitär. Haut und Ohren weisen einen Mangel an praktisch allen essentiellen Aminosäuren auf.

Nach Erhitzung nimmt vor allem der Gehalt an Methionin, Cystin, Lysin und verfügbarem Lysin ab. Die Verluste bei den übrigen essentiellen Aminosäuren sind gering.

In den Enzymhydrolysaten ist schon bei 120°C eine Tendenz zur Abnahme des Gehaltes an allen essentiellen Aminosäuren festzustellen. Autoreferat

J. AERNY et A. MISEREZ (Service fédéral de l'hygiène publique, Berne), *Sur l'identification et le dosage d'agents gélifiants et épaississants dans les denrées alimentaires*

L'identification des agents gélifiants et épaississants du groupe des polysaccharides est compliquée par le fait qu'on observe des différences de comportement selon la provenance d'un même épaississant. Divers échantillons de gomme adragante, notamment, examinés par électrophorèse sur membrane d'acétate de cellulose présentent des vitesses de migration différentes.

L'analyse densitométrique des phérogrammes révélés par la réaction acide periodique – réactif de SCHIFF permet tout de même de doser cet agent épaississant. La réaction à l'antrone permet également de le doser s'il se trouve à l'état pur et en solution aqueuse.

La recherche d'agents gélifiants et épaississants au moyen de l'électrophorèse dans quelques articles de confiserie au chocolat a mis en évidence la présence de deux constituants non identifiés présentant un comportement analogue à celui des polysaccharides.

Les agents gélifiants et épaississants donnent des spectres d'absorption caractéristiques dans l'infrarouge, à l'exception des galactomannanes (caroube, guaran) d'une part et des amidons et dextrines d'autre part. La spectroscopie infrarouge ne permet pas d'identifier des mélanges de plusieurs agents épaississants. Autoréfére

## Berner Chemische Gesellschaft

10. November 1972

H. W. KOHLSCHÜTTER (Technische Hochschule Darmstadt), *Entwicklungen in der Chemie poröser anorganischer Stoffe*

Der Vortrag enthielt vier Bemerkungen zu gegenwärtig diskutierten Fragen.

### 1. Einordnung der Chemie poröser anorganischer Stoffe

Wenn man aus den vielen Schwerpunkten, die es in der Chemie gibt, die Schwerpunkte «Atomverbände», «kolloide Verteilungszustände», «Grenzflächen» auswählt, dann entsteht das folgende Schema:



Bei dem Übergang von niedermolekularen zu makromolekularen Atomverbänden bilden sich enge Beziehungen zwischen den Arbeitsrichtungen (1) aus. Analog bilden sich bei dem Übergang von festen Stoffen mit kleiner spezifischer Oberfläche zu Stoffen mit großer spezifischer Oberfläche enge Beziehungen zwischen den Arbeitsrichtungen (2) aus. Hier finden wir

- a) die Chemie feinteiliger Stoffe,
- b) die Chemie poröser Stoffe.

Feinteilige und poröse Stoffe können durch Definition unterschieden werden. In der Praxis werden jedoch die Unterschiede von a) und b) nicht immer ausdrücklich hervorgehoben, weil oft nur auf eine große spezifische Oberfläche Wert gelegt wird.

Für poröse Stoffe gilt: ihre Eigenschaften setzen sich zusammen aus den Eigenschaften ihrer Gerüstsubstanzen und ihrer Hohlraumssysteme. Hohlraumssysteme haben die geometrischen Parameter: spezifische Oberfläche, spezifische Porenvolumen, mittlere Porenweite. Alle (!) diese Parameter müssen bei der *Herstellung* und bei der *Anwendung* poröser Stoffe beachtet werden.

### 2. Poröse Al-Oxide und Silicagele

Es ist heute gerechtfertigt, die bevorzugten anorganischen Sorptionsmittel der Chromatographie als Beispiele poröser Stoffe auszuwählen. Geht man von den Atomen  $^{13}\text{Al}/^{14}\text{Si}$  aus und führt man auf dem ganzen Bildungsweg der porösen Al-Oxide und Silicagele Vergleiche zwischen den Vorgängen auf der Al-Seite und der Si-Seite durch, dann liefert dieser Ver-

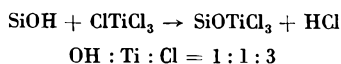
gleich das folgende Ergebnis<sup>1</sup>: Die Unterschiede im Aufbau der Gerüstsubstanzen beruhen

- a) *grundlegend* auf den Unterschieden der Elektronegativität der Atome 13 Al/14 Si, weil sich diese auf alle Teilvorgänge der Molekülbildung und der Phasenbildung auswirken;
- b) *nicht ausschließlich* auf dem pauschalen Unterschied zwischen kristallisierten Stoffen (poröse Al-Oxide) und amorphen Stoffen (poröse Silicagel);
- c) *dominierend* auf den Unterschieden der kolloidalen Strukturelemente in den beiden Gerüstsubstanzen.

An die Chemie der Gerüstsubstanzen schließt sich die Chemie der Hohlraumssysteme. Diese ist bei den porösen Silicagelen schon etwas weiter fortgeschritten als bei den porösen Al-Oxiden. Sie enthält u. a. Vorgänge, bei denen durch hydrothermale Nachbehandlung die geometrischen Parameter der Hohlraumssysteme verändert werden. Sie enthält außerdem Vorgänge, bei denen die chemischen Funktionen der Oberfläche verändert werden, und zwar

- durch Adsorption von Wasser (dabei bleibt Silicagel hydrophil),
- durch Ersatz von SiOH-Gruppen gegen organische Gruppen unter Ausbildung von (Si-O-C)-Bindungen oder von (Si-C)-Bindungen (dabei wird Silicagel hydrophob).

Ein typisches Beispiel für Vorgänge an Silicagel, bei denen es genügt, nur die Oberfläche und diese geradezu punktförmig zu betrachten, lieferte die analytische Bestimmung der Stöchiometrie der Reaktion



Hierzu wurde die Konzentration der SiOH-Gruppen auf der Oberfläche durch Erhitzen des Silicagels soweit herabgesetzt, daß die polyfunktionellen Moleküle  $\text{TiCl}_4$  nur mit einer Cl-Gruppe und nur mit einer SiOH-Gruppe reagieren konnten<sup>2</sup>.

### 3. Hysterese

Die Tatsache, daß in der Praxis der Chromatographie die Aktivität von porösen Al-Oxiden und porösen Silicagelen durch Zusätze von Wasser abgestuft wird, führt zu der Frage: Wo geht das Wasser hin? Die Beantwortung dieser Frage erforderte zunächst eine Durchsicht der bisher vorliegenden theoretischen Vorstellungen über Hysterese-Schleifen der Ad- und Desorptionsisothermen für Wasser an Silicagelen. Anschließend Experimente mit Silicagelen verschiedener Porenweiten zeigten die praktische Bedeutung der Hysterese-Schleifen für die Auffindung derjenigen Bereiche, in denen Wasser unter den geometrischen Bedingungen von Poren (also formal als Kapillarkondensation) aufgenommen wird<sup>3</sup>.

### 4. Anwendungen

Erstes Beispiel: Die chemischen Probleme, die bei der Herstellung poröser Stoffe auftreten, hören nicht immer bei der Bildung der Gerüstsubstanzen und der Hohlraumssysteme auf. Sie erstrecken sich auch auf das mikroskopische bzw. makroskopische Korn. So werden bei der Handhabung von Silicagelen kugelförmige Teilchen gefordert, um mit diesen bei der Füllung enger Säulen in leistungsfähigen Geräten für die Schnellchromatographie möglichst ideale Kugelpackungen ohne Störstellen erreichen zu können. Kugelförmige Teilchen

werden u. a. gebildet bei der stufenweisen Hydrolyse von monomeren Kieselsäureestern  $\text{Si}(\text{OR})_4$ . Auf der ersten Stufe entstehen durch partielle Hydrolyse makromolekulare (hochviskose) Polykieselsäure-Ester. Diese werden auf der zweiten Stufe zu runden Tropfen emulgiert und gleichzeitig vollständig zu Pseudomorphosen von Silicagel hydrolysiert<sup>4</sup>.

Zweites Beispiel: Besonders eindrucksvoll ist die Kopie des Hohlraumsystems, das von der Gerüstsubstanz in natürlichen Korallen gebildet wird. Durch ein Abdruckverfahren wird die ursprüngliche Gerüstsubstanz Calcit in die Gerüstsubstanz Korund mit gleichem Hohlraumssystem übergeführt. Das poröse Reaktionsprodukt erfüllt die Voraussetzungen, die von seiten der Medizin für die Herstellung künstlicher Knochenteile gefordert werden<sup>5</sup>.

In dem Bereich, den man als systematische Chemie poröser anorganischer Stoffe bezeichnen kann, laufen Arbeitsrichtungen von verschiedenartigen Ausgangspunkten zusammen. Umgekehrt gehen Arbeitsrichtungen mit verschiedenartigen Anwendungszielen von ihm aus. Autoreferat

<sup>4</sup> H. W. KOHLSCHÜTTER und U. MIHM, *Kolloid-Z. u. Z. Polyme* 243 (1971) 148, mit Abbildungen.

<sup>5</sup> Interessante Aufnahmen dazu hat H. U. NIESSEN im Labor für Elektronenmikroskopie der Institute für Kristallographie und Petrographie der ETH Zürich gemacht. Vgl. *Science* 166 (1969) 1147.

24. November 1972

W. WIEGREBE (Pharmazeutisches Institut der Universität Bern), *Reaktionen der Isochinolyl-phenyl-carbinole*

1. Im ersten Teil des Referates wurde über das Verhalten N-quartärer Tetrahydroisochinolyl(1)-phenyl-carbinole unter den Bedingungen des Hofmann-Abbaus berichtet: aus dem Alkoholat-Ion bildet sich unter Abspaltung des entsprechenden Benzaldehyd-Derivates ein Ylid, das nach Protonierung normal zum o-Vinyl-N,N-dimethyl-benzylamin-Derivat abgebaut wird. Das Verfahren eignet sich zur Strukturklärung von Phthalid-Alkaloiden vom Typ des Narkotins.

2. Arbeiten über die Dehydrierung des Narkotins mit dem von KNABE in die Alkaloid-Chemie eingeführten Reagens Quecksilber (II)-acetat/ÄDTA ergaben, daß das in der ersten Dehydrierungsstufe entstehende Narkotin-Enamin entweder protonenkatalysiert zu Tarkonin-methyläther und Mekonin zerfällt oder durch Acetat-Ionen in Opianensäure und das (nicht isolierte) 1,2-Dihydro-2-methyl-6,7-methylenedioxy-8-methoxyisochinolin gespalten wird. Diese Substanz wird durch den Hg(II)-Komplex ebenfalls zu Tarkonin-methyläther dehydriert.

3. Das dem Narkotin-Enamin vergleichbare 1,2-Dihydro-2-methyl-papaverin-ol (9) wird durch 2prozentige Essigsäure zu Veratrumaldehyd umgesetzt. Weiter entstehen 9-Hydroxy-laudanosin und das 6,7-Dimethoxy-2-methyl-isochinolinium-Ion, vermutlich durch Wechselwirkung des Dihydro-methyl-papaverinols mit dem - als nicht isoliertes Zwischenprodukt angenommenen - 1,2-Dihydro-6,7-dimethoxy-2-methyl-isochinolin. Wesentlich ist, daß Dihydro-methyl-papaverinol wie nicht-hydroxylierte 1,2-Dihydro-1-benzyl-2-methyl-isochinoline in verdünnter Essigsäure eine Knabe-Umlagerung zum 3,4-Dihydro-6,7-dimethoxy-3-(3',4'-dimethoxy- $\alpha$ -hydroxy-benzyl)-2-methyl-isochinolinium-Ion zeigt. Die Synthese des entsprechenden 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin-Derivates wurde besprochen.

4. Ausgangsmaterialien für Tetrahydroisochinolyl(1)-phenyl-carbinole sind 1-Benzoyl-3,4-dihydro-isochinoline. Ketone dieses Typs färben sich mit Acetanhydrid beim Erhitzen grün. Bei dieser Umsetzung entstehen viele Substanzen, u. a. Benzile, 1-Benzyl-3,4-dihydroisochinoline, 1-Benzoyl-isochinoline und Benzoessäure-Derivate. Aus der Umsetzung des 3-Methyl-3,4-dihydro-papaveraldins konnten wir den farbigen Stoff isolieren

<sup>1</sup> Ausführliche Darstellung in *Kontakte* (Merck), 1973.

<sup>2</sup> H. W. KOHLSCHÜTTER und U. BÖCEL, *Fortschr. Kolloide u. Polymere* 55 (1971) 29.

<sup>3</sup> Ausführlicher Bericht folgt aus dem Institut für organische Chemie der Universität Bern, gemeinsam mit R. SIGNER und N. N. LÜSCHER.

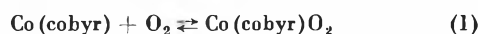
und identifizieren. Es handelt sich um 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-8,9-dimethoxy-5-methyl-2,3,5,6-tetrahydro-pyrrolo-[2.1-a]-isochinolin-3-on. Die Farbigeit geht vermutlich auf einen *charge-transfer*-Komplex zwischen zwei Molekülen zurück. Dafür sprechen die osmometrische Molekulargewichtsbestimmung und das UV-Spektrum ( $\lambda_{\max} \text{CHCl}_3 = 730 \text{ nm}$ ;  $\log \epsilon = 4,07$ ).  
Autoreferat

8. Dezember 1972

A. VON ZELEWSKY (Institut für anorganische Chemie der Universität Freiburg im Üchtland), *Elektronen-Transfer-Komplexe von Koordinationsverbindungen*

Komplexbildungsreaktionen in Lösung sind normalerweise Ligandsubstitutionsreaktionen, die sowohl in der klassischen präparativen wie auch in der messenden Komplexchemie untersucht werden. In gewissen Fällen kann aber auch in Lösung ein Ligand eine freie Koordinationsstelle eines metallischen Zentrums besetzen. Eine derartige Erhöhung der Koordinationszahl ist nur in Lösungsmitteln zu erwarten, deren Moleküle selbst keine Koordinationstendenz gegenüber dem betreffenden Metall aufweisen.

Die reversible Anlagerung von elementarem Sauerstoff an metallische Zentren, wie sie z. B. von uns beim Jodo-Co(II)-cobyrsäureheptamethylester = Co(coby) in Toluol untersucht wurde<sup>1</sup>, stellt einen Fall einer Additionsreaktion, d. h. Erhöhung der Koordinationszahl, dar. ESR-spektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, daß bei der Komplexbildung (1) ein weitgehender Elektronentransfer vom Co(II) auf den eintretenden Liganden  $\text{O}_2$  stattfindet. Der Sauerstoffkomplex kann deshalb formal mit einem Kobalt der Oxydationsstufe +III und  $\text{O}_2^-$  (Superoxidion) als Ligand formuliert werden. Das Sauerstoffmolekül tritt demnach als Elektronenakzeptor in einem Elektronen-Transfer-Komplex auf. Diese Beobachtungen veranlaßten uns, der Frage etwas systematischer nachzugehen, ob Metallkomplexe auch mit organischen  $\pi$ -Akzeptoren zur Bildung analoger Komplexe befähigt seien.



Quadratisch planare, *low-spin*-Co(II)-Komplexe vom Typus des Kobaltsalicylidenaldimins = CoSaEn bilden in Benzol, Toluol oder anderen nicht solvatisierenden Lösungsmitteln Addukte mit *p*-Chinon-Derivaten, wie z. B. 1,2-Dichloro-4,5-Dicyano-*p*-chinon = DDQ. Gleichgewichtsuntersuchungen ergaben ausnahmslos eine Zusammensetzung Metallkomplex : Akzeptor = 2 : 1. Mit Hilfe kinetischer Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß in einem vorgelagerten Gleichgewicht sehr schnell ein 1:1-Addukt entsteht, das dann relativ langsam zum thermodynamisch stabileren 2:1-Addukt weiterreagiert. Die 2:1-Addukte konnten auch als mikrokristalline Festkörper isoliert werden, deren Eigenschaften (I. R., magn.) darauf hindeuten, daß das Chinon als zweifach deprotoniertes Hydrochinon eine Brücke zwischen den beiden metallischen Zentren bildet.

Mit einer ganzen Reihe von organischen Akzeptoren (DDQ, TCNE, TCNQ, Chloranil) sind 1:1-Addukte von planaren Ni-, Pt- und Ir-Komplexen mit *o*-Phenylendiamid als Ligand<sup>2</sup> in Lösung und als Festkörper untersucht worden. Auch in diesen Fällen scheint bei der Adduktbildung ein weitgehender Elektronentransfer vom Metallkomplex auf den Akzeptor stattzufinden. Die isolierten 1:1-Addukte sind Halbleiter mit relativ kleinen Aktivierungsenergien für die elektrische Leitfähigkeit (0,4 bis 0,8 eV). Die elektrischen Eigenschaften dieser Addukte können aufgrund eines einfachen Modelles mit ionischen und molekularen Grenzstrukturen für das Gitter diskutiert werden.  
Autoreferat

<sup>1</sup> A. v. ZELEWSKY, *Helv. Chim. Acta* 1972, Fasc. 8 (im Druck).

<sup>2</sup> A. L. BALCH und R. H. HOLM, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 5201.

## Chemische Gesellschaft Fribourg

21. November 1972

E. PARTHÉ (Laboratoire de Cristallographie aux Rayons X, Université de Genève, *Elektronenregeln zum leichteren Verständnis einfacher ionisch-kovalenter Verbindungen*)

Wenn man junge Chemiestudenten im ersten oder zweiten Jahr befragt, ob sie die anorganische oder organische Chemie vorziehen, so liegt die Antwort fast immer zugunsten der organischen Chemie. Der Grund liegt darin, daß mit der Tetravalenz des aliphatischen Kohlenstoffs und den Kekulé-Formeln für Aromaten einfache Leitfäden vorhanden sind, die es dem Studenten ermöglichen, aus der chemischen Formel sofort auf die Konstitution und räumliche Anordnung der Atome im organischen Molekül zu schließen. Im Gegensatz hierzu erscheint dem jungen Studenten die anorganische Festkörperchemie kompliziert, da solche einfache Regeln nicht zu existieren scheinen. Es ist wohl richtig, daß sowohl die Zusammensetzung als auch die Atomanordnung in metallischen Phasen bisher eigentlich nicht erklärt werden konnten. Es lassen sich jedoch zumindestens für ionisch-kovalente Verbindungen einfache Elektronenregeln aufstellen, die als Leitfäden verwendet werden können.

Wie der Name besagt, sind ionisch-kovalente Verbindungen dadurch gekennzeichnet, daß sie sowohl als ionische als auch als kovalente Verbindungen aufgefaßt werden können. Für jede ionisch-kovalente Verbindung können zwei Elektronenregeln gleichzeitig angewendet werden. Eine entspricht dem ionischen Grenzzustand, die andere dem kovalenten Grenzzustand. Jede dieser Elektronenregeln enthält eine Variable, deren Wert leicht aus der bekannten Zusammensetzung der Verbindung und der Stellung der Komponenten im Periodensystem berechnet werden kann. Der numerische Wert dieser Variablen erlaubt nun Rückschlüsse auf die besondere Art der Verknüpfung der Atome im Kristall.

Für den ionischen Grenzzustand ist die Variable in der Elektronenregel die sogenannte partielle Valenzelektronenkonzentration des Anions einer Verbindung, welche wie folgt definiert ist:

$$\text{Für eine Verbindung } K_m A_n: (v_{EK})_A = \frac{m e_K + n e_A}{n},$$

wobei  $e_K$  und  $e_A$  die Anzahl der Valenzelektronen des Kations bzw. des Anions bedeuten.

Die Größe von  $(v_{EK})_A$  gestattet vorauszusagen, ob Anionen-Anionen-Bindungen oder Kationen-Kationen-Bindungen auftreten und auch wie viele.

Für den kovalenten Grenzzustand ist die Variable in der Elektronenregel die totale Valenzelektronenkonzentration  $v_{EK}$ .

$$\text{Für eine Verbindung } K_m A_n: v_{EK} = \frac{m e_K + n e_A}{m + n}.$$

Im Falle der tetraedrischen Strukturen kann man aus dem Wert von  $v_{EK}$  voraussagen, ob in der Struktur nichtbindende Elektronenpaare auftreten und wieviel davon. Man kann zwar ein nichtbindendes Elektronenpaar nicht direkt in einer Struktur sehen, wohl aber als Folge davon das Fehlen einer normalerweise erwarteten Bindung, die sich nicht nur in den wesentlich größeren Atomabständen, sondern auch gelegentlich durch besondere physikalische Eigenschaften, wie besondere Spaltbarkeit, äußert.

Eine Erweiterung dieser Regeln auf oktaedrische Strukturen erscheint vorerst schwierig, da oktaedrische Strukturen mit unterschiedlichem Valenzelektronenangebot auftreten können. Dennoch war es möglich, unter Einhaltung strikter Ausgangsbedingungen (wie z. B. Verbindung muß ein diamagnetischer Halbleiter sein), eine modifizierte  $v_{EK}$ -Regel für Platinmetallchalcogenide und -pniktide mit Erfolg anzuwenden. In diesen

Verbindungen haben die Platinmetalle oktaedrische oder quadratische Umgebung und die Anionen tetraedrische Koordination. Die VEK-Regel erlaubt vorherzusagen, welche Zusammensetzungen mit welchen Platinmetallen möglich sind, und die entsprechende (VEK)<sub>A</sub>-Regel macht dann noch zusätzliche Aussagen über die besondere Anionen-Anionen-Verknüpfung.

Die Anordnung dieser beiden Elektronenregeln ermöglicht nicht nur vorliegende Strukturen auf ihre Richtigkeit zu über-

prüfen, sie gestattet außerdem für neue Verbindungen Voraussetzungen über strukturelle Merkmale zu machen.

Eine mehr detaillierte Behandlung dieser Probleme findet sich in zwei, kürzlich erschienenen Arbeiten des Vortragenden.

1. Elektronenregeln zum Verständnis einfacher ionisch-kovalenter Verbindungen, *Allg. prakt. Chem.* 22 (1971) 317-22.
2. *Cristalochimie des Structures Tétraédriques*, Edition française, 349 Seiten, Gordon & Breach, Paris 1972.

Autoreferat

## Corrigenda

De nombreuses corrections d'auteurs ne sont parvenues qu'après l'impression du fascicule de décembre 1972, en raison de circonstances difficiles. Cela nécessite la réimpression du travail qui suit. Le texte remplace celui qui se trouve dans *Chimia* 26 (1972) 623-4.

## 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 probably made of lead. As the exposition to light in presence of oxygen does not give a developed image, the photolysis products may be in this case O<sup>-2</sup> ions associated with Pb<sup>+2</sup> ions, oxyhalides for instance.

Dans un travail précédent<sup>1</sup>, 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 d'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 cm<sup>2</sup> de surface et d'une épaisseur comprise entre 3 et 6 mm, sont préparées comme décrit dans<sup>1</sup>. Elles sont alors éclairées par un pinceau de lumière polychromatique de 1 mm de largeur environ provenant d'une lampe à vapeur de mercure (type Osram 3739 spektral 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 et du thiosulfate de sodium, du nitrate d'argent et de l'amidol, ou encore de l'acide citrique, du citrate trisodique, du métol 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, de 25 ml de la solution A et 0,5 ml de la solution B:

A	Ethanol anhydre	100 ml
	Eau	5 ml
	Acide citrique	5 g
	Métol	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 les 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. Elle est comprise ordinairement entre 3 et 10 minutes.

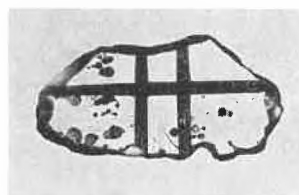


Fig. 1. Cristal de PbBr<sub>2</sub> développé avec le révélateur

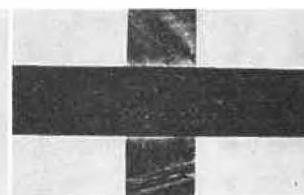


Fig. 2. Image développée sur un cristal de PbBr<sub>2</sub>. Exposition: verticale, 1 s; horizontale, 10 s

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. Un exemple des structures obtenues est donné par la figure 3.

\* Présenté à l'assemblée d'automne de la Société Suisse de Chimie à Lucerne, 14 octobre 1972.

<sup>1</sup> J. F. REBER, J. G. FERNANDEZ-GARCIA, R. STEIGER et CH. G. BOISSONNAS, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 1436.

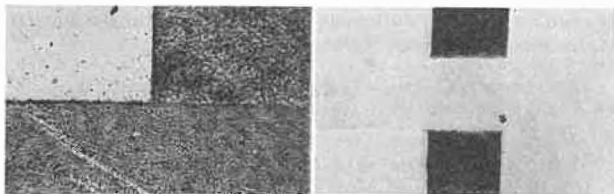


Fig. 3. Image développée sur un cristal de  $\text{PbBr}_2$ . Exposition: horizontale, 90 s; verticale, 10 s

Fig. 4. Image développée sur un cristal de  $\text{PbCl}_2$ . Exposition: 20 min; horizontale, à l'air; verticale, sous azote

### Influence de l'oxygène sur la photolyse

Dans une deuxième suite d'expériences réalisées sur le chlorure de plomb, 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 absence 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.

Si le même cristal est exposé beaucoup plus longtemps en présence d'oxygène (3 à 4 h.), le développement donne alors aussi lieu à une image.

Ceci montre que les centres de développement sont probablement formés d'agglomérats de plomb colloïdal. L'absence d'image développable lors d'une exposition en présence d'oxygène serait alors due à l'absence de plomb photolytique. Ce fait confirme l'hypothèse que nous avons émise dans <sup>1</sup> suivant laquelle une exposition lumineuse en présence d'oxygène formerait des ions  $\text{O}^{-2}$  associés à des ions  $\text{Pb}^{+2}$ , peut-être sous forme d'oxyhalogénures.

Le fait qu'une image développable soit obtenue pour de longues expositions en présence d'oxygène montre que la première phase de la photolyse, caractérisée par l'absence d'image développable, est suivie d'une seconde phase pour laquelle le produit résultant de la photodécomposition serait du plomb colloïdal.

Dans le cas du bromure de plomb, ces résultats sont partiellement vérifiés. En effet, comme la pureté de ces cristaux est moindre que celle des cristaux de chlorure de plomb, leur photosensibilité est fortement augmentée. L'influence de l'oxygène ne se manifeste alors que pour des faibles temps d'exposition ( $< 10$  s) et le domaine correspondant à la première phase est plus réduit.

### 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.

Pour  $\text{PbCl}_2$ , la présence d'oxygène lors de l'exposition lumineuse a une influence considérable sur l'image obtenue, donc sur les centres de développement. Ces derniers sont probablement constitués par des agglomérats de plomb colloïdal. L'exposition d'un cristal de  $\text{PbCl}_2$  en présence d'oxygène ne livre pas d'image développable. Ce phénomène peut être expliqué par l'absence de plomb photolytique. Dans ce cas, les produits de la photolyse seraient des ions  $\text{O}^{-2}$  associés à des ions  $\text{Pb}^{+2}$ , par exemple des oxychlorures. 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

# PERKIN-ELMER

bricht Rekorde in der Aminosäure-Analyse mit dem neuen

## Aminosäure-Analysator KLA-5



Vollständige Trennung der Aminosäuren innert 80 Minuten dank neuartiger Metallkomplex-Austausch-Chromatographie und gleichmäßiger, nicht pulsierender Strömungen der Pufferlösungen.

Klassische Ionenaustausch-Chromatographie nach Moore-Stein mit vollständiger Trennung der Aminosäuren innert 4 Stunden. Neuartige flexible Steuerung des gesamten Analysenprogrammes mit endlosem Lochstreifen mit 14 Kontrollfunktionen. Pro-

benaufgabe von Hand oder automatisch mit 6-Kanal- oder 24-Kanal-Probenprogrammer mit beliebiger und nachrüstbarer Probensequenz.

Exakte quantitative Auswertung mit Hilfe eines zusätzlichen Digitalintegrators oder mit Prozeßrechner PEP-1 zur automatischen Erstellung kompletter Analysenrapporte mit Benennung der einzelnen Fraktionen.

Ich erbitte  Unterlagen  Besprechung

Name:

Vorname:

Titel:

Firma/Institut:

Adresse:

Ort:

Bitte ausschneiden und einsenden an:

**PERKIN-ELMER AG 8008 Zürich Dufourstraße 90** Tel. 01 47 46 50

**PERKIN-ELMER SA 1006 Lausanne Avenue Fraisse 3** Tel. 021 27 81 21

Silicagel Uetikon

UETIKON

## Silicagel Uetikon das aktive Trocken- und Adsorptionsmittel

### Einsatzgebiete:

- Trocknung von Luft- und Gasströmen
- Trockenhaltung von Verpackungen, Behälter, Container etc. (mit Blaugel Uetikon in Stoffbeuteln)
- Entfeuchtung von Isolierglasfenstern
- Verwendung im Laboratorium
- Gasschutz
- Rückgewinnung flüchtiger Lösungsmittel
- Trocknung organischer Flüssigkeiten
- Katalysatoren
- pharmazeutische und kosmetische Industrie (Silicagel-Puder)

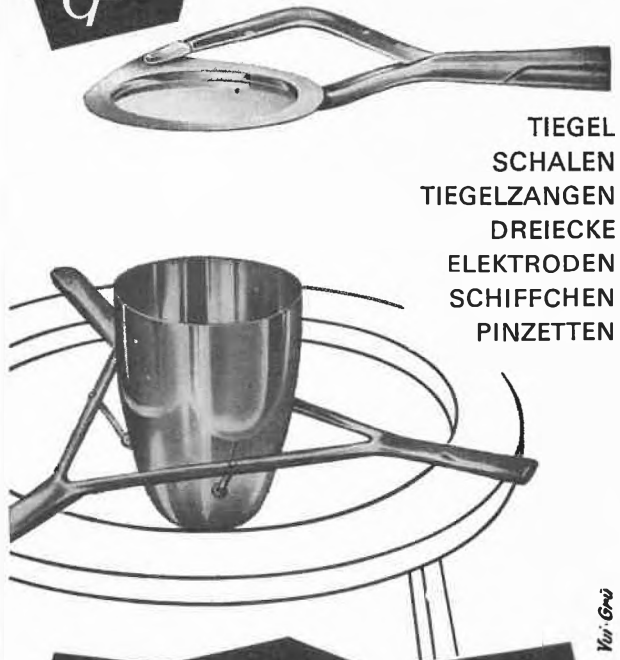
### Lieferformen:

- mittel- und engporig
- verschiedene Körnungen von 0-10 mm
- mit und ohne Feuchtigkeitsindikator

**Chemische Fabrik Uetikon**  
CH 8707 Uetikon am Zürichsee  
Tel. 01-74 03 01, Telex 75675

U&DO

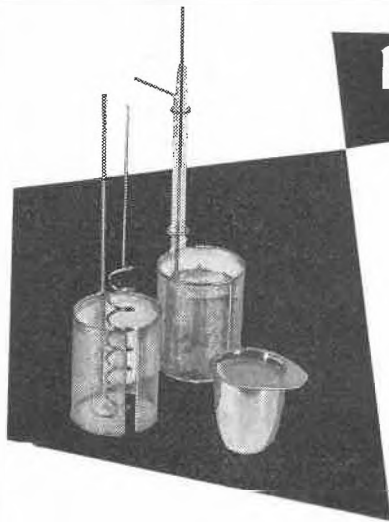
PLATINGERÄTE



TIEGEL  
SCHALEN  
TIEGELZANGEN  
DREIECKE  
ELEKTRODEN  
SCHIFFCHEN  
PINZETTEN

USINE GENEVOISE  
DE DÉGROSSISSAGE D'OR  
GENÈVE

101 G-2



Heraeus  
HANAU

**Elektroden und  
Laborgeräte**  
für analytische Arbeiten aus  
Platin und Platin-Iridium

**Dr. Bender & Dr. Hobein AG**  
8042 Zürich Tel. 01 2617 77

## HAMILTON- Mikroliter- Dosier- spritzen

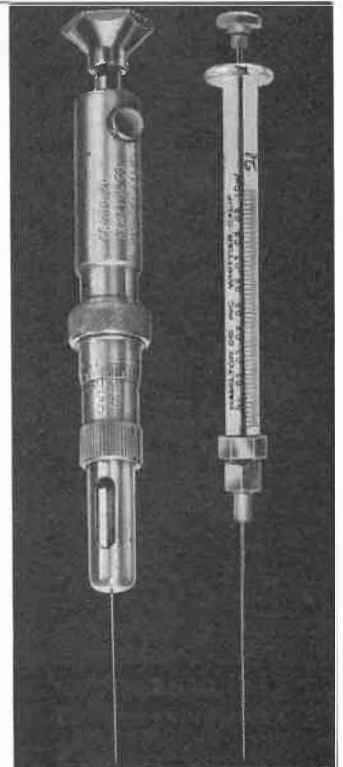
zum Einspritzen  
kleinster Mengen

Seit mehr als  
10 Jahren bewährt  
für Gas-  
chromatographie,  
Labor, Tierversuche  
und klinische  
Zwecke.

Feinsteinstellung  
0,01 Mikroliter

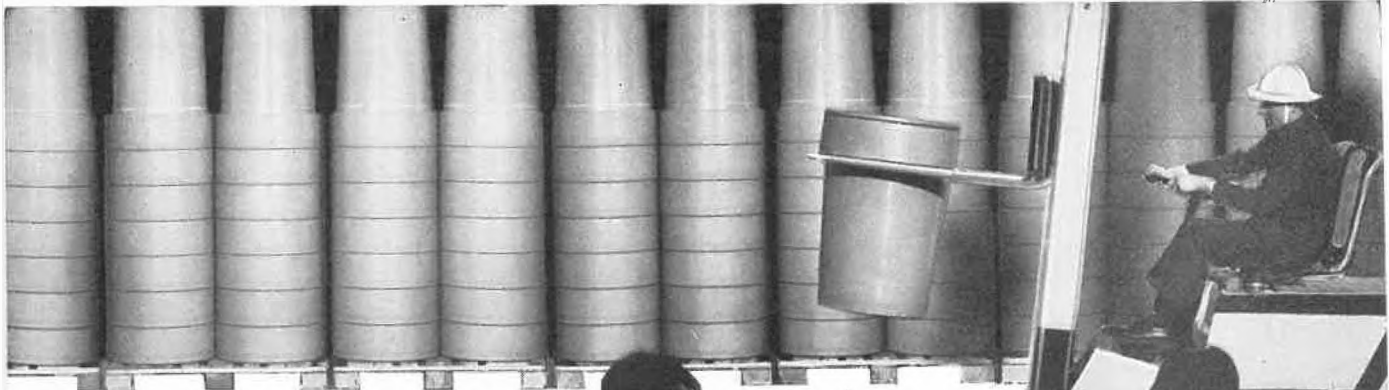
Lieferung ab Lager  
Prompter Service

**Neue, ermäßigte  
Preise!**



hunter

**RUDOLF HUNTER**  
8702 Zollikon-Zürich  
Rotfluhstraße 19  
Telephon 01 65 42 72



▲  
Raumsparend bei Leerstapelung  
Palettentyp III, 1200 x 1200 mm  
(4 Fässer  $\phi$  600 mm)

▲  
Transport mit Gabelstapler  
durch Greifen unter  
dem Stapelrand

▶  
Bequemes Tragen mit  
montiertem Tragring

▶  
Massiver Kunststoff-Deckel  
mit Gummidichtungsring und  
plombierbaren Verschlussring  
(für externen Transport)

▶  
Folienspannung (bei  
internem Transport  
und Zwischen-  
lagerung)



○  
Roller, stahlverzinkt,  
belastbar ca. 200 kg

# Standfass

aus schlagfestem Kunststoff  
für Chemie und Industrie  
160 l Inhalt

Erhältlich in Polypropylen, auf Wunsch auch in Niederdruckpolyäthylen (physiologisch unbedenklich). Leergewicht: 9,5 kg, Aussenmasse: Höhe 860 mm, Stapelrand 200 mm,  $\phi$  oben 600 mm. Raumeinsparung bei Leerlagerung ca. 70 % (10 Fass = 2,66 m hoch). Chemisch beständig gegen Säuren und Laugen. Die homogene Fassoberfläche ermöglicht leichtes Reinigen. Heisswasser zulässig.

Verlangen Sie bitte den Spezialprospekt und die Liste über die chemische Beständigkeit.



Georg Utz AG  
Kunststoff-Spritzgusswerk  
5620 Bremgarten  
Telefon 057 540 40



# MICROTECNIC

**Donnerstag, 25. Januar bis Mittwoch, 31. Januar 1973**  
**Züspa Messegelände Zürich-Oerlikon/Schweiz**

**73**

**Zur Ausstellung gelangende Erzeugnisse:**

Höchsten Ansprüchen genügende mechanische, optische, pneumatische sowie elektrisch/elektronische und kernphysikalische Mess-, Prüf- und Kontrollgeräte für geometrische und dimensionelle Größen. Laser-Technik, Opto-Elektronik und Holographie.

Präzisionswerkzeuge, -Vorrichtungen, -Bestandteile und Bauelemente höchster Mass-, Form- und Lagegenauigkeit sowie Oberflächengüte.

Werkzeuge, Einrichtungen und Präzisionsverfahren, mit denen eine oder mehrere der genannten qualitativen Eigenschaften erreicht werden können.

AGIFA FACHMESSEN – Die Standortbestimmung in der modernen Technik.

## **4. Internationale Fachmesse für Präzisionstechnik und Dimensionelles Messen und Prüfen, Zürich**

Organisation und Ausstellungsleitung

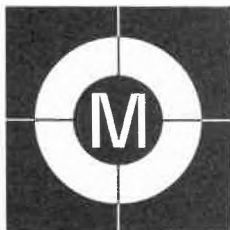
**agifa Fachmessen**

Universitätstrasse 120, CH-8033 Zürich/Schweiz  
Telefon (01) 60 16 40, Telex 55376

## Praxis Technik Industrie

Wir haben im Rahmen des Themas **Die apparative Einrichtung des chemischen Laboratoriums** auch auf das Gebiet der Mikrotechnik hingewiesen, das mit einer Fachmesse in vielen Sparten demonstrieren wird, wie bedeutend es in das Gebiet des chemischen Apparatewesens eingreift.

Unsere nächste Nummer (2/73, Februar) wird sodann in eine Veranstaltung einführen, die INEL/MEDEX, die als Fachmesse für industrielle Elektronik (6. bis 10. März 1973 in Basel) ebenfalls ein Gebiet behandelt, das in wesentlicher Form Hilfsmittel für die apparative Ausrüstung des Chemikers in Laboratorium und Betrieb ist.



### Microtecnic 73

4. Internationale Fachmesse für Präzisionstechnik und dimensionelles Messen und Prüfen, 25. bis 31. Januar 1973, Züspa-Messegelände, Zürich

Die Veranstaltung setzt sich zum Ziel, dem Ingenieur, Techniker oder Konstrukteur Methoden und Wege zur ökonomischeren Gestaltung der industriellen Fabrikationstechnik zu demonstrieren und damit den Menschen physisch und psychisch zu entlasten.

An 140 Messeständen gelangen die Erzeugnisse von über 300 Lieferwerken aus Europa und Übersee zur Schau. Großbritannien und – erstmals – die Niederlande stellen im Rahmen ihrer nationalen Fachverbände ihre neuesten Erzeugnisse aus.

Das zur Ausstellung gelangende Material läßt sich wie folgt klassifizieren:

- Mechanische, optische, pneumatische sowie elektrische/elektronische und kernphysikalische Meß-, Prüf- und Kontrollgeräte für geometrische und dimensionelle Größen, ferner Präzisionswerkzeuge, -vorrichtungen, -bestandteile und -bauelemente höchster Maß-, Form- und Lagegenauigkeit sowie Oberflächengüte. Ferner Werkzeuge, Einrichtungen und Präzisionsverfahren, mit denen eine oder mehrere der vorgenannten qualitativen Eigenschaften erreicht werden können. Als Richtlinie für die Maßgenauigkeit gilt der 7. ISA-Qualitätsgrad. Form- und Lageabweichungen dürfen maximal 30 % der 7. ISA-Qualität betragen; die zulässige Rautiefe –  $R_{max}$  – darf maximal 40 % der 7. ISA-Qualität beanspruchen.



#### 1. Généralités

Ces dernières années, on a beaucoup parlé de microtechnique, du fait qu'il est essentiel que les écoles polytechniques forment des ingénieurs dans ce domaine.

Die «Microtecnic» wird folgende Bestrebungen illustrieren:

- Die sichere Beherrschung des Mikron und dessen Bruchteile sowohl mit den herkömmlichen als auch mit den immer mehr perfektionierten Verfahren der Opto-Elektronik, der Lasertechnik und der Holographie.
- Verbesserung des Bedienungskomforts und Vereinfachung der Handhabung von Standardgeräten und Meßmaschinen für den universellen Einsatz. Schaffung von Baukastensystemen für viele Anwendungsgebiete: für den Meßraum wie für die Massenprüfung von Serienteilen.
- Aufzeigen der Verkettungsmöglichkeiten der Prüftechnik in Fabrikations- und Montageabläufen, mit entsprechenden Rückkopplungs- und Stellgliedern für die halb- oder vollautomatische Fabrikationssteuerung.

Diese Meß-, Steuer- und Fabrikationstechniken wird man auf der «Microtecnic 73» sowohl in ihren einzelnen Gliedern, Modulen oder Baukasteneinheiten als auch als komplette Systeme betrachten können.

Nicht nur an die Uhr als vielmehr auch an die *Meßmittel* im allgemeinen werden zwecks qualitativ besserer Gestaltung des industriellen Endproduktes immer höhere Genauigkeitsanforderungen gestellt. Auch in dieser Beziehung sind an der «Microtecnic 73» einige interessante Neuheiten zu sehen. So stellt z. B. die Firma Mettler Instrumente AG, Greifensee, die bekannte Firma auf dem Gebiete für Wägung im Mikro- und Ultramikrobereich, eine elektronische Mikrowaage aus, mit der Wägedaten bis auf 0,1 Mikrogramm gemessen werden können.

Es wird ferner ein sehr großes internationales Angebot an anderen hochwertigen neuen Meßgeräten und Meßmaschinen verschiedener Ausführungen und Größen mit Genauigkeitsbereichen, die noch vor einer Anzahl von Jahren als utopisch angesehen worden wären, zu sehen sein.

Veranstalterin der «Microtecnic 73» ist die Agifa, Fachmessen, Postfach 257, CH-8033 Zürich.

### La microtechnique, une nouvelle branche à l'EPFL\*

Par C. W. Burckhardt\*\*

L'Association suisse de microtechnique (ASMT) – créée en 1962 par des industriels dans le but principal de promouvoir l'enseignement de la microtechnique en Suisse et qui s'est fait connaître par l'organisation de plusieurs journées de microtechnique – a vu ses efforts couronnés de succès: un institut a été fondé en 1968 à Zurich et un autre en 1969 à Lausanne. Ces instituts de microtechnique ont pour mission de former des ingénieurs et de développer la recherche.

\* Reproduit du *Bulletin technique de la Suisse romande* 98 (1972) No 3, p. 37–40, avec l'aimable autorisation de l'auteur et de l'éditeur  
 \*\* C. W. Burckhardt, Dr phys. S.I.A., professeur à l'Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, 20, avenue du Château, 1020 Renens

### Définition

Il s'avère assez difficile de donner une définition claire et exhaustive de la microtechnique. Dans d'autres langues, la terminologie montre quelques particularités. La microtechnique connaît trois traductions en allemand suivant la région: en Allemagne de l'Est, on parle de «Feingeräte-technik», en Allemagne de l'Ouest, de «Feinwerktechnik», et en Suisse alémanique, de «Feintechnik». Les Anglais n'ont pas de terme particulier.

D'une manière un peu simpliste, nous pouvons dire que la microtechnique est la technique relative aux produits répondant aux trois critères suivants:

- I. Mécanique de petite dimension (arbres  $\leq 1$  mm).
- II. Fabrication en grandes séries ( $\geq 10\,000$  pièces).
- III. En général, appareils de traitement de l'information.

Pour illustrer ce dernier point, nous pouvons relever une caractéristique commune aux appareils qui font partie de la microtechnique: ils établissent des relations, plus ou moins bien déterminées, entre des valeurs d'entrée et des valeurs de sortie. Ces valeurs d'entrée et de sortie sont des signaux porteurs d'information. En cherchant à caractériser ces signaux et le traitement qu'ils subissent dans les différents membres d'un système, on établit des diagrammes décrivant le flux de l'information et on étudie l'influence de différents facteurs sur la réalisation de certaines lois fonctionnelles.

Ces chaînes de flux d'information ont leur parallèle dans les chaînes de flux d'énergie rencontrées dans la technique des grandes machines, où l'on trouve couramment des chaînes de flux d'énergie telles que celle qui est présentée à la figure 1. Dans le domaine des machines textiles, des machines de transport ou en chimie, on trouve des schémas équivalents pour désigner les chaînes de matériaux.

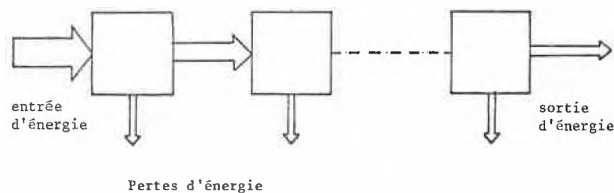


Fig. 1. Exemple d'une chaîne de flux d'énergie telle qu'elle est fréquemment utilisée dans le domaine des machines thermiques, des machines hydrauliques et des machines électriques. L'ingénieur cherche à conserver l'énergie à travers toute la chaîne

En microtechnique, on s'occupe plus particulièrement des chaînes de flux d'information (fig. 2). Un exemple typique d'une telle chaîne est donné par le phonographe, où l'information entre sous forme mécanique (disque). Cette information est d'abord transformée en information électrique; elle est amplifiée et traduite en information mécanique et finalement, elle quitte l'appareil sous forme d'ondes acoustiques.

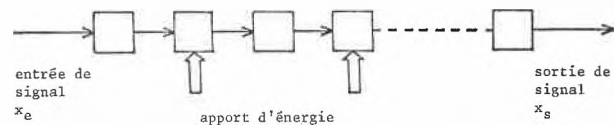


Fig. 2. Exemple d'une chaîne de flux d'information où des amplificateurs A et des transducteurs T se suivent. Ici, l'ingénieur cherche à conserver l'information à travers toute la chaîne

Cet exemple montre l'étroite liaison qui existe entre le domaine du courant faible et celui de la microtechnique. La relation peut aussi s'exprimer par un tableau:

	Mécanique	Electricité
Chaînes de flux d'énergie	Machines thermiques Machines hydrauliques	Courant fort
Chaînes de flux d'information	Microtechnique	Courant faible

On a parfois distingué, dans le domaine de l'électricité, les directions courant fort et courant faible, ce qui a séparé les ingénieurs qui se préoccupent de l'énergie électrique de ceux qui s'occupent de signaux électriques; la même séparation se fait sous nos yeux en mécanique. Les liens entre la microtechnique et le courant faible sont particulièrement étroits et dans d'autres universités, l'enseignement de ces deux domaines se fait dans un seul département.

### Les domaines de la microtechnique

Ces domaines sont très divers, comme le montre la liste ci-dessous:

- Machines de bureau: machines à écrire, calculatrices, tabulatrices, caisses enregistreuses, machines à multicopier, machines à affranchir, machines pour le traitement d'information, perforatrices, imprimantes, etc.;
- montres et horloges, pendulettes (mécaniques et électromécaniques), etc.;
- appareils de mesure, de régulation et de contrôle: relais, interrupteurs, capteurs de position, capteurs de vibration, etc.;
- appareils pour les télécommunications: radio, télévision, téléphone, télex;
- appareils acoustiques: gramophone, magnétophone, haut-parleur, microphone;
- appareils optiques;
- appareils médicaux;
- jouets techniques de toutes sortes;
- petites machines diverses, petits moteurs, appareils ménagers, machines à coudre, machines de vente automatiques, changeurs de monnaie, etc.

Cette liste pourrait être plus longue. On constate que si tous les produits mentionnés correspondent bien aux critères I et II cités plus haut, tous ne satisfont pas au critère III. La liste montre, cependant, qu'une certaine parenté existe – sur les plans de la technologie et des techniques de fabrication – entre des domaines apparemment éloignés les uns des autres. Voici, en effet, quelques questions typiques qui peuvent se poser à l'ingénieur s'occupant du développement de l'un ou de l'autre de ces produits:

- Comment faire un *palier* simple qui fonctionne des années sans lubrification?
- Comment faire un *boîtier* d'une forme compliquée qui soit étanche à la poussière?
- Comment choisir un *moteur* d'entraînement opérant sur une pile et consommant peu d'énergie?

Constatons en passant que 15 à 25 % des produits exportés par la Suisse relèvent de la microtechnique! D'autres pays, en particulier le Japon, sont très avancés dans le domaine de la microtechnique et nous font une concurrence toujours plus grande.

**2. Formation des ingénieurs**

*Justification*

Nous pouvons nous demander pourquoi la microtechnique, dont les produits existent depuis longtemps, doit intéresser soudain l'ingénieur universitaire.

Au début de notre siècle, l'ingénieur s'occupait essentiellement de grandes machines nécessitant des méthodes élaborées de dimensionnement et de prédétermination des caractéristiques; ceci est essentiellement dû au caractère de prototype que possèdent presque toutes les machines importantes. En revanche, les machines de faible puissance et, en particulier, les appareils de traitement de l'information étaient conçus plutôt de façon empirique. Leur taille réduite permettait une construction par retouches successives à partir d'un prototype de base. Ce travail de développement était du domaine du mécanicien spécialisé, du technicien ou même du bricoleur. Aujourd'hui, cette façon de faire n'est plus admissible du fait des très grandes séries de fabrication que connaissent certaines de ces machines de faible puissance et qui n'ont fait leur apparition que dans la deuxième moitié de notre siècle. Les investissements dans les fabrications de série sont si importants qu'il s'avère indispensable de chercher une optimisation du produit à fabriquer tout en tenant compte des méthodes de fabrication.

En outre, l'approximation par retouches successives est un procédé très lent. Au moment où le produit est enfin mûri, il risque d'être dépassé par une nouvelle technologie. C'est encore une raison d'éviter ce procédé primitif d'optimisation.

L'ingénieur en microtechnique doit recourir à des méthodes élaborées de dimensionnement visant à l'optimisation de la performance tout en réduisant le prix de fabrication au minimum. Les méthodes de dimensionnement sont cependant différentes de celles qui sont utilisées par l'ingénieur des grandes machines.

*L'enseignement de la microtechnique à l'EPFL*

Comme on le constate, l'aspect essentiel de la microtechnique est sa parenté avec l'électronique. Il faut créer le dialogue entre les ingénieurs spécialisés en microtechnique et les électroniciens.

Pour leur formation, les étudiants-ingénieurs doivent suivre des cours spécialisés de microtechnique dans le cadre du 2<sup>e</sup> cycle des études et faire des travaux pratiques leur permettant de se familiariser avec les problèmes et les produits de cette discipline. Ces cours doivent être considérés comme le complément de l'enseignement existant; ils comprennent, entre autres, les chapitres suivants:

- Opérations arithmétiques et logiques à l'aide de moyens mécaniques (fig. 3).
- Introduction à la théorie de l'information.
- Loi de la réduction des dimensions.
- On montre, par exemple, que la fréquence des oscillations d'un système avec masse et matières élastiques est inversement proportionnelle aux dimensions linéaires du système.
- Aspects technologiques particuliers de la microtechnique: liaison d'organes par collage et par sertissage, pièces en matière plastique, pièces fabriquées par découpage fin, par photogravure, etc.

Les cours sont complétés par l'analyse de quelques exemples de produits typiques de la microtechnique tels que:

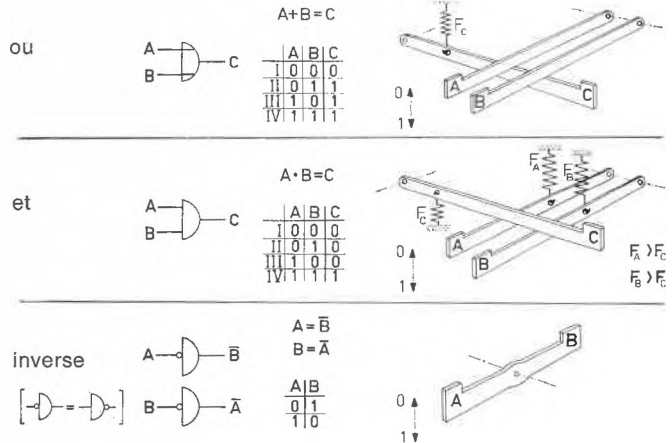


Fig. 3. Quelques exemples de réalisations de fonctions logiques à l'aide de moyens mécaniques simples

- une machine à écrire,
- un micromoteur à courant continu,
- une montre à diapason,
- un compteur d'électricité.

La difficulté principale de cet enseignement est due à un certain manque d'unité entre les différents aspects de la microtechnique; l'enseignement court le danger de se perdre dans la présentation d'un grand nombre de détails ayant peu de lien logique entre eux. L'essentiel pour l'ingénieur en microtechnique est d'avoir de bonnes bases physiques (mécanique, optique, électromécanique et électronique), domaines qui sont enseignés en grande partie pendant le premier cycle des études à l'Ecole polytechnique fédérale et approfondis pendant le deuxième cycle, et qu'il garde une facilité d'adaptation dans un grand nombre de domaines proches de la mécanique.

**3. La recherche en microtechnique à l'EPFL**

La microtechnique est un domaine si vaste qu'il est nécessaire de restreindre l'activité de recherche à quelques points spécifiques. L'une des possibilités est de mettre l'accent sur certains aspects technologiques de la microtechnique. Ainsi, l'Institut de microtechnique de l'EPF-Zurich effectue des recherches dans le domaine des paliers secs et des phénomènes de frottement entre solides. Dans notre laboratoire de Lausanne, nous avons choisi une autre voie qui consiste à étudier des systèmes importants pour la microtechnique, plus particulièrement dans les trois domaines suivants qui font l'objet de travaux de doctorat:

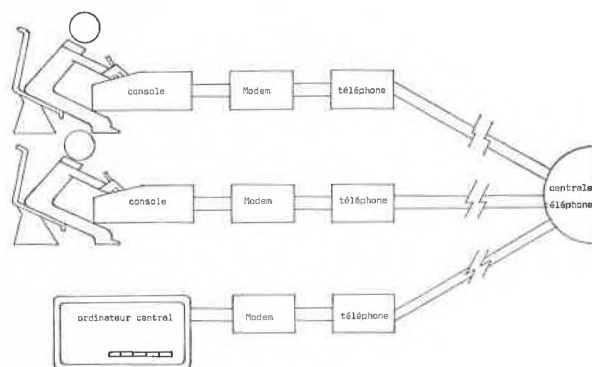


Fig. 4. Schéma d'un système de transmission de dessins à distance

– *Transmission de dessins à distance*: problèmes du codage de dessins (dessins techniques ou dessins manuels), conception d'une console permettant l'émission et la réception de dessins. La figure 4 montre schématiquement le système de transmission tel qu'il est à l'étude. Une personne A possédant une console peut appeler par téléphone une personne B possédant une console du même type; quand la liaison est établie, elle peut lui transmettre un dessin exécuté sur la console. La personne B peut répondre de son côté avec un dessin fait sur sa propre console. La console permet donc d'émettre et de recevoir des dessins faits à la main, mais la personne A peut appeler également l'ordinateur central et communiquer par voie graphique avec celui-ci, par exemple dans le but de suivre un enseignement programmé qui nécessite la communication graphique réciproque tel qu'un cours de géométrie, d'organes de machines, d'anatomie, etc. Le système à l'étude est un exemple typique d'une chaîne de transmission d'information telle qu'elle est décrite dans le premier chapitre. La recherche concernant ce système comporte des problèmes dans une multitude de domaines, en particulier les télécommunications, l'informatique, l'électronique, la mécanique (microtechnique dans un sens plus étroit) et la physiologie. Les problèmes physiologiques se posent

parce qu'à l'entrée et à la sortie de la chaîne se trouve un homme qui sert d'émetteur et de récepteur d'information. Cette particularité justifie le fait qu'à l'Institut de microtechnique de Lausanne, on aborde aussi les problèmes liés à la physiologie de l'œil et aux propriétés biomécaniques de la main qui écrit ou dessine.

- *Horlogerie non conventionnelle*: étude des résonateurs mécaniques, des moyens de les maintenir en oscillations et d'en extraire l'information.
- *L'électro-aimant travaillant au collage*: détermination des limites physiques de l'utilisation de ces aimants dans des commandes. Certaines applications de ces aimants telles que l'imprimante miniaturisée, le convertisseur pas-à-pas, etc.

Outre cette activité principale, l'Institut étudie de petits problèmes dans le cadre des travaux de semestre et de diplôme des étudiants. Il s'efforce de répondre à certaines questions posées par l'industrie comme, par exemple, le développement d'une nouvelle méthode pour la mesure de l'usure d'une meule sur une planeuse rectifieuse.

De plus, l'Institut de Microtechnique travaille en collaboration avec quelques autres Instituts de l'Ecole polytechnique fédérale, en particulier avec l'Institut de réglage automatique et l'Institut d'électrotechnique.

## Die «Feintechnische Tagung 1972» in Lausanne

Vor zwei Jahren, am 29./30. September 1970, veranstaltete das neugeschaffene «Institut de Microtechnique» an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Lausanne zusammen mit der Schweizerischen Gesellschaft für Feintechnik (SGFT) eine erste Feintechnische Tagung (Journées de Microtechnique). Angesichts des großen Erfolgs entschlossen sich die Organisatoren, diese Tagung in zweijährigem Rhythmus weiterzuführen. So fanden am 5. und 6. Oktober die «Journées de Microtechnique 1972» statt. Sie standen unter dem Thema «Materialgerechtes Konstruieren»; es kamen jedoch auch Probleme des «Fertigungsgerechten Konstruierens» und der «Konstruktionsgerechten Materialien» zur Sprache. In der Feintechnik erweist sich die Materialauswahl als besonders schwierig, da Material – Konstruktion – Fertigung eine Einheit bilden, die geschlossen betrachtet werden muß. Dem Konstrukteur stehen nicht nur die klassischen Metalle des Maschinenbaues zur Verfügung, sondern auch Edelmetalle, synthetische und Verbundwerkstoffe sowie viele andere nichtmetallische Materialien. Auch die Fertigung folgt nicht mehr dem klassischen Weg, da sich, bedingt durch die kleinen Abmessungen, neue Verbindungs- und Montagemöglichkeiten ergeben. Um eine optimale Lösung eines speziellen Problems zu ermöglichen, muß sich der Ingenieur über alle neuen Entwicklungen informieren. Diesem Zweck der Information und der Weiterbildung dienen diese Tagungen der Feintechnik. Etwa 400 Interessenten aus der Schweiz, Deutschland und Frankreich folgten dieses Jahr der Einladung. Theorie und Praxis wurden gleichberechtigt behandelt; jeder Teilnehmer konnte so von den angebotenen Vorträgen profitieren.

Es kamen die Vertreter dreier Richtungen zu Wort: aus dem Hochschulbereich der Forschung, aus dem Bereich der Entwicklung neuer Werkstoffe und aus der Anwendung in Industrie und Fertigung. Nach der Eröffnung durch den Präsidenten der SGFT, Dr. J. Bauer, sprach Prof. Dr. Burckhardt (ETH Lausanne) über «die Anwendung der Ähnlich-

keitsgesetze in der Feintechnik». Diese Gesetze können dem Konstrukteur eine große Hilfe sein beim Verkleinern bereits vorhandener Modelle und der Bestimmung von ihren speziellen Eigenschaften.

Prof. Dr. Steinemann (Universität Lausanne) beschäftigte sich mit den «Beziehungen zwischen Festigkeit und Steifigkeit der Materialien». Sie sind gegeben durch die spezifischen Eigenschaften Härte, Zugfestigkeit und Elastizitätsmodul. Prof. Dr. Meßner (ETH Zürich) sprach über «Materialien und Fabrikationsprozeß», und Professor Fornallaz (ETH Zürich) gab ein «Beispiel systematischer Konstruktion».

Die Entwicklung neuer Werkstoffe behandelten die Herren Dipl. Ing. de Boer (Texas Instruments, Genève) mit seinem Vortrag «Mehrlagige Metalle – ein neues Konzept», Dipl. Ing. Müller (Sulzer AG, Winterthur) «Der Entwicklungsstand der Faserwerkstoffe», Dr. Eichenberger (Weidmann AG, Rapperswil) «Neue Entwicklungen in der Kunststofftechnik» sowie Ing. Simon-Vermot (FAR, Le Locle) «Anpassung und Neuschöpfung von Materialien für die Feintechnik».

Auch von der Anwendung neuer Materialien und Methoden in der industriellen Fertigung wurde Interessantes berichtet. «Theorie und Praxis der Konstruktion mit synthetischen Materialien»: dieses wichtige Gebiet behandelte Herr Ing. Gabler (Precisa AG, Zürich). Noch spezieller waren die Vorträge der Herren Ing. Schneider (Tissot S.A., Le Locle) «Die Verwendung von Kunststoffen in der Uhrenkonstruktion», Dipl. Ing. Hauri (Landis & Gyr AG, Zug) über «Kunststoffe in den Tarifzählwerken von Elektrizitätszählern» und Dipl. Ing. Tyrode (Ebauches S.A., Neuchâtel) «Der Gebrauch von Magneten in den Wandlern der Uhrenwerke». Anhand dieser Referate konnte man sehen, wie stark die neuen Materialien schon in den kommerziellen Produkten der Feintechnik integriert sind. Fabrikationsbezogen waren die Referate von Dr. Ravussin (Alcyon S.A., Renens) «Die Bearbeitung mit Hilfe von Laser» und Dipl.

Ing. Zoller (Ciba-Geigy AG, Basel) «Die Verwendung von Klebstoffen in der Feintechnik». Einen ganzen anderen, aber nicht weniger interessanten Aspekt brachte Herr Ing. Straumann (Waldenburg) mit seinem Vortrag «Metalle in der Biotechnik».

Im Verlaufe der Tagung kristallisierten sich einige Schwerpunkte heraus. So wurde einmal mehr deutlich, daß ingenieurmäßig-wissenschaftliche Methoden einen immer größeren Einfluß bei der Konstruktion in der Feintechnik ausüben; der Konstrukteur ist nicht mehr nur auf seine Erfahrung und seine Intuition angewiesen. Damit sinkt der Zeitaufwand bis zur Serienreife, neue und unkonventionelle

Lösungen können leichter gefunden werden. Zum anderen finden immer mehr neue Materialien Eingang, vor allem die synthetischen Werkstoffe. Daraus resultieren dann neue Fertigungsmethoden. Und selbst für den relativ geringen Materialbedarf werden neue Werkstoffe mit speziellen Eigenschaften für die Feintechnik entwickelt.

Die «Journées de Microtechnique 1972» schlossen mit einer Diskussion am runden Tisch. Es herrschte Einigkeit darüber, daß diese Tagung weiterhin ihren festen Platz in der schweizerischen Feintechnik behalten soll.

Institut de Microtechnique de l'EPFL  
Dipl. Ing. Jörg B. Heimann

## Neues Atomabsorptions-Spektralphotometer

Analytische Genauigkeit und Nachweisgrenzen durch Verwendung einer Zweistrahl-optik und einer inerten Nebelkammer werden um 50 % verbessert. Digitalanzeige oder automatische Analyse und Druckausgabe sind eingebaut. Hauptanwendungen: Umweltschutz, Analyse von Erzen und Legierungen sowie quantitative Analyse von Metallen in klinischen Proben, Nahrungsmitteln, Baustoffen, Chemikalien, Ölen, Kunststoffen, Boden- und Wasserproben.

Eine englische Firma hat zwei neue Atomabsorptions-Spektralphotometer mit einer gegenüber bisherigen Geräten um 50 % verbesserten Leistung angekündigt.

Die Geräte, mit der Bezeichnung SP 1900 und SP 1950, bestimmen quantitativ mehr als 60 metallische Elemente in praktisch jeder Probenart. Die Nachweisgrenzen reichen herab bis zu  $0,0001 \mu\text{g/ml}$  (1 Teil pro  $10^{10}$ ) für Magnesium, und die hohen Empfindlichkeiten für Elemente wie Blei, Quecksilber, Cadmium und Zink machen die Geräte zu wertvollen Hilfsmitteln bei Schadstoffuntersuchungen. Die Anwendungen umfassen die Überwachung von Flußwasser, die Untersuchung von Blut- und Urinproben, atmosphärischem Staub sowie von Pflanzen- und Fischgeweben. Erwähnt sei außerdem die Bestimmung der Nickel- und Cadmiumgehalte von Öl, das widerrechtlich auf hoher See abgelassen wurde, wodurch die Provenienz des Öls und damit der zuwiderhandelnde Tanker festgestellt werden können.

Bei stärkeren Konzentrationen liefern die Geräte erstmalig eine Genauigkeit der Analyse, die mit den herkömmlichen gravimetrischen und volumetrischen Verfahren vergleichbar ist. Das erweitert den Einsatz der Absorptionsspektralphotometrie auf Anwendungen wie die Bestimmung der Hauptbestandteile von Legierungen, Erzen und galvanischen Bädern, wobei der Zeit- und Kostenaufwand erheblich gesenkt wird.

In Verbindung mit speziell konstruierten Probenwechsellern und Druckwerken können die Geräte bis zu 300 Routineanalysen in der Stunde durchführen.

### Hochenergie-Optik

Zu den wichtigsten technischen Einrichtungen der Geräte gehören ein neues Probenmisch- und Brennersystem: zum letzteren gehören eine Inert-Nebelkammer und eingebaute Gasflußregelgeräte sowie ein neues, auf dem Zweistrahlprinzip beruhendes Hochenergie-Optiksystem. Der Strahlwechsel erfolgt zehnmal pro Sekunde, dabei nutzt der Strahlzerhacker die ganze Energie der Lichtquelle, während der Strahl im Verhältnis 3:1 zwischen dem Proben- und Bezugsstrahl aufgespalten wird. Impuls-Stromversorgungen für die Lampe stellen einen weiteren Energievorteil dar.

Andere optische Einrichtungen umfassen einen Beugungsgitter-Monochromator von hohem Auflösungsvermögen, der selbst aus komplizierten Spektren eine einzel-

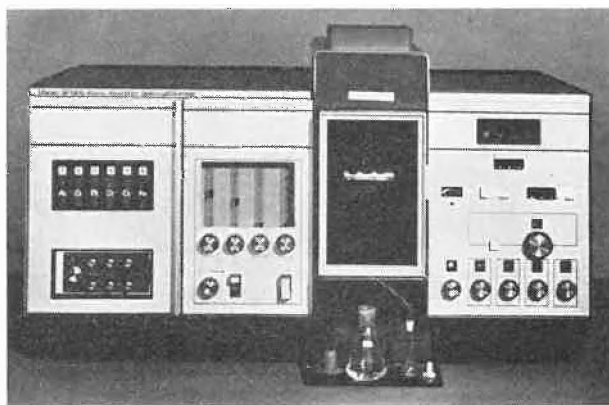


Abb. 1

ne Spektrallinie isolieren kann, sowie einen Photovervielfacher-Detektor, der über den ganzen Wellenlängenbereich der Geräte von 190 . . . 852 nm anspricht.

Die Hohlkathoden-Lichtquellen sind schnell auszuwechseln. Das Gerät SP 1900 ist mit einem drehbaren Lampenrevolver ausgerüstet, mit dem bis zu sechs oft gebrauchte Lampen, jede mit eigener Stromversorgung und Stromregelung, zum jederzeitigen Gebrauch vorfokussiert und vorgewärmt werden können. Das Gerät SP 1950 ist in allem identisch, doch hat es nur eine Einzellampe mit Stromversorgung und ist infolgedessen preisgünstiger.

### Digitalanzeige

Die Meßwertanzeige kann linear in Energieeinheiten, Absorptionseinheiten oder in jeder anderen gewünschten Konzentrationseinheit erfolgen. Mit zwei einfachen Bedienungseinrichtungen wird die Konzentrationsanzeige eingestellt: die eine dient zur Einstellung der linearen Beziehung zwischen Absorption und Konzentration, die andere liefert die Kurvenkorrektur für die Nichtlinearität.

Andere Standardeinrichtungen sind der automatische Nullabgleich, die automatische Verstärkungsregelung, eine Skalenerweiterung zwischen X 0,1 und X 20 und eine Integrationszeitselektion. Für höchste Genauigkeit werden die Messungen über eine Periode von 20 s integriert (200 Ab-

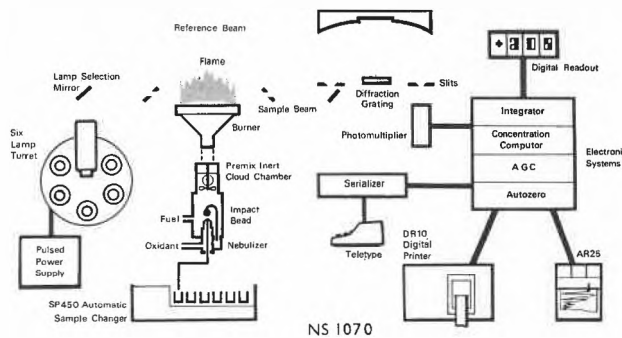


Abb. 2

sorptionsmessungen); wo es aber mehr auf die Geschwindigkeit ankommt oder bei kleinem Probenvolumen können Perioden von 4 s, 1 s oder 0,2 s gewählt werden. Die Probe wird mit etwa 4 ml/min vom Gerät aufgenommen.

Eine vierstellige Digitalanzeige ist eingebaut. Außerdem ist eine Buchse für 0...10 mV zum Anschluß eines Kurvenschreibers und eine Buchse für binär codierte Dezimaldaten zum Abschluß eines Digitaldruckers oder eines Parallel-Serie-Umsetzers vorhanden. Für schnelle Routineanalysen ist ein vollständiges, automatisch arbeitendes System lieferbar, das aus dem automatischen Probenwechs-

ler SP 450, den Spektralphotometern SP 1900 oder SP 1950 und dem Zehnkanaledrucker DR 10 mit der Anschlußschaltungslogik besteht. Als Alternative kann ein Datenerfassungsgerät eine ausführlichere Tabelle auf einem Fernschreiber liefern oder einen Lochstreifen stanzen, der später zur weiteren Datenverarbeitung in einen unabhängigen Computer eingegeben werden kann.

#### Einstellbare Durchflußmengen

Die Geräte können mit Luft/Acetylen-, Stickoxid/Acetylen- und Luft/Wasserstoff/Argon-Flammen arbeiten, wozu die Brenner schnell ausgewechselt werden können. Die Durchflußmengen werden für eine bestimmte Flamme eingestellt, und die Flamme wird dann durch einen Hauptschalter und die Fernzündtaste geregelt. Zusammen können bis zu fünf Gasanschlüsse am Gerät verbleiben, wobei ein Spezialventil für einen sicheren Wechsel zwischen Luft und Stickoxid sorgt. Ein Fenster aus Sicherheitsglas gestattet die Beobachtung der Flamme, wobei UV-Strahlung ausgefiltert wird.

Der Umbau der Geräte zur Flammenemissions-Spektralphotometrie – ein für bestimmte Elemente, wie Bor, Rubidium und Cäsium empfindlicheres Verfahren – dauert nur wenige Sekunden. Ein Motorantrieb für den Monochromator gestattet eine Abtastung des vollständigen Emissionsspektrums.

Pye Unicam Ltd., Cambridge CB1 2PX  
(England)



## Präzision und Richtigkeit in der quantitativen Gas-Chromatographie-Analyse

Ergebnisse aus dem GC-Seminar für Fortgeschrittene bei der «Analytika 1972»

Von B. Kolb \*

Parallel zur Tagung «Biochemische Analytik 72» in München wurden analysentechnische Seminare durchgeführt, u. a. ein Seminar «Gaschromatographie für Fortgeschrittene» unter der Leitung von Dr. R. Kaiser. – Sämtliche Arbeitsgruppen, denen von verschiedenen Geräteherstellern Meßplätze zur Verfügung gestellt wurden, mußten die gleichen Proben quantitativ analysieren. Die gewonnenen Ergebnisse sollten dann als Grundlage für eine Diskussion über Richtigkeit und Präzision in der quantitativen GC-Analyse sowie über den Einfluß und Erkennung der verschiedenen Fehlermöglichkeiten dienen. Im folgenden sind die Ergebnisse aufgeführt, die mit dem Meßplatz von Perkin-Elmer erhalten worden waren.

### 1. Aufgabenstellung

Es soll festgestellt werden, ob man mit gas-chromatographischen Methoden in der Lage ist, den Unterschied zweier Produkte *quantitativ* festzustellen, die sich in der qualitativen Zusammensetzung *nicht* unterscheiden, die sich aber in der quantitativen Zusammensetzung auch *nicht stark* unterscheiden! Das heißt: «Es soll gezeigt werden, wie gut GC für scharfe Urteile in der Analytik geeignet»: \*\*

Für diese Aufgabe lagen die beiden Proben A und B vor, die nur geringe Konzentrationsunterschiede aufwiesen. Zweck der Aufgabe war es nun, diese Unterschiede zu bestimmen und dann mit Hilfe der statistischen Mathematik zu entscheiden, inwieweit sie als gesichert zu betrachten sind.

Die beiden Proben bestanden aus acht Hauptkomponenten, deren vollständige Trennung in vernünftiger Zeit schon nicht einfach war. Darüber hinaus wurde dieses Stoffgemisch auch für die quantitative GC-Analyse als «ganz ausgesprochen schwierig»\*\* bezeichnet, weil es

«gegen Fehler bei der Probenaufbewahrung, -manipulation, -nahme und Dosierung reagiert und weil es praktisch auf alle möglichen Fehler eines GC-Systems empfindlich reagiert. Das Gemisch erwies sich in der Praxis als gerade gut für die Geräte-, Säulen- und Bearbeiterprüfung.»\*\*

Bei dieser Aufgabenstellung kam es daher ganz extrem auf die Probennahme, Probengabe und den Auswerteaufwand an sowie auf die Unabdingbarkeit, mathematische Entscheidungsmethoden zu verwenden.

### 2. Meßplatz

Die hier gezeigten Ergebnisse wurden mit folgendem Meßplatz erhalten:

Gas-Chromatograph 900 mit Hitzdrahtdetektor  
Automatische Probenaufgabe mit Autosampler AS-41  
Auswertung mit Perkin-Elmer GC-Datensystem PEP-1 (8K-Version)

Dieser Meßplatz wurde unter Berücksichtigung folgender Gesichtspunkte zusammengestellt: Die größte Fehlermöglichkeit lag in der Zusammensetzung der Proben aus sehr

\* Dr. Bruno Kolb, Leiter des Anwendungslaboratoriums für Gas-Chromatographie, Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co. GmbH, D-777 Überlingen.

\*\* Zitat aus der Seminaranleitung.

leichtflüchtigen Stoffen neben sehr lösungsaktiven Stoffen. Es mußte daher unbedingt vermieden werden, daß sich zwischen den einzelnen Wiederholanalysen durch Verdampfungsverluste die Probenzusammensetzung veränderte. Aus diesem Grunde wurde die automatische Dosierung mit dem Autosampler AS-41 gewählt. Nachdem die im Seminar ausgegebenen Ampullen mit den Proben geöffnet waren, wurden zusätzlich zu den 4 Eichproben von jeder Probe je 4 Kapseln gefüllt und sofort verschlossen. Von da ab war jede Probenfraktionierung durch Verdampfungsverluste ausgeschlossen. Außerdem wurde durch die Technik der Kapseldosierung auch eine Fraktionierung der Probe, wie sie bei der Spritzeninjektion im heißen Einspritzblock leicht eintreten kann, von vornherein vermieden.

Die Durchführung der umfangreichen Messungen und Berechnungen im Rahmen des Seminarzeitplans war nur möglich unter Einsatz von Rechnern, wie z. B. des Perkin-Elmer GC-Datensystems PEP-1. Die statistischen Tests wurden mit einer Olivetti Programma mit vorhandenen Programmen durchgeführt.

### 3. Arbeitsverfahren

Zur Prüfung auf Richtigkeit der Analyse muß das Analyseergebnis in Form von Massen-% vorliegen, da nur so ein Vergleich mit den tatsächlichen Einwaagen der Komponenten erfolgen kann. Wird das Analyseergebnis lediglich in Flächen-% angegeben, ist nur eine Prüfung auf Präzision möglich. Es mußte daher eine Eichung, d. h. eine Bestimmung der individuellen Response-Faktoren (RF-Werte), erfolgen. Als Eichmischung wurde die Probe B verwendet, deren genaue Zusammensetzung bekannt war. Mit den damit gewonnenen RF-Werten wurden anschließend die weiteren Analysen durchgeführt.

#### 3.1. Eichung mit Probe B

Von der Eichprobe B wurden 4 Wiederholanalysen durchgeführt und die Rohdaten (Brutto-Retentionszeit, Flächen, Flächen-%) dieser Analysen zunächst im Kernspeicher des Rechners gespeichert. Durch Eingabe der bekannten Massen-% von Probe B wurden dann vom Rechner nicht nur

```
P33:
RUN
INST 1 , METHOD 33 , FILE 20 3:
STD CONC .0000:
TIMES 22.00, .00, 327.67, 327.67, 327.67, 327.67,
THRESHOLDS 64, 30, ,
UNK/AIR 1.0000, .01,
TOL .000, .010, 5.0,
REF PK 1.000, 4.50, 8.00,
STD NAME BENZOL:
RRT RF C NAME
.095, .9041, 7.0900, HEXAN:
.188, .9125, 7.8988, HEPTAN:
.376, .9342, 14.3168, OCTAN:
.721, .9498, 6.6108, MEK:
.816, .8356, 16.6768, AETHANOL:
1.000, 1.0000, 32.3920, BENZOL:
3.594, 1.0259, 3.9550, NITROMETHAN:
4.315, 1.0431, 11.0580, PYRIDIN:
```

Abb. 1. Protokoll der Methode 33

RRT ist die relative Retention aus den Netto-retentionszeiten  
RF ist der jeweilige Respons Factor als Mittelwert aus 4 Wiederholmessungen  
C ist die jeweilige Konzentration in Massen-% als Sollwert (Einwaage)

die RF-Werte berechnet, sondern darüber hinaus aus den 4 zusammengehörigen Werten jeweils die Mittelwerte gebildet und sofort in die Auswertemethode (Methode 33) übernommen.

Abb. 1 zeigt das Protokoll der Methode 33.

#### 3.2. Analyse der Proben A und B

Von den beiden Proben A und B wurden ebenfalls 4 Wiederholmessungen durchgeführt und mit der Methode 33 analysiert. Abb. 2 zeigt die 4 Analysenprotokolle der Wiederholanalysen von Probe B.

```
RUN PROBE B
INST 1 , METHOD 33 , FILE 8 3:
TIME AREA FRT RF C NAME
1.29 .8620 .092, .9041, 7.1012, HEXAN:
1.68 .9498 .188, .9125, 7.8976, HEPTAN:
2.16 .0033 .305, 1.0000, .0304, I
2.45 1.6803 .376, .9342, 14.3032, OCTAN:
3.86 .7626 .721, .9498, 6.5996, MEK:
4.25 2.1892 .816, .8356, 16.6684, AETHANOL:
5.00 3.5536 1.000, 1.0000, 32.3808, BENZOL:
15.61 .4224 3.594, 1.0259, 3.9486, NITROMETHAN:
18.57 1.1644 4.317, 1.0431, 11.0680, PYRIDIN:
:

RUN PROBE B
INST 1 , METHOD 33 , FILE 9 3:
TIME AREA RRT RF C NAME
1.29 .8202 .095, .9041, 7.0568, HEXAN:
1.67 .9094 .187, .9125, 7.8976, HEPTAN:
2.16 .0035 .307, 1.0000, .0338, I
2.44 1.6124 .375, .9342, 14.3352, OCTAN:
3.86 .7313 .721, .9498, 6.6104, MEK:
4.25 2.0967 .817, .8356, 16.6732, AETHANOL:
5.00 3.4011 1.000, 1.0000, 32.3664, BENZOL:
15.62 .4033 3.590, 1.0259, 3.9382, NITROMETHAN:
18.57 1.1169 4.309, 1.0431, 11.0872, PYRIDIN:
:

RUN PROBE B
INST 1 , METHOD 33 , FILE 11 3:
TIME AREA RRT RF C NAME
1.29 .8630 .094, .9041, 7.0964, HEXAN:
1.67 .9510 .187, .9125, 7.8928, HEPTAN:
2.15 .0036 .304, 1.0000, .0326, I
2.45 1.6838 .377, .9342, 14.3072, OCTAN:
3.87 .7652 .722, .9498, 6.6100, MEK:
4.25 2.1939 .815, .8356, 16.6732, AETHANOL:
5.01 3.5632 1.000, 1.0000, 32.4064, BENZOL:
15.62 .4233 3.581, 1.0259, 3.9502, NITROMETHAN:
18.60 1.1626 4.306, 1.0431, 11.0300, PYRIDIN:
:

RUN PROBE B
INST 1 , METHOD 33 , FILE 12 3:
TIME AREA RRT RF C NAME
1.29 .8682 .095, .9041, 7.0956, HEXAN:
1.67 .9575 .187, .9125, 7.8976, HEPTAN:
2.15 .0036 .304, 1.0000, .0330, I
2.44 1.6937 .375, .9342, 14.3024, OCTAN:
3.86 .7703 .721, .9498, 6.6136, MEK:
4.25 2.2072 .817, .8356, 16.6712, AETHANOL:
5.00 3.5820 1.000, 1.0000, 32.3776, BENZOL:
15.60 .4289 3.585, 1.0259, 3.9774, NITROMETHAN:
18.56 1.1699 4.307, 1.0431, 11.0312, PYRIDIN:
:
```

Abb. 2. Analysenprotokolle von 4 Wiederholanalysen der Probe B

TIME ist die Bruttoretentionszeit  
AREA ist der Flächenwert  
RRT ist die relative Retention aus den Netto-retentionszeiten  
RF ist der Eichfaktor (Response Factor)  
C ist die Konzentration in Massen-%

#### 3.3. Beurteilung der Ergebnisse

Die Analyseergebnisse wurden mit verschiedenen statistischen Tests geprüft, um zu sicheren Aussagen zu kommen. Diese Tests wurden dem Band 774 der Hochschultaschenbücher entnommen (*Elementare Tests zur Beurteilung von Meßdaten*, R. Kaiser und G. Gottschalk, Bibliographisches Institut, Mannheim/Wien/Zürich).

## 4. Ergebnisse

### 4.1. Trennung

Bild 3 zeigt ein Chromatogramm der Probe B mit den Bedingungen.

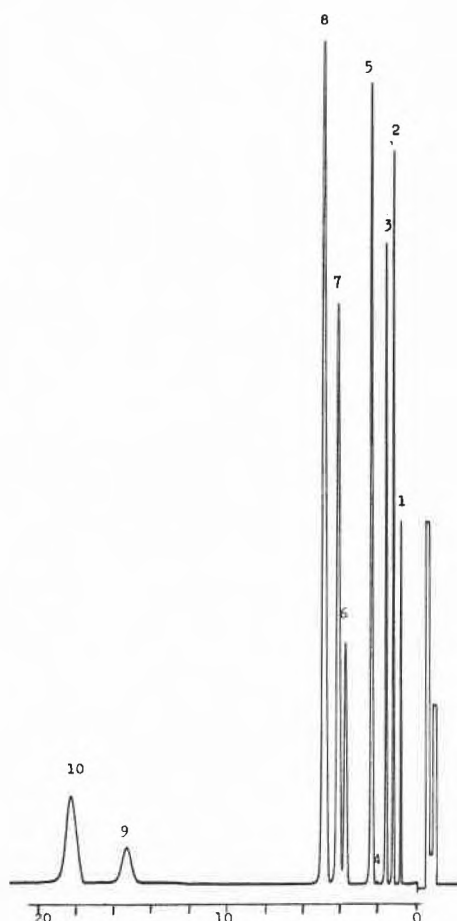


Abb. 3. Gas-chromatographische Trennung von Probe B

Gas-Chromatograph M 900; 12 ft  $\times$  3 mm gepackte Glassäule mit 15 % Polyäthylenglykol P 4000 auf Chromosorb W NAW, 80/100 mesh; 65 °C isotherm; Detektor Hitzdraht 175 mA,  $\times$  8; Dosierung 1  $\mu$ l mit AS-41. – Komponenten: 1 = Luft, 2 = *n*-Hexan, 3 = *n*-Heptan, 4 = ?, 5 = *n*-Octan, 6 = Methyläthylketon (MEK), 7 = Äthanol, 8 = Benzol, 9 = Nitromethan, 10 = Pyridin

### 4.2. Auswertung

Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Darin sind aufgeführt die Sollwerte aus der durch Einwaage bekannten Zusammensetzung in Massen-%, die durch die Analysen gefundenen Istwerte als Mittelwerte aus je 4 Wiederholmessungen mit den Standardabweichungen (relativ und absolut) sowie die für die Beurteilung erforderlichen Prüfgrößen.

### 4.3. Prüfung auf Richtigkeit

Die Prüfung auf Richtigkeit erfolgt durch Vergleich der Mittelwerte aus den Analysen mit den Sollwerten aus der Einwaage, beide in Massen-%. Dazu wird eine Prüfgröße TAU ermittelt und mit von  $f = n - 1$  abhängigen statistischen Tabellenwerten verglichen.

$$TAU = \frac{|\bar{x} - W|}{s} \cdot \sqrt{n}$$

$n$  = Zahl der Einzelmessungen  
 $s$  = Standardabweichung  
 $\bar{x}$  = Mittelwert  
 $W$  = Sollwert

Im vorliegenden Fall ist  $n$  jeweils gleich 4, daraus ergeben sich für  $f = 3$  folgende  $t$ -Werte aus der statistischen  $t$ -Tabelle, die mit der Prüfgröße TAU verglichen werden:

$$\begin{aligned} t(95\%) &= 3,18 \\ t(99\%) &= 5,84 \\ t(99,9\%) &= 12,92 \end{aligned}$$

Beantwortung der Frage: Stimmen Ist- und Sollwert überein? Ist die Analyse richtig?

$TAU < 3,18$	Kein Unterschied zwischen Ist- und Sollwert feststellbar. Die Analyse ist richtig.
$3,18 \leq TAU < 5,84$	Wahrscheinlicher Unterschied zwischen Ist- und Sollwert; die Analyse ist wahrscheinlich richtig.
$5,84 \leq TAU < 12,92$	Signifikanter Unterschied zwischen Ist- und Sollwert; die Analyse ist signifikant falsch.
$12,92 < TAU$	Hochsignifikanter Unterschied zwischen Ist- und Sollwert; die Analyse ist hochsignifikant falsch.

### Diskussion

In Tabelle 1 sind die für die Berechnung und Beurteilung erforderlichen Daten zusammengestellt. Durch Vergleich der Prüfgrößen TAU mit den angegebenen  $t$ -Werten ergibt sich, daß die Analysenergebnisse von Probe B als auch von Probe A richtig sind, mit Ausnahme von Äthanol in Probe B und von Methyläthylketon in Probe A, bei denen die Ergebnisse nur wahrscheinlich richtig sind. Dieser Befund läßt darauf schließen, daß bei den beiden Komponenten ein systematischer Fehler vorliegt. Eine Prüfung des Chromatogramms zeigt auch sofort, daß bei diesen Komponenten tatsächlich die chromatographische Auftrennung nicht vollständig ist und daß hier der systematische Fehler zu suchen ist, der die Richtigkeit in diesem Fall zwar unsicher, aber noch nicht signifikant falsch macht. Dieser Fehler resultiert aus der geringen Überlappung der beiden Peaks an der Basis; er ist zwar innerhalb einer jeden Meßreihe sehr gut reproduzierbar ( $s\% = \pm 0,01$  bzw.  $\pm 0,07$ ), beeinflusst aber die Mittelwerte und damit die Richtigkeit des Analysenergebnisses.

Eine Verbesserung der Auftrennung und damit eine Eliminierung dieses Fehlers wäre nur durch eine Verlängerung der Analysenzeit möglich gewesen, was im Rahmen der für die Seminarübungen zur Verfügung stehenden Zeit nicht zulässig war.

### 4.4. Prüfung der Präzision

Die gestellte Frage, ob die GC-Präzision ausreicht, die geringen Unterschiede zwischen den beiden Proben eindeutig zu bestimmen, läßt sich ebenfalls nur mit den Mitteln der statistischen Mathematik beantworten. Ein geeigneter Test dazu ist der Vergleich der Mittelwerte nach dem  $t$ -Test. Damit wird beurteilt, ob sich zwei Mittelwerte mit ihren Streubereichen tatsächlich unterscheiden oder ob sie gegebenenfalls zu einem gemeinsamen Gesamtmittelwert zusammengefaßt werden dürfen.

Tabelle 1

Komponente	Ergebnis				Beurteilung			
	Sollwert (Einwaage) Massen-%	Istwert (Analyse) Massen-% x, n = 4	Standard- abweichung		Richtigkeit		Präzision Unterschied Probe A / Probe B	
			± s (%)	± s	TAU	Urteil	TAU	Urteil
PROBE B								
HEXAN	7.090	7.087	± 0.29	0.0205	0.30	richtig		
HEPTAN	7.899	7.896	± 0.03	0.0022	3.00	richtig		
OCTAN	14.317	14.312	± 0.11	0.0155	0.67	richtig		
MEK	6.611	6.608	± 0.09	0.0060	2.66	richtig		
AETHANOL	16.677	16.672	± 0.01	0.0022	5.00	wahrschl. richtig		
BENZOL	32.392	32.383	± 0.05	0.0168	1.18	richtig		
NITROMETHAN	3.955	3.954	± 0.42	0.0167	0.12	richtig		
PYRIDIN	11.058	11.054	± 0.25	0.0282	0.28	richtig		
PROBE A								
HEXAN	7.201	7.212	± 0.45	0.0324	0.66	richtig	6.52	hochsignifikant
HEPTAN	8.023	8.026	± 0.13	0.0104	0.56	richtig	24.38	hochsignifikant
OCTAN	14.542	14.526	± 0.08	0.0120	2.66	richtig	21.83	hochsignifikant
MEK	6.106	6.095	± 0.07	0.0042	5.71	wahrschl. richtig	156.05	hochsignifikant
AETHANOL	16.611	16.601	± 0.05	0.0091	2.18	richtig	15.02	hochsignifikant
BENZOL	32.268	32.279	± 0.09	0.0287	0.76	richtig	6.23	hochsignifikant
NITROMETHAN	4.017	3.999	± 0.46	0.0186	1.92	richtig	3.66	wahrscheinlich
PYRIDIN	11.232	11.225	± 0.13	0.0149	0.92	richtig	10.72	hochsignifikant

Dazu muß wieder eine Prüfgröße TAU ermittelt werden:

$$TAU = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_d} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}$$

$$s_d = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) \cdot s_1^2 + (n_2 - 1) \cdot s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

$n_1$  bzw.  $n_2$ : Zahl der Messungen aus Meßreihe 1 bzw. 2  
 $s_1$  bzw.  $s_2$ : Standardabweichung (absolut) aus Meßreihe 1 bzw. 2  
 $\bar{x}_1$  bzw.  $\bar{x}_2$ : Mittelwert aus Meßreihe 1 bzw. 2

Die Prüfgröße TAU wird von  $f = (n_1 + n_2 - 2)$  abhängigen statistischen Tabellenwerten verglichen. Im vorliegenden Fall ist  $n$  jeweils gleich 4, daraus ergeben sich für  $f = 6$  folgende  $t$ -Werte aus der statistischen  $t$ -Tabelle, die mit der Prüfgröße TAU verglichen werden:

$$t(95\%) = 2,45$$

$$t(99\%) = 3,71$$

$$t(99,9\%) = 5,96$$

**Beantwortung der Frage:** Besteht ein Unterschied zwischen den beiden Mittelwerten von Probe A und B?

$TAU < 2,45$	Ein Unterschied ist nicht feststellbar.
$2,45 \leq TAU < 3,71$	Ein Unterschied ist wahrscheinlich.
$3,71 \leq TAU < 5,96$	Der Unterschied ist signifikant.
$5,96 < TAU$	Der Unterschied ist hochsignifikant.

#### Diskussion

In Tabelle 1 sind die für die Berechnung und Beurteilung erforderlichen Daten zusammengestellt. Durch Vergleich der Prüfgrößen TAU mit den angegebenen  $t$ -Werten ergibt sich, daß die geringen Konzentrationsunterschiede zwischen Probe A und B mit über 99,9 % statistischer Sicherheit, d. h. hochsignifikant, feststellbar waren – mit einer Ausnahme. Diese Ausnahme betrifft hier das Nitromethan, wo der vorhandene Konzentrationsunterschied von 0,062 % (absolut) nur wahrscheinlich gemacht werden konnte.

Die Ursache für dieses stark abweichende Ergebnis ist in dem größeren Streubereich für diese Komponente zu suchen (Standardabweichung, rel.:  $\pm 0,4\%$ ). Die Messung dieser Komponente erfolgte also wesentlich unschärfer als die der übrigen Komponenten. Dieser Befund läßt wieder auf den Einfluß eines Fehlers oder einer Störung schließen. Tatsächlich ist dies auch der Fall, und zwar ist hier ein extrem flacher und breiter Wasser-Peak (Hitzdrahtdetektor!) verantwortlich, dessen langes *tailing* dem Peak von Nitromethan unterlagert ist. Auf dem Chromatogramm ist dieser Wasser-Peak gerade noch als schwacher Nulllinienversatz (bei etwa 11 min) vor dem Nitromethan-Peak zu erkennen. Abhängig von der Streuung der dosierten Probenmenge macht sich diese Störung eben mehr oder weniger stark auf die Messung des Nitromethan-Peaks bemerkbar, und verringert dadurch die Präzision der Messung. Daß hier tatsächlich der Wasser-Peak die Messung beeinflusst, zeigt das Ergebnis einer FID-Analyse, wo unter sonst gleichen Bedingungen für Nitromethan eine relative Standardabweichung von  $\pm 0,08\%$  gefunden wurde, ein Wert, der gut mit den anderen Werten übereinstimmt.

Interessanterweise macht sich diese Störung nur in bezug auf die Präzision, d. h. auf die Schärfe der Messung, be-

merkbar, beeinflusst aber nicht den Mittelwert, d. h. die Richtigkeit der Analyse. Die Auswertung mit dem Rechner erfolgt trotzdem richtig, nur nicht mehr so genau.

Man beachte aber, daß Werte für eine relative Standardabweichung von  $\pm 0,4\%$  üblicherweise in der Praxis als sehr gut bezeichnet werden können, während im Rahmen dieser Messungen bereits nach dem Einfluß einer Störung gesucht werden muß, um die Abweichung von den übrigen, weit besseren Werten erklären zu können.

#### Zusammenfassung

Zwei Stoffgemische, die nur geringe Konzentrationsunterschiede der einzelnen Komponenten aufwiesen und die sowohl bezüglich der Auftrennung als auch der quantitativen Analyse ausgesprochen schwierig waren, wurden gas-chromatographisch quantitativ analysiert. Die Prüfung der Ergebnisse mit den Methoden der statistischen Mathematik zeigt, daß die Ergebnisse sowohl richtig als auch genau genug waren, um die geringen quantitativen Unterschiede

zu bestimmen. Einzelne abweichende Ergebnisse konnten auf den Einfluß eines systematischen Fehlers durch unvollständige Auftrennung bzw. auf eine Störung durch einen unterlagerten unreproduzierbaren Wasser-Peak zurückgeführt werden.

Ursache und Einfluß dieser Fehler konnte erst bei der Prüfung der Ergebnisse mit Hilfe der statistischen Mathematik erkannt werden.

Die Messungen wurden mit einem automatischen Meßplatz einschließlich automatischer Probeaufgabe und Auswertung mit einem Prozeßrechner durchgeführt. Auch die umfangreichen statistischen Tests wurden mit einem Rechner mit vorhandenen Programmen durchgeführt. Dieser immerhin beachtliche Aufwand, der hier getrieben wurde, zeigt aber, daß einerseits Präzisionsmessungen und andererseits die Nutzbarmachung derartiger Messungen für schnelle Entscheidungsfindungen auf der Basis von Analyseergebnissen nur mit einem derartigen Aufwand möglich sind, zumindest innerhalb eines im heutigen Routine-labor vertretbaren Zeitaufwands.



## Digitale Präzisions-Dichtemeßeinrichtungen für Flüssigkeiten und Gase\*

Die besprochenen Geräte dienen der Bestimmung der Dichte von Gasen und Flüssigkeiten bis zu höherer Viskosität, auch unter völligem Luftabschluß bzw. unter Fremdgasatmosphäre. Die zur Messung erforderliche Substanzmenge beträgt 0,6 ml.

Dr. J. Barothy

#### Das Meßprinzip

Aus der Eigenfrequenzänderung eines Schwingkörpers wird die Dichte abgeleitet. In diesen Schwingkörper ist das zu untersuchende Medium eingebracht, bzw. es durchströmt ihn.

Bei anderen Methoden ist die Gewichts- und Volumenbestimmung nötig. Hier dagegen nicht, damit sind wesentliche Fehlerquellen ausgeschaltet.

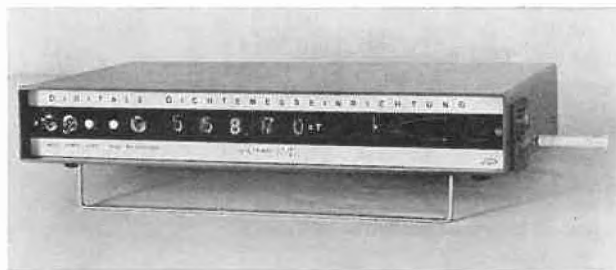
#### Die Anwendungsmöglichkeiten

Das Gerät findet Verwendung bei

- Bestimmung des partiellen spezifischen Volumens von gelösten Stoffen
- Bestimmung des spezifischen Gewichts von Flüssigkeiten und Gasen
- Konzentrationsmessungen
- Reinheitsuntersuchungen

#### Die Genauigkeit

Von der Güte der Thermostatisierung der Meßzelle hängt primär die Genauigkeit und die Reproduzierbarkeit der Messungen ab. Zusätzlich zum Fehler bei der Stabilität üblicher Ultrathermostaten von  $\pm 0,01^\circ\text{C}$  ergibt sich, hervorgerufen durch die Temperaturabhängigkeit der Dichte des zu untersuchenden Präparates, ein Fehler von



$\pm 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ gcm}^3$  als Folge der Temperaturabhängigkeit der Eigenfrequenz des Meßschwingers. Die exakte Proportionalität – auch das ist zu beachten – zwischen der Dichte des Meßgutes und dem Quadrat der Schwingungsdauer ist nur für ein Dichteintervall  $\leq 0,05 \text{ g/cm}^3$  gewährleistet. Bei der Bestimmung größerer Dichtedifferenzen ist deshalb mit einer reproduzierbaren Abweichung zu rechnen; sie nimmt mit dem Absolutbetrag der Dichtedifferenz zu.

#### Die Messung

Zuerst muß die für die Messung nötige Temperaturkonstanz erzielt werden. Dazu dient ein Ultrathermostat. Er bestimmt nun die Temperatur der Meßzelle und damit des Präparates (die Temperaturwahl liegt zwischen  $-10$  und  $+70^\circ\text{C}$ ). Das Meßgut, z. B. mit Hilfe einer Injektionspritze, wird über einen Füllstutzen in den Schwingkörper gebracht. Das ganze an der Schwingung teilnehmende Volumen des Schwingers muß mit dem Präparat gefüllt sein.

\* Nach H. Stabinger, H. Leopold und O. Kratky, Institut für physikalische Chemie, Universität Graz, von Dr. J. Barothy \*\*

\*\* Dr. J. Barothy, c/o Instrumentengesellschaft AG, Zürich, Tel. 01 44 03 55

Zwei Schaugläser ermöglichen die Überwachung des Füllvorgangs.

Wenn der Temperatursausgleich (Halbwertzeit etwa 1 min) stattgefunden hat, kann die Schwingungsdauer des Meßschwingers an den Ziffernanzeigen abgelesen werden. Die Dichtedifferenz  $\Delta d$  zwischen zwei Präparaten folgt der Bezeichnung

$$\Delta d = k \cdot (T_1^2 - T_2^2).$$

$T_1$  bzw.  $T_2$  sind die zu den Substanzen gehörenden Ablesungen. Aus der Dichtedifferenz zweier Normale (z. B. Luft und Wasser) kann die Konstante  $k$  mit ausreichender Genauigkeit gewonnen werden.

#### Die Ausführung des Gerätes

Der Meßkörper aus Glas (Duran 50) befindet sich in einem temperierbaren, hermetisch abgeschlossenen Raum. Über Teflontüllen wird das Präparat eingefüllt. Dank der kon-

struktiven Anordnung des Schwingungsgebildes bestehen keine besonderen Anforderungen an die Aufstellung des Gerätes. Der elektronische Teil sorgt für eine phasenreine Erregung des Schwingers bei konstanter Amplitude. In äußerst kurzer Zeit (etwa 20 sec) kann eine genaue Frequenzbestimmung erfolgen. Die zum Vergleich benötigte Quarzuhr ist im Gerät eingebaut. Zudem gibt ein an der Frontplatte sichtbares Zeigerinstrument eine grobe Anzeige der Frequenz des Schwingkörpers. Das Gerät wird in seiner Funktion durch Netzspannungen nicht beeinflusst: alle Betriebsspannungen werden von einem elektronischen Regler konstant gehalten. Auch unter ungünstigen Bedingungen bleibt – durch den Einsatz von integrierten Schaltungen, montiert auf Epoxydharzsteckkarten mit Goldkontakten – eine hohe Betriebssicherheit gewährleistet. Die verwendeten Digitalbausteine können in einem Temperaturbereich von 0 bis 70 °C betrieben werden. Es darf noch darauf hingewiesen werden, daß die Art des Aufbaus das leidige Serviceproblem auf das eventuelle Auswechseln der betreffenden Leiterplatte reduziert.



Dr. H. Gysin

## Umweltschutz bei CIBA-GEIGY

Am 11. November 1972 fand in den Werken Schweizerhalle und Kaisten der CIBA-GEIGY ein eigenartiger Anlaß statt. Die Firma hatte ihre Aktionäre zu einer Orientierung über ihren Umweltschutz eingeladen. Dieser Einladung folgten bei 6500 Personen, welche die Anlagen der beiden Werke nach freiem Ermessen besuchen konnten. Selbst für das leibliche Wohl der vielen Interessenten war gesorgt. Den Schwerpunkt der Veranstaltung bildeten die Ausführungen Dr. Hans Gysins, des Leiters der Zentralstelle für Umweltschutz, denen in vierfacher Auflage über 3000 Zuhörer folgten. Wir greifen hier die Hauptpunkte heraus.

Einleitend wies Dr. Gysin darauf hin, daß «die Industrie wohl an der Verunreinigung der Luft, an der Verschmutzung der Gewässer und am Entstehen fester Abfälle mitbeteiligt ist, ihr Anteil an den Verunreinigungen aber auf allen Sektoren weniger als 50 % beträgt. Die Industrie anerkennt ihre Mitverantwortung für den Schutz der Umwelt. Die vor uns stehenden Aufgaben sind gewaltig und erfordern zu ihrer Lösung die Zusammenarbeit aller: sowohl jedes einzelnen als auch der Industrie und des Staates.»

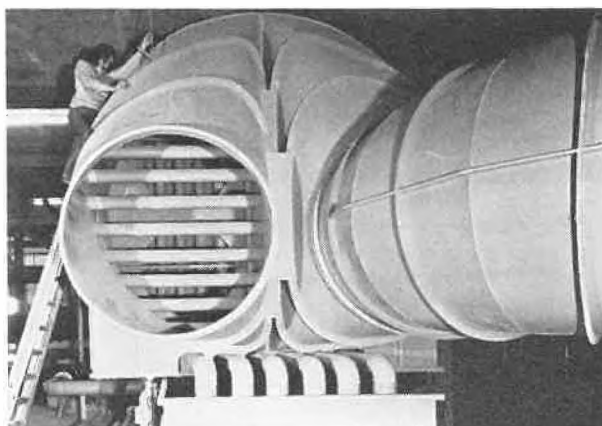
#### Einrichtungen zur Reinhaltung der Luft

Davon ausgehend, daß den Besuchern im Werk Schweizerhalle vor allem viele Einrichtungen zur Reinhaltung der Luft vorgeführt werden, trat der Referent vorerst auf diesen Problembereich ein: «Durch diese Anlagen werden von den bei der Produktion unserer Chemikalien entstehenden gasförmigen Neben- und Abfallprodukten über 90 % am Orte ihrer Entstehung eliminiert. Die Gaswasch- und Entstaubungsanlagen wurden gebaut, um Gase wie Amine, Schwefelwasserstoff und Mercaptane auszuwaschen und feste Partikel wie Ruß und Staub zurückzuhalten. Mit diesen Maßnahmen werden gleichzeitig die unangenehmen Gerüche eliminiert und im wesentlichen nur noch inerte Gase sowie Schwefeldioxid in die Atmosphäre abgegeben.»

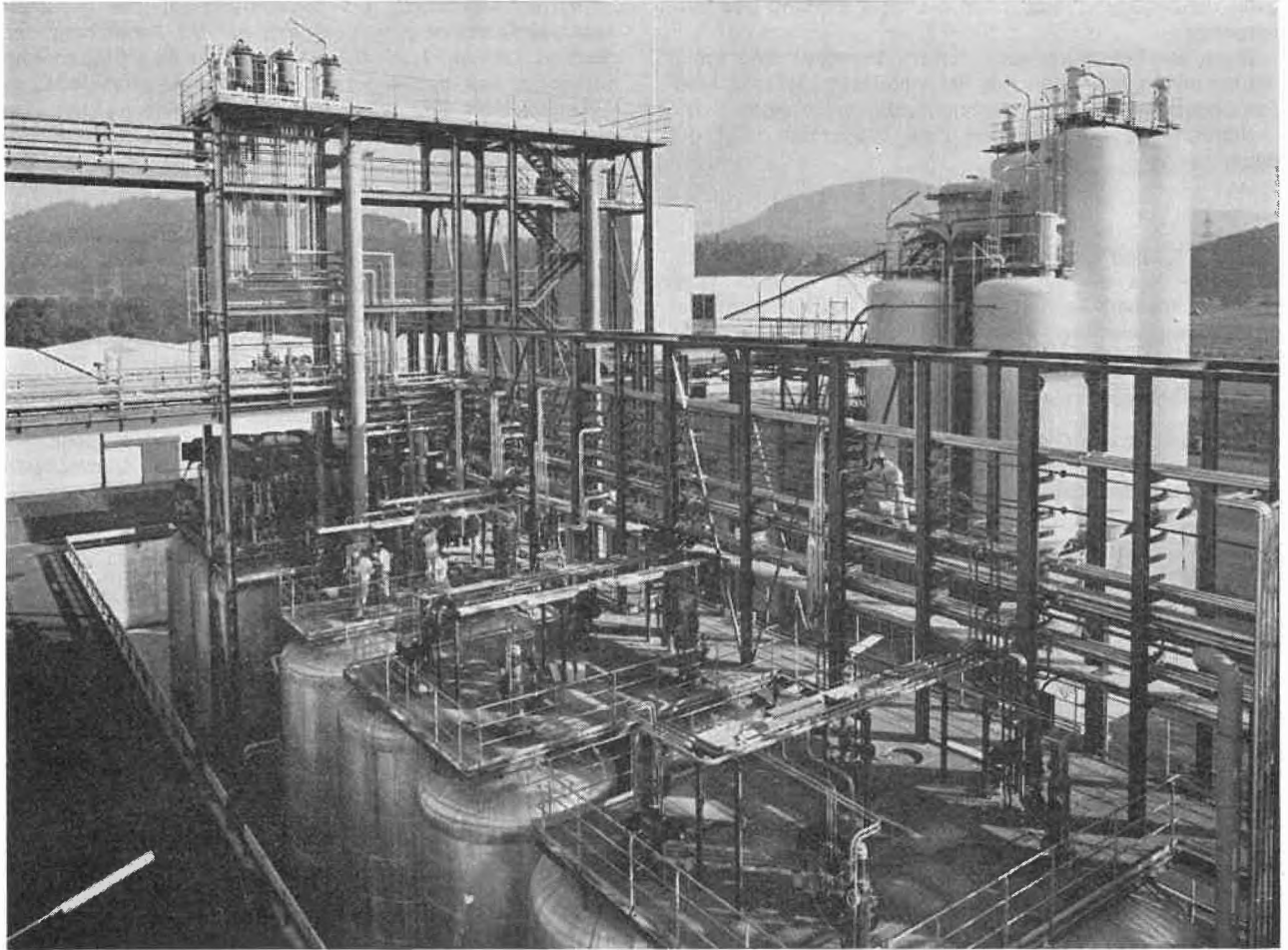
Von den Einrichtungen zur Reinhaltung der Luft in Schweizerhalle konnten sich die Besucher selbst ein Bild machen. Über die Entwicklungen auf diesem Gebiet in den übrigen CIBA-GEIGY-Werken der Schweiz und in der Regio orientierte Dr. Gysin wie folgt: «Nach beendetem Ausbau der Abluftanlagen in den einzelnen Produktionsbetrieben des Werkes Klybeck wird auch dieses Werk den

hohen Stand der Luftreinigung von Schweizerhalle erreicht haben. In Kaisten sind effektvolle Wäscher für Gase und Filter für feste Stoffe schon bei Fabrikationsbeginn montiert worden. Die Werke Monthey und Grenzach haben ihre Einrichtungen zur Reinhaltung der Luft so vervollkommen, daß der dortige Stand der Lufthygiene als sehr gut bezeichnet werden kann.

Die bisherigen Investitionen in den Schweizer Werken für Anlagen zur Reinhaltung der Luft belaufen sich auf etwa 30 Millionen Franken, und ein ähnlich hoher Betrag wird in den nächsten fünf Jahren noch nötig sein, um eine praktisch vollständige Eliminierung unserer Abluftprobleme



Blick in das Innere einer Abluftwaschanlage



Tanklager der CIBA-GEIGY-Werke Kaisten. Zum Schutze des Bodens und Grundwassers stehen die Tanks in einer Betonwanne

zu erreichen. Wenn auch die Investitionskosten auf diesem Sektor mit der Zeit kleiner werden, so steigen die Betriebskosten kräftig an. Die Gaswäscher im Werk Schweizerhalle z. B. verbrauchen heute schon etwa einen Drittel der vom Werk konsumierten elektrischen Energie, was Kosten von rund 700 000 bis 800 000 Franken pro Jahr entspricht.»

#### Gewässerschutz

Einen analogen Überblick gab der Referent auch über die von der CIBA-GEIGY getroffenen Maßnahmen für die Reinhaltung des Wassers. Er bemerkte, daß «wir uns in Schweizerhalle erst am Anfang mit unseren Gewässerschutzmaßnahmen» befinden, aber nun in etwa zwei Kilometer Entfernung dieses Werkes die ARA Rhein im Entstehen begriffen ist und 1975 dem Betrieb übergeben werden soll. «Für unser Werk Grenzach», so führte er weiter aus, «sind die Vorarbeiten so weit abgeschlossen, daß mit dem Bau einer Abwasserreinigungsanlage, die zusammen mit der Gemeinde Grenzach betrieben wird, im nächsten Jahr angefangen werden kann. Auch dieses Klärwerk soll im Jahr 1975 in Betrieb genommen werden. Unser zur Zeit größtes schweizerisches Produktionswerk in Monthey besitzt seit Sommer dieses Jahres eine mechanisch-biologische Kläranlage. In einer Rekordzeit von etwa zwei Jahren wurde mit einem Kostenaufwand von 21 Millionen Franken eine Kläranlage für dieses CIBA-GEIGY-Werk und die Stadt Monthey erstellt. An den Kosten ist die Firma mit 18 und die Gemeinde Monthey mit 3 Millionen Franken be-

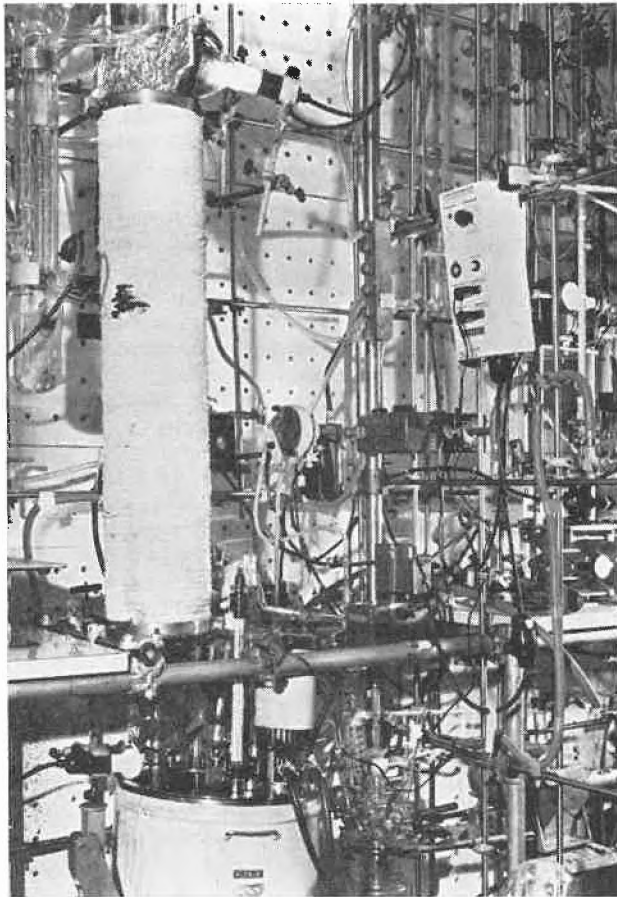
teiligt. Unsere Fabrikations- und Forschungsstätten in Marly und Fribourg werden den nächsten Jahren an kommunale Kläranlagen angeschlossen. Das Forschungs- und Entwicklungszentrum der Agrarchemie in St-Aubin (Fribourg) erhielt bereits bei seinem Bau eine eigene Kläranlage, die seit mehreren Jahren in Betrieb ist. Die Kläranlage im Werk Kaisten können Sie heute besichtigen. Im Gegensatz zu allen übrigen Produktionsstätten ist diese Kläranlage zusammen mit der Infrastruktur des Werkes erstellt und so ausgelegt worden, daß sie die Fabrikationsvolumen aufnehmen kann, als wir in der ersten Ausbautetappe benötigen. Es wurde also hier der Umweltschutz von Anfang an voll berücksichtigt. Der Kostenaufwand für die letztes Jahr in Betrieb genommene Anlage betrug 11 Millionen Franken.»

Kurz informierte Dr. Gysin auch über den Stand der Abwasserreinigung im Raume Basel, wo nach über zehnjährigen Verhandlungen nun die rechtsrheinische regionale Kläranlage in Haltingen geplant ist, für die linksrheinische Anlage jedoch immer noch kein definitiver Standort gefunden werden konnte.

#### Die Deponie fester Abfälle

«Ein weiteres eng mit der Fabrikation chemischer Produkte verbundenes Problem stellt die Deponie fester Abfall- und Nebenprodukte dar. Da die Ablagerung von Chemikalien an bestimmte geologische Voraussetzungen, insbesondere an lehmige und damit undurchlässige Böden, gebunden ist, eignen sich nur sehr wenige Gelände für die Deponie fester

Chemieabfälle. Nachdem die Ausfuhr von Chemieabfällen nach Deutschland, wo in Rheinland-Pfalz über die letzten zehn Jahre etwa die Hälfte der schweizerischen Chemieabfälle in einer geordneten Deponie abgelagert werden konnten, seit einiger Zeit untersagt worden ist, kommt zur Zeit nur eine Deponie in der Schweiz in Frage. Als geologisch geeignetes Terrain hat sich das Gebiet von Bonfol (Berner Jura) erwiesen, weil es eine Lehmschicht von über zehn Meter Mächtigkeit aufweist. Hier werden Chemieabfälle der Basler Industrie und Abfälle von kantonalen und eidgenössischen Anstalten seit über zehn Jahren abgelagert. Bei der konventionellen Fabrikation chemischer Produkte entstehen oft mehr als die Hälfte Neben- und Abfallprodukte. Sie können nicht verkauft und müssen deshalb in irgendeiner Weise eliminiert werden. Wir unternehmen schon seit geraumer Zeit große Anstrengungen, einen Teil dieser Chemikalien, insbesondere Lösungsmittel, zu rezyklisieren, d. h. wieder in den Fabrikationsprozeß aufzunehmen. Der Weg der Rezyklisierung bietet sicher noch große Möglichkeiten; es ist aber eine Illusion, zu glauben, daß alle Abfallprodukte zurückgewonnen und wieder in den Produktionsprozeß eingesetzt werden können. Die nicht wieder zu gebrauchenden Abfallprodukte müssen verbrannt werden und liefern dann Asche und Schlacke, die gefahrlos deponiert werden können. Eine chemische Produktion ohne feste Abfallprodukte gibt es nicht, und es wird sie auch nie geben. Die mit diesen Eliminierungsprozessen verbundenen Deponiekosten, die heute schon oft 100 Franken pro Tonne Abfall überschreiten, werden daher ein dauernder Faktor für die Gestehungskosten unserer Produkte bleiben.» Allerdings werden große Anstrengungen unternommen, die Abfallstoffe zu reduzieren. Der Referent orientierte kurz, wie sich die CIBA-GEIGY bemüht, dafür neue Verfahren und Technologien auszuarbeiten.



Blick in ein Laboratorium für Verfahrensentwicklung. Die vielen Besucher konnten neben der Besichtigung der Einrichtungen für den Umweltschutz auch mannigfache weitere Eindrücke sammeln

### 15 % der Investitionen für den Umweltschutz

Zu den Betriebskosten und Investitionsvorhaben auf dem Gebiet des Umweltschutzes äußerte sich Dr. Gysin wie folgt: «Von den Gesamtinvestitionen werden in den nächsten Jahren in den Stammwerken durchschnittlich 15 %, d. h. etwa 50 Millionen Franken pro Jahr, für Investitionen, Anlagen und Apparaturen zum Schutze der Umwelt ausgegeben. Mit der sukzessiven Inbetriebnahme der einzelnen Anlagen werden innerhalb weniger Jahre die Betriebs- und Amortisationskosten rapid ansteigen. Sie dürften vor Ende dieses Jahrzehnts je nach Produkt bis zu 10 % der Gestehungskosten ausmachen. Im Konzern sehen wir auf dem Sektor Ökologie eine ähnliche Entwicklung wie im Mutterhaus. In unseren großen Produktionsstätten in den USA und in England sind die Größenordnungen für Investitionen und Betriebskosten zum Schutze der Umwelt gleich wie im Stammhaus. In den USA sind wir durch die dortige strenge Gesetzgebung gezwungen, die Abwasser-

reinigungseinrichtungen zum Teil schon bis Ende nächsten Jahres betriebsbereit zu haben, was kurzfristig zu einem großen Kapital- und Arbeitsaufwand führt. In den Produktionswerken der übrigen Welt steht uns für die Realisierung der Bauwerke zum Schutze der Umwelt zum Teil noch etwas mehr Zeit zur Verfügung.

Die Ausgaben für den Schutz der Umwelt werden in Zukunft untrennbar mit der Produktion von Gütern und deren Verbrauch verbunden bleiben. Es dürfte deshalb klar sein, daß zwar die Industrie in ihrem Bereich nach dem Verursacherprinzip die Kosten für die Investition und den Betrieb von Anlagen zum Schutze der Umwelt vorerst bezahlt, daß sich aber diese Kosten in höheren Gestehungspreisen der Güter niederschlagen werden. Diese werden direkt oder indirekt schließlich vom Endkonsumenten, also von uns allen, bezahlt werden müssen.»

## Kernenergie-Streiflichter

Bericht aus Großbritannien

Die Zeit arbeitet stetig für die Kernenergie. Kernenergiewerke sind, ist ihr Bau erst einmal abgeschlossen, praktisch immun gegen Inflationseinflüsse. Diese These stellte Sir John Hill, der Vorsitzende der britischen Atomenergiebehörde (UKAEA), in einer Erklärung anlässlich der Veröffentlichung des jüngsten Jahresberichts der Behörde auf.

Angesichts der günstigen Kostenentwicklung für Kernenergiewerke aufgrund fortgesetzter Forschungs- und Ent-

wicklungsprogramme und der Konzentration der Nuklearindustrie wird die Kernenergie bei der Deckung des Energiebedarfs eine immer wichtigere Rolle spielen. Großbritannien z. B. blickt optimistisch in die Zukunft, besonders nachdem man sich auf die Schaffung eines einzigen britischen Großunternehmens für den Entwurf und den Bau von Kernenergiewerken geeinigt habe.

Im Hinblick auf die Leistung verschiedener Reaktor-

typen erklärte Sir John Hill, daß die Magnox-Kraftwerke (die ersten, die im Rahmen des britischen Kernenergieprogramms gebaut wurden) trotz technologischer Schwierigkeiten auch weiterhin zufriedenstellend gearbeitet haben. Laut Bericht stellte die Zentrale Elektrizitätserzeugungsbehörde fest, daß die niedrigsten Erzeugungskosten pro Einheit im Berichtsjahr von einem gasgekühlten Magnox-Reaktor erzielt worden sind.

Bei dem fortgeschrittenen gasgekühlten Reaktor (AGR) sind die Probleme der Brennstoffzuverlässigkeit und der Ablagerung von Kohlenstoff auf den Brennelementen so weitgehend überwunden, daß sie nunmehr kein Betriebshindernis mehr darstellen. Der AGR wird mit Kohlendioxid gekühlt, und um die Korrosion des Graphitmoderators zu verhindern, wurde dem Gas Methan beigefügt. Dies führte zu neuen Schwierigkeiten, indem es die Ablagerung von Kohlenstoff auf den Brennelementen förderte.

Eine Verringerung der Methan-Konzentration hat dieses Problem jedoch weitgehend gelöst, und die Schwierigkeiten der Stahlkorrosion sind durch eine Änderung des Betriebssystems ebenfalls weitgehend ausgeschaltet worden. Die beiden ersten AGR-Kraftwerke sollen 1973 in Betrieb genommen werden, und sie dürften in der Kernenergieerzeugung zu «zuverlässigen Arbeitspferden» werden.

Der Bau des

#### *Schnellreaktor-Prototyps*

in Dounreay hat gute Fortschritte gemacht und dürfte Ende des Jahres abgeschlossen sein. Verschiedene Bauteile arbeiten bereits. Die Stromerzeugung läuft vermutlich Ende nächsten Jahres an. Ursprünglich hatte man damit gerechnet, daß mit dem Bau des ersten kommerziellen «Schnellen Brütters» 1974 begonnen würde. In dem Bericht heißt es jedoch, daß nunmehr fest beabsichtigt sei, das erste Werk so weit zu entwickeln, daß es ohne Abänderung als Standardmodell überall errichtet werden kann. Aus diesem Grund wurde der Zeitplan verlängert, und seine Daten werden durch die Arbeitsweise des Reaktorprototyps in Dounreay während des ersten Betriebsjahrs diktiert werden. Die Projektierungsverträge für den kommerziellen Reaktor sind abgeschlossen, und die technischen Vorarbeiten sind im Gange.

Der dampferzeugende

#### *Schwerwasserreaktor*

in Winfrith Heath – ein aussichtsreicher Anwärter auf einen Platz in der kommerziellen Stromerzeugung – hat weiterhin gut gearbeitet. Die UKAEA und die Industrie arbeitet in den achtzehn Monaten bis zur nächsten Auftragsvergabe für ein kommerzielles Kernenergiewerk an einem gemeinsamen Programm für die Entwicklung der größeren Bauteile, die für ein kommerzielles Kraftwerk erforderlich sind.

Die längerfristige Entwicklung im Bereich der Kernenergie ist natürlich auf

#### *die Fusion*

gerichtet – die schwierige Aufgabe, ein dichtes Plasma von Atomkernen und Elektronen bei einer Temperatur von rund hundert Millionen Grad Celsius lange genug einzuschließen, um durch Fusion von Atomkernen Energie freizusetzen. Die diesbezüglichen Forschungsarbeiten werden im Laboratorium der UKAEA in Culham durchgeführt, wo verschiedene Methoden für den Einschluss des Plasmas – d. h. es durch die Anwendung starker magnetischer Felder stabil zu halten – untersucht werden.

Die Forscher in Culham arbeiten auch an der Entwicklung von Fusionsreaktoren. Zu vielversprechenden Methoden gehören u. a. die Injektion starker Strahlen schneller neutraler Atome, die Funkfrequenzerhitzung und Bestrahlung von Plasma mit hochenergetischen Laserstrahlen.

Die Kernfusion ist auch in einem System möglich, bei dem ein kleiner Bereich, bestehend aus einem Festkörper oder einem komprimierten Gas, überaus schnell – in einer Milliardstelsekunde – erhitzt wird, so daß die Fusion stattfindet, ehe der Bereich zerfällt; dies könnte mit elektrischer Energie bewirkt werden. Ein solches System könnte zur Erzeugung von Plasmabedingungen für einen Fusionsreaktor weiterentwickelt werden.

Wenn Großbritannien am 1. Januar 1973 dem Gemeinsamen Markt beigetreten ist, ist es automatisch auch Mitglied von Euratom geworden. In Culham wird daher bereits an Plänen für den Bau einer großen europäischen Plasma-Fokussierungsanlage mitgearbeitet. Über die Fusion heißt es im Jahresbericht, die Entwicklungsarbeiten dürften so viel Geld kosten, daß – falls überhaupt – nur wenige Projekte auf nationaler Ebene durchgeführt werden könnten.

B. I.

## **Wirtschaft**

### **Die schweizerische chemische Industrie und die Zukunft**

Beim Erscheinen dieser Zeilen sind die Gesamtergebnisse der «Anzeiger» der schweizerischen chemischen Industrie für 1972 noch nicht bekannt. Immerhin lassen die bereits verfügbaren Zahlen einige positive Schlüsse zu:

- Am 30. Oktober war im Chemieexport für die Monate Januar bis Oktober 1972 eine Zunahme von + 15,2 % gegenüber der Vergleichsperiode 1971 festzustellen.
- Der Anteil der Chemieausfuhr am gesamtschweizerischen Export betrug in der gleichen Zeitspanne 22,8 % (gegenüber 21,8 % für 1971).
- Während der ersten zehn Monate dieses Jahres nahm der Chemie-Import um 5,9 % zu.
- Der Quartalsproduktionsindex hat gegenüber den Vergleichsquartalen 1971 ebenfalls zugenommen:

Januar bis März 1972: + 12 % (194 Punkte für 1963 = 100)  
April bis Juni 1972: + 3 % (185 Punkte)

Seit der Publikation dieser Zahlen hat sich nichts Schwerwiegendes ereignet; man darf daher annehmen, daß 1972 als ein befriedigendes Jahr in die Annalen eingehen wird. Allerdings wird man die Resultate der Gesellschaften abwarten müssen, um sich ein genaues Bild zu machen. In diesem Zusammenhang ist zu erwarten, daß die Investitionen für den Umweltschutz wie auch die damit verbundenen Betriebskosten in der Gewinn- und Verlustrechnung ebenso schwer ins Gewicht fallen werden wie die Zunahme der Lohnsummen; es darf dabei nicht vergessen werden, daß die Verkaufspreise für chemische Erzeugnisse in beispielhafter Weise stabil geblieben sind (100,4 Punkte Ende November 1972 für 1963 = 100).

Was wird die Zukunft bringen? Wie werden die kommenden Jahre aussehen?

Professor Bürgin, Leiter der Stabsstelle Volkswirtschaft der Ciba-Geigy, hat kürzlich für die Schweizerische Kredit-

anstalt eine interessante Studie ausgearbeitet; er stützt sich darin auf ein von einer Studiengruppe unter Leitung von Professor Kneschaurek für die chemische Industrie entworfenes «Modell». Wenn Professor Bürgin zunächst auch gewisse Vorbehalte in bezug auf die gemachten Voraussagen anbringt, so erachtet er doch die geleistete Arbeit als verdienstvoll und analysiert die möglichen Voraussetzungen für die Nachfrage nach chemischen Erzeugnissen:

«Die voraussichtliche Entwicklung der Nachfrage nach Produkten der schweizerischen chemischen Industrie im dritten Teil der Perspektivstudie kann naturgemäß nur skizzenhaft geschätzt werden, handelt es sich doch zu 90 % um Exportnachfrage. Im Zeitraum 1958–1969 betrug die durchschnittliche jährliche Zuwachsrate der Chemieexporte real rund 11 %. Für den Zeitraum 1970–2000 wird ein überproportionales Wachstum der Chemieexporte, bezogen auf die Zuwachsrate der Nachfrage in den OECD-Ländern, von 5 % erwartet. Dies unter der Voraussetzung, daß sich in der Eigendynamik der Branche gegenüber den Verhältnissen seit Ende des Zweiten Weltkrieges nichts wesentlich ändern werde. Eine solche statistische Trendextrapolation ist selbstverständlich unzureichend. Sie sollte zum mindesten durch einige ‚kausale‘ Überlegungen über die Bestimmungsgründe der Entwicklung ergänzt werden, wobei das sehr heterogene Aggregat ‚chemische Produkte‘ in einige seiner Komponenten aufzuspalten wäre. Dabei ist auch zu berücksichtigen, daß die chemische Industrie ihr Produktesortiment im Hinblick auf den Umweltschutz neu überprüfen will und muß. Die Aufwendungen für den Umweltschutz in der chemischen Industrie werden sich künftig in der Größenordnung von 15 % der Gesamtinvestitionen bewegen.

Bei den Pharmazeutika, dem wichtigsten Zweig der schweizerischen Chemie, stehen künftig nachstehende Problemkreise im Vordergrund:

- Die Forschung wird zunehmend teurer.
- Der Rechtsschutz von Patenten und Marken wird zunehmend durchlöcherter; hinzu kommen verschärfte Preiskontrollen.
- Unsere Systeme der Gesundheitsfürsorge befinden sich gegenwärtig in einem Prozeß der Umstrukturierung.

Bei den Farbstoffen liegt die Problematik hauptsächlich in der Anpassung der Sortimente an neue Bedürfnisse der Nachfrageindustrien (neue Werkstoffe und Technologien), wobei die Entwicklung von Produkten mit besseren Eigenschaften, die u. a. bei der Applikation kein oder sehr wenig Wasser benötigen, vorangetrieben wird.

Bei den Agrochemikalien stehen vor allem ökologische Probleme im Vordergrund. Man versucht daher, Produkte mit selektiver Wirkung, rascherem Abbau und geringerer Toxizität zu entwickeln. Hinzu kommt die Suche nach Produkten mit neuartiger Wirkungsweise.

Bei den Kunststoffen wird erwartet, daß sich die Anwendungsbereiche für plastische Materialien immer weiter ausdehnen, weil diese sich in vielen Fällen den herkömmlichen Werkstoffen gegenüber als überlegen erweisen.

Aus diesen wenigen Hinweisen geht einerseits hervor, daß – im Detail betrachtet – zahlreiche retardierende Faktoren auf die weitere Entwicklung der schweizerischen chemischen Industrie einwirken; andererseits bilden aber gerade die Lösung dieser Aufgaben und die Tatsache, daß viele vitale Bedürfnisse der Menschen der Befriedigung noch harren, Anreiz, Pflicht und Chancen einer forschungsintensiven Industriebranche. Es ist schwierig, all diese Momente in einer Perspektivstudie einzufangen und zu verwerten. Aber ein vielversprechender Anfang im Sinne der Errichtung von Orientierungstafeln ist gemacht; sie werden eigenes Denken und eigene Untersuchungen anregen und in die Wege leiten.

Abschließend kann gesagt werden, daß trotz mannigfacher Schwierigkeiten die Zukunft der schweizerischen chemischen Industrie im ganzen zuversichtlich zu beurteilen ist, solange Forschungspotential und Finanzkraft es ihr erlauben, mit immer neuen Qualitätserzeugnissen auf dem Weltmarkt ihre führende Position aufrechtzuerhalten.»

Dies also sind die Äußerungen einer Persönlichkeit, die mit den Problemen der chemischen Industrie bestens vertraut ist; und diese Tatsache war uns Grund genug, auf die Studie Professor Bürgins näher einzugehen. Möge die Zukunft diesen gemäßigten – und daher wirklichkeitsnahen – Optimismus rechtfertigen!

Infochemie

Neu in der Reihe

## Studienbücher Chemie

# Säure/Base- Gleichgewichte Redoxvorgänge

von H. R. Christen. VI, 106 Seiten, 24 Abbildungen.  
Broschiert etwa Fr. 6.–

Der Inhalt dieses Studienbuches entspricht den Kapiteln 9 und 10 der neuesten Auflage von «Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie».

früher erschien

**Atommodelle – Periodensystem – Chemische Bindung**  
von H. R. Christen Broschiert Fr. 8.50

im Druck

**Thermodynamik**  
von H. R. Christen

**Biochemie**  
von H. R. Christen und K. Freytag

**Ökonomische Grundlagen chemischer Technologie**  
von P. Freund

Erhältlich durch jede Buchhandlung

**Verlag Sauerländer, Aarau**  
**Diesterweg · Salle, Frankfurt am Main**

## Chronik Informationen Literatur

### Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

#### Wintertagung

Samstag, den 3. Februar 1973, in Zürich

#### Thema:

#### Verfahrenstechnik

Aufgaben des Technisch-Chemischen Laboratoriums in Unterricht und Forschung

#### Vormittag

Chemiegebäude, Universitätstraße 6, Auditorium Ch D 45

#### Übersichtsreferate

9.30 bis 9.45 Uhr	Prof. Dr. J. R. Bourne: Übersicht über die Organisation und den Unterricht
9.45 bis 10.00 Uhr	Prof. Dr. W. Richarz: Chemische Reaktionstechnik
10.00 bis 10.15 Uhr	Prof. Dr. H. Zollinger: Reaktionsmechanismen in der technischen und der Textilchemie
10.15 bis 10.30 Uhr	Prof. Dr. P. Pino: Makromolekulare Chemie an der ETH
10.30 bis 10.45 Uhr	Prof. Dr. N. Ibl: Angewandte Elektrochemie
10.45 bis 11.00 Uhr	Prof. Dr. D. W. T. Rippin: Anwendung von System Engineering in der chemischen Industrie
11.00 bis 11.15 Uhr	Prof. Dr. S. Hartland: Grenzflächenphänomene
11.15 bis 11.30 Uhr	Prof. Dr. J. R. Bourne: Chemische Verfahrenstechnik
11.30 bis 13.30 Uhr	Mittagessen

#### Nachmittag

#### Rundgang durch das Technisch-Chemische Laboratorium

13.40 Uhr	Besammlung im Auditorium Ch D 45 und Organisation des Rundganges
13.50 Uhr	Beginn des Rundganges

Der Rundgang (mit Demonstration) wird durch die Laboratorien folgender Forschungsgruppen führen:

A Prof. Bourne	}	Chemische Reaktionstechnik
Prof. Richarz		
B Prof. Zollinger	}	Forschungsprobleme in der technischen und der Textilchemie
Prof. Rys		
C Prof. Pino	}	Makromolekulare Chemie an der ETH
Prof. Luisi		
D Prof. Hartland		Grenzflächenphänomene
E Prof. Rippin		Anwendung von System Engineering
F Prof. Ibl		Angewandte Elektrochemie
16.00 Uhr		Ende des Rundganges

#### Generalversammlung 1973

16.15 Uhr im Auditorium Ch D 45 (gleicher Hörsaal wie am Vormittag)

#### Traktanden:

1. Protokoll der Generalversammlung 1972 (siehe *Chimia* 26 [1972] 273)
2. Tätigkeitsbericht 1972 (siehe nächste Seite)
3. Rechnungsablage
4. Budget und Jahresbeitrag 1973
5. Ausblick auf das Tätigkeitsprogramm 1973/74
6. Verschiedenes

16.45 Uhr etwa Schluß der Veranstaltung

### Über die Tätigkeit des Schweizerischen Chemiker-Verbandes im Jahre 1972

Eine nicht unwesentliche Tätigkeit unseres Verbandes spielt sich gleichsam hinter den Kulissen ab und wird von unserem Sekretariat erledigt, das immer wieder Gelegenheiten erhält und wahrnimmt, unseren Mitgliedern Auskünfte zu erteilen und Kontakte zu vermitteln. Dazu kommt die viele Kleinarbeit, die nötig ist, um Tagungen und Symposien zu organisieren. Leider lassen unsere Tagungen in der Hast der heutigen Zeit den Teilnehmern viel zu wenig Zeit, um persönlich Kontakte und Meinungsaustausch zu pflegen. Wir hoffen, daß sich recht viele unserer Mitglieder entschließen werden, an den beiden Symposien 1973, an denen mehr freie Zeit zur Verfügung steht, diese Lücken zu füllen.

#### Wintertagung und Generalversammlung 1972

Das Thema «Umweltschutz in der chemischen Industrie» vermochte an der Wintertagung vom 5. Februar 1972 eine gute Hundertschaft im Bad Attisholz zu versammeln (Programm siehe *Chimia* 26 [1972] 43). Die ausgezeichnete Organisation der Vortragsreihe (publiziert in Nr. 3/72 der *Chimia*) wie übrigens eine Reihe von Demonstrationen während des Jahres außerhalb unseres Verbandes («Das Werk Monthey der Ciba-Geigy AG und der Umweltschutz», *Chimia* 26 [1972] 442; «Environnement: un nouveau programme de coopération internationale, 488; «Die chemische Industrie und der Umweltschutz: Computerisiertes Luftüberwachungssystem im Fricktal», 672) vermochten zu veranschaulichen, daß die chemische Industrie gezielte und aufwendige Vorkehrungen trifft, um der Umweltverschmutzung beizukommen.

#### Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Die Generalversammlung bot den Anlaß, zum zweitenmal den Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu verleihen. Preisträger ist Dr. E. Haselbach, Assistent am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Basel (siehe *Chimia* 26 [1972] 99), dem übrigens inzwischen die Venia legendi erteilt worden ist. Neben der Urkunde konnte er die 4000 Franken entgegennehmen.

Das Thema 1973 heißt Chromatographie, und der Preis wurde auf 5000 Franken erhöht.

Das Resultat der Verhandlungen der Generalversammlung ist im Protokoll (*Chimia* 26 [1972] 273) festgehalten.

#### Herbsttagung

Am 21. Oktober 1972 fand sodann die Tagung im neuen Biozentrum der Universität Basel statt (Programm siehe *Chimia* 26 [1972] 553 und Bericht *ibid.* 601, nachdem schon im Heft 8, S. 448, die Ausführungen des Rektorates anlässlich der Eröffnung des Zentrums veröffentlicht worden waren). Vorträge und Führungen vermittelten einen ausgezeichneten Einblick in ein Tätigkeits- und Forschungsgebiet, das sich in voller Entwicklung befindet.

Sowohl der gute Besuch in Attisholz wie auch der in Basel belegen, daß ein wirkliches Bedürfnis für solche Veranstaltungen besteht. Den umsichtigen Organisatoren aus den Reihen unseres Vorstandes sind wir hier wie dort zu besonderem Dank verpflichtet.

#### Schweizerisches Komitee für Chemie

Das Präsidium dieses Komitees, das die Brücke zu der IUPAC bildet, ist, nachdem Prof. Dr. E. Chebuliez, Genf, sich während vieler Jahre mit Auszeichnung um diese in-

ternationalen Beziehungen bemühte, an Prof. Dr. H. Schmid, Universität Zürich, übergegangen. Das Komitee hat sich bereits aktiv mit dem Problem der Nachwuchsförderung eingeschaltet. Es wird den angehörenden Schweizerischen Gesellschaften,

Schweizerische Chemische Gesellschaft  
Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie  
Schweizerischer Chemiker-Verband  
Schweizerische Gesellschaft für Analytische und Angewandte Chemie  
Schweizerische Gesellschaft für Biochemie  
Schweizerische Vereinigung für Klinische Chemie  
Gesellschaft Schweizerischer Mikroanalytiker

noch viele Dienste zu leisten vermögen, nicht zuletzt durch eine gewisse Koordination der Vortragsanlässe und ihrer Themata.

#### Betreundete Institutionen

Immer wieder pflegt der SChV freundschaftliche Beziehungen zu in- und ausländischen Gesellschaften ähnlicher Zielsetzung und läßt sich bei besonderen Anlässen vertreten. Es seien hier nur die Frühjahrsversammlung vom 21./22. April 1972 der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft und die Generalversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie vom 29./30. Juni 1972 in Lausanne erwähnt.

Die Europäische Föderation Korrosion hielt ihre Vollversammlung am 4. September 1972 in Basel ab, wobei es dem SChV zukam, den Vorsitz zu führen.

Der Schweizerische Chemiker-Verband war jeweils auch an den Fachmessen und -tagungen in Basel, so an der Surface, am Interfinish-Kongreß vom 6. bis 12. September 1972 und an der Internationalen Fachmesse und den Fachtagungen für kerntechnische Industrie vom 16. bis 21. Oktober 1972 vertreten.

#### Chimia

Wie die Anstrengungen zum Ausbau der *Chimia* aufgenommen werden, müssen wir unseren Mitgliedern und den Lesern überlassen. Es ist heute nicht ganz einfach, eine ernsthafte Fachpublikation herauszugeben. Jedenfalls müssen wir dem Verlag Sauerländer, Aarau, für seine Unterstützung sehr dankbar sein. Das Redaktionssekretariat stellt uns zum 26. Jahrgang die folgenden Zahlenangaben zur Verfügung:

Seitenzahl	684	(1971: 428)
<i>Wissenschaft/Forschung</i>		
Artikel total	72	(61)
Übersichtsartikel	24	(26)
Kurze Mitteilungen	48	(35)
Beiträge in deutscher Sprache	43	(35)
Beiträge in französischer Sprache	5	(15)
Beiträge in englischer Sprache	24	(15)
Im Ausland wohnende Autoren	38	(21)
Autoreferate von Einzelvorträgen	37	(42)
Tagungsberichte mit Autoreferaten	3	(3)
<i>Praxis/Technik</i>		
Beiträge total	37	
Deutsch	33	
Französisch	3	
Englisch	1	
<i>Buchbesprechungen</i>	137	(146)

**Arbeitsmarktlage, Gesetzgebung, Nachwuchs****Bericht des Sekretariates**

Die Arbeitsmarktlage für Chemiker in der Schweiz ist unverändert günstig geblieben. Die Anzahl der erstmaligen Aufenthalts- und Arbeitsbewilligungen für ausländische Chemiker, welche zum Ausgleich des Fehlbedarfes an Schweizer Chemikern benötigt werden, hat sich in den beiden Vorjahren (für 1972 liegen die amtlichen Zahlen noch nicht vor) zwar etwas verringert; es dürfte dies jedoch weniger mit der Nachfrage nach Chemikern als mit den verschärften fremdenpolizeilichen Bestimmungen des Bundes über die Begrenzung der Zahl der erwerbstätigen Ausländer (Bundesratsbeschlüsse vom 16. März 1970 und 20. April 1971) zusammenhängen. Relativ häufig sind andererseits immer noch Stellennachfragen von Chemikern aus dem Ausland, neuerdings zunehmend aus Frankreich und Belgien.

Zu den neuen Bestimmungen über den «Arbeitsvertrag», welche mit Wirkung ab 1. Januar 1972 die bisherigen Titel 10 und 10<sup>bis</sup> des Obligationenrechtes über den Dienstvertrag und Lehrvertrag ersetzt haben, konnten wir unsere Mitglieder auf die Möglichkeit hinweisen, einen Separatdruck bei der Eidgenössischen Drucksachen- und Materialzentrale zu beziehen.

In *Chimia* 26 (1972) Heft 9, S. 479–83, hat PD Dr. M. Sahli, Bern, über die Revision der IKS-Vorschriften im Zusammenhang mit der Einführung der Herstellungskontrolle für Arzneimittel u. a. auf die von der IKS (Interkantonale Kontrollstelle für Heilmittel) dazu erlassenen «Richtlinien» (vom 25. Mai 1972) berichtet. Ähnlich wie zuvor beim Giftgesetz erwies es sich auch hier als notwendig, die zuständigen Behörden über die fachlichen Qualifikationen der Chemiker HTL aufzuklären. In einer gemeinsamen Resolution vom 18. Mai 1972 zuhanden der kantonalen Sanitätsdirektoren, der Erziehungsdirektoren der Kantone Basel-Land, Basel-Stadt, Bern und Zürich sowie der IKS ist der Schweizerische Chemiker-Verband zusammen mit der Vereinigung diplomierter Chemiker HTL, der Interessengemeinschaft für pharmazeutische und kosmetische Produkte und den Delegierten des Technikums beider Basel, des Kantonalen Technikums Burgdorf und des Technikums Winterthur entschieden für eine Anerkennung und Zulassung der Chemiker HTL zur Übernahme von Verantwortungen für die fachtechnische Leitung der in Frage stehenden Betriebe eingetreten. Dieser Démarche war erfreulicherweise Erfolg beschieden, indem es nunmehr in Ziffer 12 der besagten Richtlinien im letzten Satze heisst:

«Absolventen einer höheren technischen Lehranstalt (HTL) können zugelassen werden, wenn sie sich über eine genügende galenische Fachausbildung ausweisen.»

Über den Chemikernachwuchs in der Schweiz sind von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie in verdankenswerter Weise neuerdings Erhebungen durchgeführt worden. Wie wir einem Merkblatt des Informationsdienstes dieser Gesellschaft «Die chemische Industrie in der Schweiz» entnehmen können, konnte Ende März 1972 folgender Bestand an Chemiestudierenden in der Schweiz ermittelt werden:

1. Studenten der Chemie, physikalische Chemie und Biochemie an den Eidgenössischen Technischen Hochschulen und Schweizer Universitäten	2173
2. Chemiestudenten an den höheren technischen Lehranstalten (HTL)	85
<b>Total</b>	<b>2258</b>

Vergleichsweise sei erwähnt, daß im Berichte von Dr. A. Krebsler (vom November 1969) der damals letztlich be-

kannte Bestand der Chemiestudierenden in der Schweiz wie folgt festgehalten wurde:

1. Alle Hochschulen (1968/69):  
1727 (ohne Doktoranden ETH)  
2029 (mit Doktoranden ETH)
2. Höhere technische Lehranstalten (Abteilung Chemie) Burgdorf, Genf und Winterthur (1968): 259  
Davon Technikum Burgdorf: 58  
und Technikum Winterthur: 151

**Mitgliederbewegung 1972**

Mitgliederbestand am 1. Januar 1972		1104
Eintritte	26	
Austritte		36
Gestrichen		1
Abgereist		2
Todesfälle		5
		<hr/> 44
Abnahme		18
Bestand am 1. Januar 1973		<hr/> 1086

Durch den Tod haben wir folgende Mitglieder verloren:

- (1) Prof. Dr. Eugen C. Grob, Bern
- (2) Karl Grob, dipl. Ing. ETH, Zürich
- (3) Dr. Heinrich Kubli, Riehen
- (5) Dr. Christian Neuweiler, Biel
- (4) Walter Kühn, Ing. Chem. ETH, Spiegel-Bern

**Schluß**

Die leitenden Organe des Schweizerischen Chemiker-Verbandes möchten manchmal wünschen, daß sich seine Mitglieder und die gesamte schweizerische Chemikerschaft noch intensiver und mit mehr Anregungen an unseren Verband wenden. Die allseitige starke Beanspruchung mögen hemmend wirken. Um so mehr sei allen denjenigen gedankt, die immer wieder zu aktiver Mitarbeit und zum Aufbau unseres Zusammenschlusses bereit sind. Lüthi

**Chronik****Prof. Dr. Max Viscontini zum 60. Geburtstag**

Am 1. Februar 1973 feiert Professor Max Viscontini seinen 60. Geburtstag. Kollegen, Freunde und Schüler freuen sich über die Tatsache, daß Herr Viscontini seinen vielfältigen Verpflichtungen in Lehre, Forschung und Administration in alter Frische und Lebhaftigkeit nachgeht und sich dabei auch wohlfühlt. Der puritanischen Arbeitswelt und Emsigkeit der «Zürcher» hat er sich demnach auch nicht entziehen können, trotz oft wiederholter ironischer Distanzierung. Er ist ja auch schon eine lange Zeit unter uns, und wer wollte sich der prägenden Kraft einer lebendigen Umgebung ganz entziehen können!

Viscontini nahm kurz nach Kriegsende und nach einem vorausgegangenen Studienaufenthalt im Laboratorium von Professor P. Karrer einen Ruf als Extraordinarius an der Universität Zürich an. 1959, nach dem Rücktritt von Karrer, folgte dann die Beförderung zum Ordinarius für Spezialgebiete der organischen Chemie. Er ist seiner Herkunft nach ein «pied noir», denn er hat seine ganze Jugendzeit in Algerien verbracht und dort auch sein Bakkalaureat in Mathematik gemacht. Später erwarb er sich in Paris den



Titel eines «Ingénieur de chimie agricole». Nach Assistenten-jahren am Institut Pasteur und gleichzeitigen Studien an der Sorbonne, u. a. mit Abschlüssen in Biochemie und Mathematik, erhielt er 1944 das «Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques» (doctorat d'Enseignement dans les Universités).

Im Auftrag des Institut Pasteur und der französischen Regierung nahm er an Sondermissionen nach Polen, Rumänien und Tunesien teil. Als Offizier der Festungsinfanterie tat Viscontini in einem Werk der Maginot-Linie Dienst und geriet beim Zusammenbruch der französischen Armee in deutsche Kriegsgefangenschaft. Er erzählt von dieser Zeit mit Gelassenheit und ohne jede Bitterkeit.

Professor Viscontinis «œuvre scientifique» ist umfangreich und in keiner Weise abgeschlossen. Daß darin biochemische Aspekte überwiegen, ist schon von seinem Werdegang her nicht verwunderlich. Die frühesten Arbeiten (mit M. Machebœuf) betrafen Agglutinationsphänomene bei Bakterien sowie Kupferproteide, später standen Synthesen von Cofermenten im Vordergrund (teilweise mit P. Karrer), und seit 1955 nahmen Untersuchungen an Pteridinen einen immer breiteren Raum ein. Es sind wohl auch diese letztgenannten Arbeiten, welche Viscontinis Namen in der Fachwelt besonders bekanntgemacht haben. In jüngster Zeit hat er neue und ertragreiche Arbeitsgebiete in seine Aktivität einbezogen.

Freunde und Kollegen schätzen Viscontinis ruhiges, bestimmtes und dennoch konzilientes Urteil. Sie wünschen ihm weiterhin Kraft, Freude und Erfolg für sein umfangreiches Tagewerk.  
Conrad Hans Eugster

#### Ehrungen

**Robert-Koch-Preis.** Der mit 40 000 DM dotierte Robert-Koch-Preis, der zweithöchste Preis dieser Art in der Bundesrepublik Deutschland, wurde Professor Dr. Alain de Weck, Direktor des Instituts für klinische Immunologie der Universität Bern, und dem holländischen Chemiedozenten Dr. Lubertus Berrens, Universität Utrecht, verliehen. Der Preis wird alljährlich für besondere Verdienste zur Förderung der Volksgesundheit vergeben. In der Laudatio für Professor de Weck wird auf vom Preisträger erzielte

wesentliche Fortschritte bei der Aufklärung und Behandlung von Allergien verwiesen.

**Heinz-Karger-Preis.** Der zur Erinnerung an den Basler Verleger jährlich für eine hervorragende wissenschaftliche Arbeit verliehene Heinz-Karger-Preis wurde für 1972 Dieter Burckhardt, Basel, für seine Arbeit «Das Elektrokardiogramm beim chronischen Cor pulmonale» sowie Jörg Schuster und Margarita Ihli, Ludwigshafen, für ihre Arbeit «Zum Wirkungsmechanismus einiger sympathomimetisch wirkender Amine» zu gleichen Teilen zugesprochen.

Die italienische Gesellschaft für Toxikologie hat anlässlich des in Italien abgehaltenen internationalen Kongresses über Toxikologie Dr. E. Bovay, Direktor der Eidgenössischen Forschungsanstalt für Agrikulturchemie, Liebefeld-Bern, eine Goldmedaille für seine Verdienste auf dem Gebiete der Lufthygiene (Einfluß der Luftverschmutzung auf Pflanzen und Tiere) überreicht.

**Sandoz-Preise.** Im Sandoz-Forschungsinstitut in Wien-Liesing ist zum zweitenmal der Sandoz-Preis verliehen worden, und zwar den Herren Prof. Dr. Josef Leibetseder, Wien, für Arbeiten auf dem Gebiet der Tierphysiologie, Dr. Karlheinz Schwarz, Technische Hochschule Wien, für Arbeiten über Bandstrukturberechnungen an Metallverbindungen, Dr. Herwig Treppner, Universität Graz, für Chromosomenstudien und entwicklungsgeschichtliche Arbeiten, Dr. Norbert Wimmer, Innsbruck, für rechtswissenschaftliche Publikationen zum Umweltschutz, und in der bildenden Kunst Gerhardt Moswitzer, Voitsberg, für Metallplastiken.

**Galenica-Preis 1972.** Der Galenica-Preis 1972 ist Dr. Fritz-Emile Ducommun, Apotheker, verliehen worden. An der Übergabe unterstrich der Präsident des Verwaltungsrates der Galenica AG die Verdienste des Preisträgers, der sich nach erfolgreicher Tätigkeit als Apotheker in Genf, Privatdozent an der Universität und Gemeinderat in seinem Ruhestand eingehend mit der Geschichte der Pharmazie befaßt hat.

Die Technische Universität München hat Dr. phil. Peter Grabmann, Professor für Verfahrens- und Kältetechnik an der ETH Zürich, den Titel eines Doktor-Ingenieurs ehrenhalber verliehen. Damit werden seine grundlegenden Arbeiten auf den Gebieten der Thermodynamik, Wärme- und Stoffübertragung und thermischen Verfahrenstechnik sowie seine langjährige erfolgreiche Tätigkeit als akademischer Lehrer gewürdigt.

#### Ernennungen

Universität Basel. Mit Amtsantritt auf den 1. April 1973 wurde Prof. Dr. med. Hans Thoenen zum ordentlichen Professor *ad personam* an der Abteilung Pharmakologie des Biozentrums gewählt. – Mit einem Lehrauftrag betraut wurden PD Dr. sc. nat. Peter Baertschi für Physikalische Chemie, PD Dr. rer. nat. Hans-Friedrich Eicke für Elektrochemie und experimentelle Methoden der Physikalischen Chemie sowie PD Dr. rer. nat. Joachim Seelig für Biophysikalische Chemie.

Universität Bern. Prof. Dr. John W. Steele, zur Zeit Professor an der School of Pharmacy, University of Manitoba (Canada), wurde für die Zeit vom 1. August 1972 bis 30. September 1973 als Gastprofessor für das Fach Biochemische Pharmakologie ernannt.

Universität Genf. Dr. Jacques Buffle wurde zum Lehrbeauftragten am Institut für anorganische und analytische Chemie ernannt.

Universität Lausanne. Dr. *Roland Jaunin* wurde als Assistenzprofessor für Organische Chemie gewählt.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Als Nachfolger für den zurücktretenden Ordinarius für Anorganische Chemie, Prof. Dr. *Gerold Schwarzenbach*, ist Prof. Dr. *Luigi Mario Venanzi*, britischer Staatsangehöriger, zur Zeit Professor für Chemie an der University of Delaware, Newark (USA), zum Ordinarius für das gleiche Lehrgebiet gewählt worden. – Es haben sich habilitiert: Dr. *Roland E. Engfer*, Mitarbeiter am Institut für Hochenergiephysik der ETH Zürich, für das Lehrgebiet Physik, und Dr. *Hans Heiner Storrer*, Lehrbeauftragter am Mathematischen Institut der Universität Zürich, für das Lehrgebiet Mathematik; Dr. *Emanuel Kaldis*, Oberassistent am Laboratorium für Festkörperphysik, für das Lehrgebiet Präparative Methoden der Festkörperphysik; Dr. *Hans-Ude Nissen*, wissenschaftlicher Mitarbeiter am Laboratorium für Elektronenmikroskopie, für das Lehrgebiet Elektronenmikroskopie in den Erdwissenschaften.

Sandoz AG. Der Verwaltungsrat der Sandoz AG, Basel, hat mit Wirkung auf den 1. Januar 1973 Dr. *Jean-Pierre Bourquin* und Dr. *Richard Kern* zu Direktoren ernannt.

## Berichte Informationen

### Chemiker verfeinern analytische Methoden

Bericht über die 1. Europäische Konferenz «Analytische Chemie»

Die analytische Chemie kann in den letzten Jahren große Fortschritte verzeichnen. Vereinfachung bei der Materialaufarbeitung, Schnelligkeit der Bestimmungsmethoden, Bewältigung einer Vielzahl gleicher Analysen und die Erfassung geringster Substanzkonzentrationen sind Forderungen, die der Chemiker heute zur Lösung von Analyseproblemen erhebt. Sie lassen sich nur auf apparativem Wege erfüllen. Das ständig steigende Informationsbedürfnis kann nur in enger Zusammenarbeit zwischen Forschung, Produktion, Lehre und Anwendung bewältigt werden. Beispielsweise verlangt das aktuelle Problem der Bestimmung von Faktoren der Umweltverschmutzung Bestimmungsmethoden im Bereich von Milliardstelgramm. Doping-Kontrolle und Nachweis von Suchtmitteln sind weitere wichtige Beispiele hierfür.

Spezielle Probleme erörterten kürzlich Fachleute auf der Euroanalysis I, der 1. Europäischen Konferenz über analytische Chemie, in Heidelberg. Aus dem weitgespanntem Spektrum der über hundert Referate sei hier nur ein kurzer Überblick vermittelt.

Seit 1955 gehört die Atomabsorptionsspektroskopie zu den klassischen Methoden der analytischen Chemie. Sie brachte u. a. bei der Analyse biologischer Materialien oft eine Vereinfachung der Verfahren und Zeitersparnis; doch verlangt sie stets ein gewisses minimales Probenvolumen. Diese Nachteile überwindet die flammenlose Atomabsorption, die sich aufgrund ihrer extrem hohen Empfindlichkeit zur Bestimmung metallischer Spurenelemente eignet und im Zuge des Umweltschutzes zunehmend an Bedeutung gewinnt. Metallspuren in Wasser und Abwasser lassen sich damit im Konzentrationsbereich von etwa 1 Mikrogramm pro Liter direkt bestimmen.

Gaschromatische Spurenanalysen von stickstoffhaltigen organischen Stoffen bis zum ppb-Bereich sind mit dem neuen stickstoffselektiven Detektor durchführbar, wobei die Extraktions- und Reinigungs Vorgänge vereinfacht werden oder ganz entfallen. Anwendungsgebiete sind u. a. Doping-

Kontrolle, toxische Analysen von krebsbildenden Stoffen in Lebensmitteln, Pflanzenschutz-Rückstandbestimmungen und Resorption von Heilmitteln. Aus dem Forschungsinstitut der Zigarettenindustrie, Hamburg, erfuhr man von neueren gelochromatischen Verfahren mit verbesserter Trennleistung. Diese verfeinerten Methoden werden bei den Untersuchungen über die Schädlichkeit des Zigarettenrauches bestimmt nützlich sein.

Prof. Dr. Dietrich Braun vom Deutschen Kunststoff-Institut, Darmstadt, zeigte an einigen Beispielen, wie durch geeignete Wahl der Arbeitsbedingungen gute Resultate bei der gelochromatischen Analyse von ungehärteten duroplastischen Kunststoffen, wie etwa Epoxidharzen, erzielt werden konnten. Gerade bei der Analyse von Polymeren im Molekulargewichtsbereich zwischen  $10^3$  und  $10^4$  machte die Analyse bisher beträchtliche Schwierigkeiten.

Hohe Empfindlichkeit und die Möglichkeit der Markierung zeichnen die radiochemischen Methoden aus und sind für die Umweltforschung von Bedeutung. Die Aktivierungsanalyse – hierbei wird das Element, dessen Menge zu bestimmen ist, künstlich radioaktiv gemacht – wird meist ohne chemische Aufarbeitung durchgeführt. Ist das aber nicht möglich, so macht man vom Prinzip der Verdünnungsanalyse Gebrauch, das auf der Tagung erläutert wurde. Die spektrographische Mikroanalyse trug dazu bei, die Probeneinsatzmenge von 20 Milligramm auf 20 Mikrogramm zu senken; die Probenvorbereitungstechniken, die Methoden der Elektrodenherstellung und u. a. die Entwicklungstechniken der Photoplatten wurden verbessert. Schließlich brachte die Bündelung des Lichtes durch Laser für die Mikrospektrographie eine Erweiterung der Anwendung. Die quantitative Analyse zahlreicher Elemente in geringsten Rückstandsmengen mit Hilfe der Laser-Mikrospektrographie steht bisher am Ende der Entwicklung.

Schottische Forscher berichteten über eine von ihnen entwickelte Methode zur Bestimmung von Chrom, die auf seiner Katalyse der Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Brompyrogallol beruhen. Auf diese Weise gelingt es noch, Chrom im Flußwasser in einer Konzentration zwischen 0,005 und 0,250 ppm zu bestimmen. P. de Bievre (Belgien), Mitglied der internationalen Atomgewichtskommission, machte darauf aufmerksam, daß man bei der Bestimmung der Atomgewichte und der Isotopenanzahl der Elemente noch unbekannte Faktoren in Erwägung ziehen sollte. Bessere Messungen seien nötig. Die Auffassung, daß Atomgewichte «Naturkonstanten» wären, sollte aufgegeben werden.

Auch zur Lage der analytischen Chemie an der Hochschule nahmen die Forscher Stellung. Als Knotenpunkt der Grundlagenforschung aller chemischen Disziplinen mit der Industrie beeinflußt die analytische Chemie durch ihre Wechselwirkung zwischen Theorie und Praxis alle Teilgebiete der Chemie. Eine Vernachlässigung der analytischen Forschung müßte sich demnach zum Nachteil aller anderen Forschungsdisziplinen auswirken. BD

### IUPAC Information Bulletin, December 1972

#### Abstract

Summaries of the activities of the six Divisions of IUPAC (Physical, Inorganic, Organic, Macromolecular, Analytical, and Applied) and the Clinical Chemistry Section during the period August 1971 – September 1972, constitute a major feature of the present issue of the *Information Bulletin*. Presidents of all the Divisions present annually to the IUPAC Bureau status reports of the projects currently in progress, in their respective Divisions, those completed during the preceding year including any publications arising therefrom, and any new projects contemplated.

It has been decided that the XXVIIth IUPAC Conference will be held in Munich during 21–31 August 1973. At the Conference (for National Delegates and Members of IUPAC bodies) over 100 meetings of various IUPAC Divisions/Sections/Commissions are scheduled; the deliberations will be published eventually in *Comptes Rendus XXVII Conference*. Up-to-date information regarding the XXIVth IUPAC Congress to be held in Hamburg during 3–8 September 1973 is included in the present issue of the Bulletin. The Conference is being organized under 7 sections: High polymers; Chemistry of organic natural products; Solid-state chemistry; Compounds of nonmetals; Applied electrochemistry; Radiochemistry; and Information and Communication in chemistry. In addition two joint symposia are planned: Polypeptide hormones and releasing factors; and Modern methods for treatment of waste water in theory and practice. Details of the Symposium on Contribution of Chemistry to Food Supplies planned at Hamburg just before the Congress (29–31 August 1973) under the joint auspices of IUPAC and IUFoST are also included.

Reports from specific IUPAC Committees included in the *Information Bulletin* (December 1972) from: Section on Fermentation Industries, Section on Water Quality, Commission on Analytical Reactions and Reagents, Commission on Physicochemical Measurements and Standards, Section on Organic Coatings, Commission on Automation in Clinical Chemistry, Commission on Quantities and Units in Clinical Chemistry, Section on Clinical Chemistry, Commission on Equilibrium Data, Commission on Colloid and Surface Chemistry, Committee on Publications, Section on Food, Coordinating Committee for Analytical Methods for CEE and IARC, and Section on Medicinal Chemistry.

Brief accounts of 18 IUPAC-sponsored Symposia held in 1972 are included together with detailed information on 10 forthcoming IUPAC-sponsored Symposia.

Other features are listings of final (definitive) reports published in *Pure and Applied Chemistry* during 1972 and of the latest tentative nomenclature reports and technical reports published as appendices to the Bulletin. IUPAC

#### **Stipendium zum Besuch des Postgraduate Course in Nutrition an der Universität Cambridge**

Die Stiftung zur Förderung der Ernährungsforschung in der Schweiz stellt jungen Ärzten und Naturwissenschaftlern Stipendien zur Verfügung zwecks Besuch des «Postgraduate Diploma Course in Nutrition» an der Universität Cambridge (England). Der nächste Kurs beginnt im September 1973; Dauer ein Jahr. Dieser vermittelt den Absolventen eine Grundausbildung auf dem Gebiet der experimentellen Ernährungsforschung. Gute Englischkenntnisse sind unerlässlich. Die Höhe des Stipendiums entspricht den an Schweizer Universitäten üblichen Ansätzen, plus Reisekosten. Bewerbungen für den nächsten Kurs sind bis zum 15. März 1973 an den Präsidenten der Stiftung, Prof. Dr. med. H. Aebi, Medizinisch-Chemisches Institut der Universität Bern, Postfach, 3000 Bern 9, zu richten.

#### **Menschliches Parathormon**

##### *Biologisch aktives Fragment in der Struktur aufgeklärt und synthetisiert*

Wissenschaftlern an den amerikanischen National Institutes of Health in Bethesda (Maryland, USA), an der Mayo-Klinik in Rochester (Minnesota, USA) und bei CIBA-GEIGY AG, Basel, ist es gelungen, die chemische Struktur eines biologisch aktiven Fragments von menschlichem Parathormon aufzuklären und das aktive Teilstück zu synthetisieren. Pa-

rathormon wird in den Nebenschilddrüsen gebildet und von da in das Blut ausgeschieden. Es ist ein Eiweißkörper (Protein), wirkt auf die Zellen der Knochen, der Nieren und des Verdauungstraktes und sichert durch seine Wirkung einen konstanten Calciumspiegel im Blut.

Während die amerikanischen Forscher die Struktur der aktiven Teilsequenz des menschlichen Parathormons aufklären konnten, gelang einer Forschergruppe der CIBA-GEIGY AG in Basel die Synthese des Hormonfragments, das die ersten 34 Aminosäuren umfaßt. Dieses künstliche Peptidhormon hat sich als biologisch aktiv erwiesen.

Diese Zusammenarbeit hat zur Erkenntnis geführt, daß das menschliche Parathormon sich in seiner chemischen Struktur merklich von tierischem Parathormon unterscheidet. Zudem ist es jetzt zum ersten Male möglich geworden, genügende Mengen der aktiven Sequenz des Hormons zu synthetisieren und damit für verschiedene experimentelle Studien verfügbar zu machen, z. B. zum Studium der Rolle von Parathormon beim Calciumstoffwechsel und bei Knochenerkrankungen, zur Ausarbeitung von Bestimmungsmethoden von Parathormon im menschlichen Blut und zur Abklärung der therapeutischen Verwendbarkeit des Hormons.

Die Zusammenarbeit der Schweizer Forschungsgruppe mit den amerikanischen Wissenschaftlern wurde durch die Anstrengungen der Europäischen Parathormon-Studiengruppe ermöglicht, die in Basel ins Leben gerufen worden ist und an der 22 klinische Laboratorien aus der Schweiz, Belgien, Deutschland, Holland und Schweden beteiligt sind.

Ausführlichere Informationen sind beim Publizitätsdienst, CIBA-GEIGY, erhältlich.

#### **25 Jahre Polymetron AG**

Vor 25 Jahren gründete Charles-Louis Gauchat, dipl. El.-Ing. ETH/SIA, die Polymetron, die seit 1967 Mitglied der Zellweger-Gruppe ist. Die Polymetron spezialisierte sich praktisch seit ihrem Bestehen – abgesehen von einigen elektronischen Tastversuchen – auf dem Gebiete der elektrochemischen Meß- und Regeltechnik. Sie entwickelt, fabriziert und vertreibt Geräte und Anlagen für pH-, Redox-, Ionenkonzentrations- und Leitfähigkeitsmessungen.

Von ihren Leistungen dürfen erwähnt werden, daß sie

- Instrumente für die Automation der ersten Penicillinfabrik Europas baute,
- ultraschallgereinigte Sonden für das zuverlässige Regeln von Prozessen in der Zucker- und Papierindustrie konstruierte,
- selbstreinigende Sonden für das Messen des pH-Wertes in hochkorrosiven, flußsäurehaltigen Wässern mit Erfolg einsetzte,
- automatische Analysengeräte für das Messen und Regeln der Konzentration von Phosphatierbädern für Autokarrosorien entwickelte. Diese Automaten bewähren sich seit Jahren bei namhaften europäischen und japanischen Automobilfabriken.

Polymetrons große Erfahrung und rege Forschungstätigkeit waren die Voraussetzung für die neueste Entwicklung, nämlich chemisch-elektrische Wandler (Condimat) für das Erfassen diverser Ionenkonzentrationen in industriellen chemischen Prozessen.

Nicht zuletzt hat Polymetron für den Umweltschutz bis heute die Instrumentierung und das Know-How für über 1000 Anlagen zum Entgiften und Neutralisieren von industriellen Abwässern geliefert. Zudem arbeitet Polymetron bereits weiter an der Instrumentierung für zentrale Entgiftungsanlagen, wie sie in den nächsten Jahren regional bei jeder größeren Stadt oder Industrie entstehen werden. G.

**Maß + Gewicht**

*Amtliche Berichtigung der Verordnung über verbindliche Angaben in Handel und Verkehr mit meßbaren Gütern (Deklarationsverordnung)*

Zu den Änderungen, welche der Bundesrat am 16. August 1972 an der Verordnung vom 15. Juli 1970 beschlossen hat (siehe *Chimia* 26 [1972] 605, Heft 11, November: «Zum Stand der Bundesgesetzgebung über Maß und Gewicht»), ist in der Sammlung der eidgenössischen Gesetze Nr. 49/1972 vom 1. Dezember 1972 eine Berichtigung des Eidgenössischen Finanz- und Zolldepartementes vom 1. Dezember 1972 publiziert worden, welche sich auf Artikel 2, Absatz 5, sowie auf Artikel 31, Sachüberschrift, und Absatz 1 bezieht.

Bis zum Redaktionsschluß dieser *Chimia*-Nummer ist von einem Neudruck der revidierten und berichtigten Verordnung nichts bekanntgeworden.

E. A. D.

**Veranstaltungen****Inland**

Basler Chemische Gesellschaft. 25. Januar: Prof. Dr. H. Schmid (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), Photochemische Reaktionen von heterozyklischen Verbindungen. – 8. Februar: Prof. Dr. K. Kirschner (Biozentrum der Universität Basel), Die Rolle von Strukturwandlungen bei Enzymen (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Institutes für Organische Chemie der Universität).

Berner Chemische Gesellschaft. 26. Januar: Prof. Dr. W. Stumm (ETH, EAWAG, Dübendorf), Die Verunreinigung von Wasser und Atmosphäre mit Schwermetallen. – 9. Februar: Prof. Dr. O. Kratky (Universität Graz), Röntgenkleinwinkelstreuung, ein Verfahren zum Studium von Makromolekülen und kolloiden Teilchen (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität).

Biochemische Vereinigung Bern. 18. Januar: Prof. Dr. K. Winterhalter (Miescher-Institut, Basel), Die Molekularbiologie des Hämoglobins. – 25. Januar: PD Dr. Ganzoni (Medizinische Universitäts-Poliklinik, Zürich), Klinische Aspekte des Erythrozytenstoffwechsels (jeweils 17.00 Uhr im Hörsaal des Medizinisch-Chemischen Instituts der Universität).

Chemische Gesellschaft Freiburg. 23. Januar: Professeur G. Cauquis (Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble), Redoxphenomena of some organic and inorganic species in organic media studied by electrochemical means.

Société Vaudoise des Sciences Naturelles – Section Chimie. 17 janvier: Prof. Dr. E. Fluck (Institut für anorganische Chemie der Universität Stuttgart), Some new results in phosphorus-nitrogen chemistry. – 31 janvier: J. J. Delpuech (professeur à l'Université de Nancy), Solvatation de cations diamagnétiques par Résonance Magnétique Nucléaire ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ). – 14 février: Professeur J. Mathieu (Directeur des Recherches Prospectives, Centre de Recherches Roussel UCLAF, Romainville, France), Problèmes de préparation industrielle de stéroïdes optiquement actifs par synthèse totale (à 17 h. 30 dans l'auditoire B 100 de l'EPF, avenue de Cour 33, Lausanne).

Chemische Gesellschaft Zürich. 24. Januar: Professor L. S. Bartell (Department of Chemistry, University of Michigan, Ann Arbor), Molecular Structure: Theory versus the Truth. – 7. Februar: Prof. Dr. Dr. h. c. O. Kratky (Institut für

Röntgenfeinstrukturforschung der Universität Graz), Das Studium der Hochpolymeren und Biopolymeren mit Röntgenkleinwinkelmethode (jeweils 18.15 Uhr im Saal D 2, Chemiegebäude der ETH Zürich).

Chemisches Kolloquium der Universität Zürich. 16. Januar: Professor H. G. von Schnering (Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster), Chemie und Strukturchemie der Polyphosphide. – 30. Januar: Frau Professor J. Ficini (Laboratoire de chimie organique, Faculté des Sciences de Paris), Some recent aspects of ynamine chemistry. – 6. Februar: PD Dr. E. Haselbach (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel), Möglichkeiten und Grenzen theoretischer Berechnungen in der Chemie: einige Beispiele. – 13. Februar: Prof. Dr. Ch. Tamm (Institut für Organische Chemie der Universität Basel), Titel noch nicht bekannt (jeweils 17.00 Uhr im Hörsaal der Chemischen Institute der Universität Zürich, Rämistraße 76).

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich. 25. Januar: Prof. Dr. E. Menzel (Institut für Physik, Technische Universität Braunschweig), Holographie mit teilkohärentem Licht. – 8. Februar: Dr. G. Schmahl (Universitätssternwarte Göttingen), Holographische Methoden zur Erzeugung von Beugungsoptiken unter Verwendung von Photoresist-Schichten (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal 22 f, Clausiusstraße 25).

**Weiterbildungskurs in Bioengineering**

Am mikrobiologischen Institut ETH Zürich findet vom 26. 2. bis 9. 3. 1973 ein Weiterbildungskurs für mikrobielle Kulturverfahren und Bioengineering statt. In einem ersten theoretischen Teil werden die Aspekte von Mass Transfer und Reactor Design, Wachstumsdynamik sowie Enzymengineering behandelt. Im praktischen zweiten Teil wird Schwerpunkt auf Züchtungs- und Meßmethoden der Mikrobiologie gelegt. Der Kurs ist zur Weiterbildung auf Nachdiplomenebene (Doktoranden, Hochschulabsolventen mit Industrierfahrungen) vorgesehen. Es ist auch möglich, nur die Vorträge des theoretischen Teils zu besuchen. Sprachen: englisch und deutsch. Anmeldung bis spätestens 31. Januar 1973 an Prof. Dr. A. Fiechter, Mikrobiologisches Institut ETH, Weinbergstraße 38, 8006 Zürich, Tel. 01 32 62 11, intern 3320, wo auch Auskunft erteilt wird.

**Ausland****Veranstaltungen der Gesellschaft Deutscher Chemiker 1973**

Anfang März: Fachgruppe «Photochemie» Vortragstagung in Göttingen

26. bis 30. März: Chemie-Dozententagung in Münster

1. bis 5. April: Euchem-Konferenz «Festkörperchemie bei hohen Drucken», Schloß Elmau bei Mittenwald

2. bis 6. April: Arbeitsgemeinschaft Massenspektrometrie in der Fachgruppe «Analytische Chemie» – Frühjahrstagung der Sektion «Atomare und Molekulare Stoßprozesse» in München

Woche vom 2. bis 7. April: Gemeinsame Fachgruppentagung in Erlangen-Nürnberg unter Beteiligung der Fachgruppen «Analytische Chemie», «Kern-, Radio- und Strahlenchemie», «Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie», «Wasserchemie», «Deutscher Arbeitskreis für Spektroskopie in der Fachgruppe Analytische Chemie»

5. und 6. April: Fachgruppe «Festkörperchemie», Vortragstagung über Hartstoffe in Lindau

28. bis 30. Mai: Fachgruppe «Wasserchemie», Jahrestagung in Bad Zwischenahn bei Oldenburg

20. Juni: Fachgruppe «Freiberufliche Chemiker», Vortragstagung in Frankfurt am Main

25. Juni: G D Ch-Chemietag mit Festsitzung anlässlich der Achema 1973 in Frankfurt am Main
- Sommer 1973: Arbeitskreis «Chromatographie» in der Fachgruppe «Analytische Chemie», Diskussionstagung in Bochum
3. bis 8. September: XXIV. IUPAC-Kongreß (Internationaler Kongreß für Reine und Angewandte Chemie) in Hamburg, Sektion 1 Hochpolymere, Sektion 2 Chemie organischer Naturstoffe, Sektion 3 Festkörperchemie, Sektion 4 Nichtmetallverbindungen, Sektion 5 Angewandte Elektrochemie, Sektion 6 Radiochemie, Sektion 7 Symposium über Chemieinformation und -kommunikation; Symposia: Joint Symposium «Medizinische Chemie», Joint Symposium «Moderne Methoden der Abwasserbehandlung in Theorie und Praxis»
10. bis 14. September: Fachgruppe «Kern-, Radio- und Strahlenchemie» gemeinsam mit der Kernforschungsanlage Jülich, 7th International Hot Atom Chemistry Symposium in Jülich
18. September: Fachgruppe «Wasserchemie», Vortragsveranstaltung im Haus der Technik, Essen
26. bis 28. September: Fachgruppe «Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie», Deutscher Lebensmittelchemikertag 1973 in Dortmund
- Herbst 1973: Fachgruppe «Gewerblicher Rechtsschutz», Vortragstagung in München
27. bis 29. September: Fachgruppe «Chemieunterricht», Jahrestagung in Marburg
4. und 5. Oktober: Fachgruppe «Angewandte Elektrochemie», Vortragstagung in Ludwigshafen
9. bis 13. Oktober: 40. Vortragstagung der Fachgruppe «Anstrichstoffe und Pigmente» gemeinsam mit der Deutschen Gesellschaft für Lackforschung e. V. in Bad Neuenahr
10. bis 15. Oktober: 5. Europäisches Symposium «Lebensmittel» – Einfluß der Rheologie auf die Lebensmittelverarbeitung und die Lebensmitteleigenschaften in Zürich
11. bis 12. Oktober: Fachgruppe «Geschichte der Chemie», Vortragstagung in Frankfurt am Main
3. bis 5. Dezember: Fachgruppe «Wasserchemie», Seminar der Technischen Akademie in Wuppertal – Chemische, physikalische und biologische Analysemethoden zur Wasser- und Abwasseruntersuchung

Unterlagen über die genannten Veranstaltungen können nach Erscheinen auf Anforderung durch die GDCh-Geschäftsstelle, 6000 Frankfurt am Main, Postfach 119 075, zur Verfügung gestellt werden.

## Bücher

**Physical Methods of Chemistry.** Editors: A. Weissberger and B. W. Rossiter. Techniques of Chemistry, Vol. I. Wiley-Interscience, New York/London 1972.

*Part III A:* Refraction, Scattering of Light, and Microscopy. XVI+791 pages. Bound £ 13.80. Interferometry (R. N. O'Brien, 73 S., 160 Zit.). Light Scattering (G. Oster, 42 S., 158 Zit.). Light Microscopy (G. G. Cocks and E. E. Jelley, 169 S., 243 Zit.). Electron Microscopy (R. G. Scott and A. N. McKee, 147 S., 290 Zit.). Microwave Spectroscopy (W. H. Flygare, 58 S., 78 Zit.). Electron Spin Resonance (P. H. Rieger, 98 S., 138 Zit.). Nuclear Magnetic Resonance (N. Muller, 112 S., 250 Zit.). X-Ray Microscopy (R. V. Ely, 63 S., 273 Zit.). 2 Seiten Schlagwortregister.

*Part III B:* Spectroscopy and Spectrometry in the Infrared, Visible, and Ultraviolet. XVI+715 pages. Bound £ 13.00. Infrared Spectroscopy (D. H. Anderson and N. B. Woodall, 84 S., 95 Zit.). Raman Spectroscopy (J. R. Durig

and W. C. Harris, 119 S., 229 Zit.). Visible and Ultraviolet Spectrophotometry (F. Grum, 219 S., 459 Zit.). The Determination of Fluorescence and Phosphorescence (N. Wotherpoon, G. K. Oster and Gerald Oster, 55 S., 146 Zit.). Atomic Absorption Spectroscopy (R. T. Ambrose, 34 S., 139 Zit.). Absorption Spectroscopy of Transient Species (W. G. Herkstroeter, 55 S., 156 Zit.). Spectroscopy of Monolayer Assemblies (H. Kuhn, D. Möbius and H. Bücher, 123 S., 232 Zit.). 13 Seiten Schlagwortregister.

*Part III C:* Polarimetry. XIV+513 pages. Bound £ 9.95. Theory of Optical Rotation (D. J. Caldwell and H. Eyring, 50 S., 11 Zit.). Optical Rotation—Experimental Techniques and Physical Optics (W. Heller and H. G. Curme, 129 S., 277 Zit.). Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism (P. Crabbé and A. C. Parker, 86 S., 290 Zit.). Streaming Birefringence (A. Peterlin and P. Munk, 112 S., 215 Zit.). The Faraday Effect (J. M. Thorne, 12 S., 15 Zit.). The Kerr Effect (Catherine G. Le Fèvre and R. J. W. Le Fèvre, 51 S., 144 Zit.). Ellipsometry (N. M. Bashara, A. C. Hall and A. B. Buckmann, 50 S., 103 Zit.). 9 Seiten Schlagwortregister.

*Part III D:* X-Ray, Nuclear, Molecular Beam, and Radioactivity Methods. XIV+705 pages. Bound £ 12.60. X-Ray Crystal Structure Analysis (W. N. Lipscomb and R. A. Jacobson, 123 S., 84 Zit.). Electron Diffraction by Gases (L. S. Bartell, 33 S., 71 Zit.). Neutron Scattering (J. M. Hastings and W. C. Hamilton, 54 S., 56 Zit.). Experimental Aspects of Mössbauer Spectroscopy (R. H. Herber and Y. Hazony, 90 S., 226 Zit.). Photoelectron Spectroscopy (R. G. Albridge, 58 S., 158 Zit.). Molecular Beams in Chemistry (J. E. Jordan, E. A. Mason and I. Amdur, 80 S., 248 Zit.). Neutron Activation Analysis (V. P. Guinn, 52 S., 19 Zit.). Positronium Annihilation (J. A. Merrigan, J. H. Green, and S.-J. Tao, 84 S., 227 Zit.). The Measurement of Radioactivity (H. M. Clark, 70 S., 208 Zit.). Gamma-Ray Spectrometry (J. M. Nielsen, 26 S., 34 Zit.). 17 Seiten Schlagwortregister.

*Part IV:* Determination of Mass, Transport and Electrical-Magnetic Properties. XII+561 pages. Bound £ 12.75. Weighing (A. H. Corwin, 55 S., 109 Zit.). Determination of Density (N. Bauer and S. Z. Lewin, 65 S., 124 Zit.). Determination of Particle Size and Molecular Weight (G. L. Beyer, 77 S., 369 Zit.). Experimental Methods for Studying Diffusion in Liquids, Gases, and Solids (P. J. Dunlop, B. J. Steel and J. E. Lane (142 S., 470 Zit.). Determination of Dielectric Constant and Loss (W. E. Vaughan, Cp. Smyth and J. G. Powles, 43 S., 146 Zit.). Determination of Dipole Moments (C. P. Smyth, 32 S., 71 Zit.). Techniques for Measuring Magnetic Susceptibility (L. N. Mulay, 120 S., 179 Zit.). 7 Seiten Schlagwortregister.

*Part V:* Determination of Thermodynamic and Surface Properties. XIV+603 pages. Bound £ 12.90. Temperature Measurement (J. M. Sturtevant, 22 S., 37 Zit.). Determination of Pressure and Volume (G. W. Thomson and D. R. Douslin, 80 S., 173 Zit.). Determination of Melting and Freezing Temperatures (E. L. Skau and J. C. Arthur jr., 90 S., 243 Zit.). Determination of Boiling and Condensation Temperatures (J. R. Anderson, 55 S., 35 Zit.). Determination of Solubility (W. J. Mader and L. T. Grady, 50 S., 91 Zit.). Determination of Osmotic Pressure (J. R. Overton, 36 S., 68 Zit.). Calorimetry (J. M. Sturtevant, 76 S., 219 Zit.). Differential Thermal Analysis (B. Wunderlich, 72 S., 111 Zit.). Determination of Surface and Interfacial Tension (A. E. Alexander and J. B. Hayter, 53 S., 124 Zit.). Determination of Properties of Insoluble Monolayers at Mobile Interfaces (A. E. Alexander and G. E. Hibberd, 31 S., 75 Zit.). 13 Seiten Schlagwortregister.

Mit den vorliegenden Bänden kommt die Serie «Physical Methods in Chemistry» zum Abschluß. Es ist den Herausgebern gelungen, ein Werk einer Vielzahl von Autoren innerhalb eines Jahres in zehn Büchern herauszugeben. Für

diese wohl nahezu einmalige Parforce-Leistung muß den beiden Herausgebern und dem Verlag gratuliert werden, um so mehr, als recht oft die Literaturzitate auf den letzten Stand gebracht worden sind. Der Preis, der dafür bezahlt werden mußte, ist aber leider hoch: Die Qualität der einzelnen Artikel variiert von Miserabel bis Ausgezeichnet. Für die vorliegenden Bände gilt das gleiche, was wir für die früher erschienenen Teile ausführten (I: Components of Scientific Instruments, Automatic and Control, Computers, *Chimia* 25 [1971] 378, II: Electrochemical Methods, *Chimia* 26 [1972] 222). Es würde den Umfang dieser Zeitschrift (und auch die Kapazität des Referenten...) bei weitem überschreiten, wollte man die Kapitel einzeln besprechen. Es gibt welche, die unter jeder Kritik stehen. Sie sind glücklicherweise oft kurz. Andere bringen Wiederholungen von Altbekanntem. Der aufmerksame Leser wird zuweilen feststellen, daß im gleichen Buch eine bestimmte Größe auf verschiedene Weise definiert wird. Ein Autor bringt sogar das Kunststück fertig, seine eigenen Definitionen nicht zu benutzen! Die größere Anzahl der Kapitel darf als gut oder sogar als ausgezeichnet beurteilt werden. Selbst der Spezialist der Branche wird diese mit Gewinn lesen. – Das Ziel der Serie war, eine Zusammenstellung physikalischer Methoden in der Chemie zu geben. Ist dieses Ziel erreicht worden? Zunächst ist festzustellen, daß wichtige Gebiete fehlen. Der interessierte Chemiker wird z. B. vergeblich Auskunft über spezifische Oberflächenbestimmungen, Massenspektroskopie, Quadrupolresonanz, Chromatographische Methoden usw. suchen. Es ist natürlich nicht leicht, die Grenze zu ziehen; es will mir aber scheinen, daß diese Grenzziehung zu willkürlich ist. Die Gewichte, die den einzelnen Gebieten zugeteilt worden sind, variieren stark. Die Spektroskopie ist sowohl quantitativ wie auch qualitativ bevorzugt. Die Wahl einiger etwas unerwarteter und etwas aus dem Rahmen fallender Kapitel bringt etwas Farbe und Leben in die Serie. Wir vermischen ein Autorenregister. Ein zusammenfassendes Schlagwortregister oder zum mindesten ein komplettes Inhaltsverzeichnis aller Bände im letzten Band hätte die Arbeit desjenigen erleichtert, der über ein bestimmtes Gebiet Auskunft möchte, da die Aufteilung in einzelne Bände nicht immer klar ist. Daß Hinweise auf Substanzen im Register fehlen, entspricht der Idee der Serie, über Methoden zu berichten. Wer sich über ein bestimmtes Gebiet informieren will, wird mit Vorteil zu dieser Serie greifen. Er wird vielleicht mit Überraschung feststellen, daß das gesuchte Gebiet nicht besprochen ist. In den meisten Fällen wird er die gewünschte Auskunft finden und auch sehr rasch feststellen, ob der Artikel lesenswert ist. Er wird beim Durchblättern mit Sicherheit auf einen Artikel stoßen, den er nicht gesucht hat, der aber sein Interesse erregt. Dies ist den Herausgebern zugute zu halten. Er wird aber wahrscheinlich mit dem Referenten einig gehen, der gewünscht hätte, daß sich die Herausgeber etwas mehr Zeit genommen hätten, die einzelnen Arbeiten zu koordinieren.

T. Gäumann

**Molecular Photoelectron Spectroscopy.** Herausgegeben von *D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker und C. R. Brundle*. X + 386 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, London/New York 1970. Gebunden 140 s.

Das vorliegende, 1970 erstmals erschienene Buch beschreibt die photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen, die vor allem von seiten der Autoren im Verlaufe von etwa sieben Jahren an einer großen Zahl von chemischen Verbindungen durchgeführt worden sind. Nach einer knappen Einführung in die experimentelle Technik werden auf über 300 Seiten die PE-Spektren von einzelnen Verbindungen reproduziert und analysiert, wobei auch Resultate von quantenchemischen Rechnungen in die Diskussion ein-

bezogen werden. Dieser Aufbau bedingt, daß das Werk weniger als ein Lehrbuch, sondern eher als ein bzw. das Handbuch der Photoelektronenspektroskopie bezeichnet werden muß. Es richtet sich somit an elektronenspektroskopisch orientierte Fachkreise, für die es eine unentbehrliche Fundgrube von Vergleichsmaterial darstellt. Dabei ist zu bemerken, daß sowohl Qualität wie auch Interpretation von gewissen Spektren im Zeitraume 1970–1972 bedeutende Verbesserungen bzw. Veränderungen erfahren haben. Diese rasche Entwicklung ist aber nicht zuletzt auf den stimulierenden Einfluß des vorliegenden «Klassikers» der Photoelektronenspektroskopie zurückzuführen. E. Haselbach

**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.–.

Diese Sammlung von überarbeiteten Vorträgen, welche im Rahmen eines Kurses an der University of Birmingham (England) im Frühjahr 1971 gehalten wurden, soll eine Übersicht vermitteln über die modernen Anwendungen oxidischer Materialien. Neben Fortschritten auf den traditionellen Gebieten der keramischen Werkstoffe und der Gläser werden auch modernere Anwendungsbereiche in der Optik und Elektronik behandelt. Die letzteren umfassen Laser, Oxide mit akusto- und elektro-optischen Eigenschaften, Piezo- und Ferroelektrika, Ferrite und Phosphore. Ausgesprochen technologisch orientiert sind die Beiträge über oxidische Substrate in der Mikroelektronik und Oxide in Verbundwerkstoffen (Composites). Der Umfang des Buches wirkt ausgesprochen bescheiden angesichts der Größe des angegebenen Gebietes, und einige spürbare Lücken sind wohl dem Umstand zuzuschreiben, daß die meisten der recht zahlreichen Autoren aus demselben Laboratorium (Royal Radar Establishment in Malvern) stammen. Fast alle Beiträge weisen längere Literaturverzeichnisse auf, und das Buch ist mit einem brauchbaren Sachregister versehen. Theoretische Kenntnisse werden nur in ganz beschränktem Maße vorausgesetzt, und das Buch kann vor allem dem materialwissenschaftlich interessierten Leser zur Orientierung dienen. W. M. Meier

**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, New York/Toronto 1972. Gebunden £ 5.75.

Der vorliegende Band ist in vier Kapitel gegliedert. Am Ende jeden Kapitels befinden sich Literaturzitate und Hinweise auf Spezialartikel, die es dem Leser ermöglichen, sich rasch einzuarbeiten. Im ersten Kapitel wird die Valenzbond(VB)-Methode und die Molekular-Orbital(MO)-Methode besprochen, wobei das größere Gewicht auf die VB-Methode gelegt wird. Der *open-shell*-Fall wird kurz gestreift, und die Wolfsberg-Helmholtz-Methode wird im Abschnitt über Semiempirische Methoden als einzige Methode vorgestellt und kritisiert. Die Behauptung, daß diese Methode nicht rotationsinvariant sei (Seite 50), ist falsch. Richtig wäre, daß die Resultate von der Hybridisierung des Basissatzes abhängen. Dieser mehr allgemeinen Einführung (66 Seiten) folgen im Kapitel 2 und 4 einige Beispiele. Im Kapitel 2 (30 Seiten) wird die Elektronenstruktur von  $SF_6$ ,  $SF_4$ ,  $SF_5$ ,  $PF_5$  und  $ClF_3$ , im Kapitel 4 (20 Seiten) die Elektronenstruktur von  $XeF_2$ ,  $XeF_4$  und  $XeF_6$  besprochen. In beiden Kapiteln wird der VB-Methode mehr Platz als der MO-Methode eingeräumt. Eine ausführliche Behandlung der letzteren und die Gegenüberstellung beider Methoden wäre wünschenswert gewesen. Den Übergangs-

metallkomplexen werden im Kapitel 3 nur 34 Seiten gewidmet, was im Vergleich zu den oben erwähnten Fluorverbindungen sehr wenig ist. Das vorliegende Buch richtet sich in erster Linie an den Hochschulchemiker, der bereits genügend Kenntnisse auf dem Gebiet der Quantenmechanik aufweist. Der Preis ist vielleicht für die 172 Seiten etwas zu hoch angesetzt.

R. Gleiter

**Nie den Mut verlieren.** Erinnerungen an Schicksalsjahre der Deutschen Chemie. Von K. Winnacker. 528 Seiten. Econ-Verlag, Düsseldorf/Wien. Gebunden DM 28,-.

Wer dieses Buch in die Hand nimmt, wird von der ersten bis zur letzten Seite gefesselt. Aus dem Titel könnte man zwar irrtümlich entnehmen, es handle sich um persönliche Alterserinnerungen eines arrivierten Mannes, wie sie heutzutage etwa üblich sind. Nun ist es aber das große Verdienst Professor K. Winnackers, in diesem Werk einen weltweiten chemiehistorischen Abriss verfaßt zu haben, insbesondere die faszinierende und wechselvolle Entwicklung der Chemie Deutschlands in diesem Jahrhundert, die sich vollständig auf dem aktuellen kulturellen und politischen Geschehen der Zeit widerspiegelt, wie man ihn nur selten zu lesen bekommt. Wenn Winnacker in seinem zum Teil ergreifenden Kapitel über seinen großen Lehrer Berl schreibt: «Doch Berl verstand es, mir das Untrennbare von Vergangenheit und Gegenwart klarzumachen. Heute bekomme ich manchmal heftige Gewissensbisse, wenn ich feststelle, wie wenig wir für die Geschichte der Naturwissenschaften tun», so ist dies nicht nur eine bittere Erkenntnis, sondern man spürt das persönliche Anliegen des Autors heraus, diese den Naturwissenschaften unwürdigen Verhältnisse möglichst zu verbessern, was er nun mit einem tiefgründigen persönlichen Beitrag zur Geschichte der Chemie Deutschlands auf schönste Weise verwirklicht hat. Viele biographische Beiträge, treffende kritische Bemerkungen und anregende Anekdoten tragen zur Auflockerung bei und machen das Werk zu einer äußerst anregenden Lektüre. Die ältere Generation wird Winnackers *Nie den Mut verlieren* schmunzelnd zur Kenntnis nehmen, aber unter der jüngeren Generation muß dieses Buch wie ein «Lehrmittel» stark verbreitet werden.

E. Rey

**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.

Ein Lehrbuch und eine dazugehörige Praktikumsanleitung von besonderer Prägung! Der Lehrbuchtext wurde von den Autoren für 1- bis 2-Semester-Kurse in «College Chemistry» geschrieben, d. h. für Studierende, die sich nur relativ kurze Zeit mit Chemie befassen können, nicht für Chemie-Hauptfach-Studenten. 13 von insgesamt 25 Kapiteln vermitteln auf etwa 270 Seiten allgemeine Chemie, knapp und klar geschrieben, mit vielen Figuren. In den übrigen Kapiteln (etwa 350 Seiten) gehen die Autoren bewußt darauf aus, die natürliche Neugierde gerade dieser Studenten anzusprechen und ihr Interesse zu stimulieren, indem sie zeigen, was angewandte Chemie für das Leben jedes Kulturmenschen gebracht und was für Gefahren sie aber auch heraufbeschworen hat. Einige Kapitelüberschriften lassen bereits das Konzept der Autoren erkennen: Wissenschaft und Technologie als neue Philosophie – Wertvolle Stoffe aus Boden, Meer und Luft – Einige Anwendungen der organischen Chemie – Synthetische Riesmoleküle – Biochemische Prozesse – Giftige Substanzen in der Umwelt – Nutzung und Mißbrauch des Wassers – Luftverschmutzung – Verbraucher-Chemie (Nahrung, Medi-

kamente, Kosmetische Produkte, Reinigungsmittel u. a.) – Kernenergie. Auch diese Kapitel sind anregend geschrieben und sehr reich mit Modellzeichnungen und Photos (zum Teil farbig) illustriert. Das Laboratoriumsbuch enthält Vorschriften für 44 zum Buchtext passende Experimente, die von einer Molekulargewichtsbestimmung aus der Dampfdichte mit einfachen Mitteln über die Synthese von Aspirin bis zur Herstellung einer Haut-Crème reichen. Das Textbuch dürfte viele Studierende mit Chemie als Nebenfach ansprechen. Beide Bücher enthalten mancherlei Anregungen für Lehrer und Dozenten, die entsprechende Unterrichtsverpflichtungen haben und denen es nicht nur darum geht, korrektes Wissen zu vermitteln, sondern ihre Hörer auch zu fesseln.

H. Nitschmann

**Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 15.** Edited by S. J. Lippard. VII+488 Seiten. Wiley-Interscience. New York/London 1972. Gebunden £ 6.25.

Der neueste Band dieser Fortschrittsreihe liegt in neuer Aufmachung vor. Das Format und die ungefähre Seitenzahl sind zwar gleichgeblieben, jedoch werden von nun an die mit Schreibmaschine getippten Manuskripte im billigeren Photodruckverfahren direkt reproduziert. Dadurch wird nach Angabe des Herausgebers die Zeit zwischen Empfang der Manuskripte und Erscheinen eines Bandes erheblich verkürzt. Der Preis des Buches ist um fast die Hälfte gesenkt worden, was aber für den Käufer nicht ins Gewicht fällt, denn es kann nur noch etwa die Hälfte des früheren Textumfanges auf einer Seite untergebracht werden. Dies wirkt sich etwas nachteilig auf die Übersichtlichkeit aus. Auch bei diesem Band ist das Niveau der Beiträge gut, und er dürfte wie die vorausgehenden noch längere Zeit als Nachschlagewerk benützt werden. L. H. Long gibt eine Übersicht über die molekularen Eigenschaften und die präparative Chemie von Diboran. R. V. Parish berichtet über die Interpretation von  $^{119}\text{Sn}$ -Mößbauer-Spektren von Sn(II)- und Sn(IV)-Verbindungen. G. Gordon, G. Kieffer und D. H. Rosenblatt berichten über die Chemie des Chlordioxids und dessen Anwendungen in der präparativen Chemie. Insbesondere werden mechanistische Aspekte von zahlreichen Reaktionen dieses kräftigen Oxidationsmittels detailliert diskutiert. R. B. King gibt eine Übersicht über Darstellung und Eigenschaften der enormen Zahl bekannter Clusterverbindungen der Übergangsmetalle.

G. Geier

**Advances in Organic Chemistry. Methods and Results.** Vol. 8. Herausgegeben von E. C. Taylor. X + 459 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1972. £ 7.30.

In dieser seit elf Jahren erscheinenden Buchreihe wird über Fortschritte der präparativen organischen Chemie und solche auf dem Gebiet physikalisch-chemischer Methoden zur Konstitutionsermittlung in Übersichtsreferaten berichtet. Von den fünf Kapiteln des vorliegenden 8. Bandes sind vier synthetischen Problemen und eines analytischen Methoden gewidmet. A. J. Birch und G. Subba Rao referieren umfassend über die in den letzten Jahren ausgearbeiteten Variationen der Reduktionsmethode mit Metallen in flüssigem Ammoniak und aliphatischen Aminen. Das folgende Kapitel befaßt sich mit der Bereitung makrozyklischer Verbindungen (Ringgliederzahl 12 und mehr), wobei zunächst eine Übersicht früherer Methoden geboten wird. Der Abschnitt konzentriert sich im wesentlichen auf die vom Autor des Kapitels, P. R. Story, entwickelte Methode der thermischen (180 bis 200 °) oder photochemischen Fragmentierung von Peroxiden aus zyklischen Ketonen. Nach dieser Methode ließen sich sämtliche carbozyklischen Systeme mit 8 bis 33 Ringgliedern aufbauen. Leider bringt auch diese Arbeit, wie die früheren einschlägigen Originalarbeiten, nur spärliche experimentelle Angaben. Silicium-

Derivate als Hilfsreagentien in der organischen Synthese werden von J. F. Klebe beschrieben. Außer dem Buch von A. E. Pierce, *Silylation of Organic Compounds*, 1968, stammt die letzte zusammenfassende Darstellung dieser an Bedeutung stets zunehmenden synthetischen Methoden aus dem Jahre 1965 (L. Birkofer, *Angewandte Chemie* 77 [1965] 414). Die moderne Übersicht, die auch die zwischen 1965 und 1971 erschienenen Arbeiten erfaßt, entspricht einem Bedürfnis jedes synthetischen Laboratoriums. Das von D. Lednicher verfaßte Kapitel befaßt sich mit dem selektiven Schutz und der Vorbildung funktioneller Gruppen in polyfunktionellen Molekülen. Für eine künftige Entwicklung der synthetischen Chemie, wie sie z. B. von G. H. Ourisson (*Découverte* 1972, 32) mit guten Begründungen prophezeit wird, sind die in diesem Kapitel behandelten Methoden die grundlegenden Voraussetzungen. K. Wiesner beschreibt die Wege und die Ermittlung der Konstitutionen der Zwischenprodukte des Abbaues von Ryanodin, einem natürlichen Insektizid. Das Verfolgen der logischen Zusammenfassung von Einzelbeobachtungen zu einer Konstitutionsformel, die allen Eigenschaften des Moleküls gerecht wird, ist nicht nur lehrreich, sondern ein wissenschaftlicher Genuß ersten Ranges. Das letzte sehr umfangreiche Kapitel beschreibt die Anwendung der Kernresonanz-Spektroskopie zur Strukturermittlung mehrkerniger aromatischer Verbindungen.

O. Schindler

**Biochemical Applications of Mass Spectrometry.** Herausgegeben von G. R. Waller. XIV+872 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 19.75.

Der umfangreiche Band umfaßt neben einer kurzen historischen Einführung (etwa 20 Seiten) drei Hauptteile. Im ersten werden die instrumentellen Grundlagen dargestellt. Dabei erschöpft sich diese Übersicht nicht nur im rein Maschinellen (etwa 30 Seiten), sondern stellt auf etwa 70 Seiten die Kombination MS-Computer und GC-/MS-Computer ausführlich dar. Dafür wird eine originelle Form gewählt: 17 MS-Zentren aus Universitäts- und Industriekreisen (15 in den USA, 2 in Schweden) beschreiben ihren Aufgabenkreis, ihre apparative Ausrüstung, die Art der Datenverarbeitung und ihre Arbeitsorganisation. – Im zweiten Hauptteil des Werkes (etwa 80 Seiten) ist die Interpretation von Massenspektren besprochen. Unter diesem Titel darf der Leser aber nicht eine Abhandlung erwarten, wie sie etwa in einführenden Lehrbüchern über Massenspektrometrie zu finden ist. Vorerst wird hier die Entstehung von Massenspektren aufgrund der Quasi-Gleichgewichts-Theorie eingehend diskutiert (etwa 20 Seiten). Im Anschluß daran werden Hilfsmittel zur Interpretation der Massenspektren vorgestellt: Metastabile Ionen (inkl. IKE-Meßtechnik), computerisierte Bibliothekssuche (7 verschiedene Programme) sowie das Lernprogramm «Dendral». – Den weitaus größten Raum des umfangreichen Werkes beansprucht aber das Kapitel «Anwendungen». Auf über 600 Seiten (!) behandeln verschiedene Autoren bzw. Autorenkollektive in 25 Abschnitten den Einsatz der Massenspektrometrie in biologisch wichtigen Stoffklassen: Fettsäuren und Lipide, Kohlehydrate, Aminosäuren und Peptide, Vitamine und Hormone, Nukleinsäuren und Steroide. Außerdem wird auf spezifisch klinische Anwendungen, Untersuchungen von Metabolismen und Spurenanalysen (Pestizide, Geruchskomponenten usw.) eingegangen. In weiteren Abschnitten kommen zudem speziellere Techniken zur Diskussion, wie etwa der Einsatz von stabilen Isotopen zu Markierzwecken (mit vielen synthetischen Hinweisen), die Möglichkeiten der Massenspektrometrie negativer Ionen, der Feld- und der chemischen Ionisation. Interesse dürfte auch ein Abschnitt über den Einsatz der Massenspektrometrie zur Untersuchung fremder Planeten auf biologische Systeme finden. – Im Appendix des Werkes wurden eine Reihe sehr

nützlicher Angaben zusammengestellt, wie z. B. eine Liste der heute kommerziell erhältlichen Massenspektrometer (mit technischen Daten), eine Orientierung über die MS-Datenbank Aldermaston sowie über Dienste des NIH (National Institute of Health) und der ASMS (American Society for Mass Spectrometry). – Aus dem Aufbau des Werkes geht hervor, daß in erster Linie der Praktiker angesprochen werden soll. 65 anerkannte Autoren aus Industrie und Universitäten haben Beiträge aus ihren Spezialgebieten geschrieben. Die Literatur ist bis Anfang 1970 berücksichtigt und zusammengestellt – allein schon im Kapitel «Anwendungen» mit über 1600 Zitaten. Das vorliegende Buch hat damit den heutigen Standard der biochemischen, wenn nicht sogar der allgemein angewandten organischen Massenspektrometrie weitgehend umschrieben. Deshalb dürften die *Biochemical Applications of Mass Spectrometry* wohl bald auch als Nachschlagewerk Eingang in die Bibliotheken von Biochemikern, Biologen, Agrikulturchemikern und Medizinern finden. – Druck und Ausstattung des Buches sind vorzüglich. Der Preis erscheint angesichts des aufwendigen Satzes (viele Schemata, Spektren usw.) gerechtfertigt.

U. P. Schlunegger

**The Crystalline State.** An Introduction. Von P. Gay. X + 348 Seiten. Verlag Oliver & Boyd, Edinburgh 1972. Gebunden £ 5.00.

Das Buch weist folgende Kapitel auf: 1. Einführung, 2. Zweidimensionale Muster, 3. Stereographische Projektion, 4. Kristallklassen und -systeme, 5. Achsensysteme und Indizierung, 6. Morphologische Kristallographie, 7. Dreidimensionale Gitter und Raumgruppen (Kapitel 1–7 = 178 S.), 8. Röntgenstrahlen und ihre Wechselwirkung mit der kristallinen Materie, 9. Beugung an Einkristallen, 10. Beugung an Pulvern (Kapitel 8–10 = 77 S.), 11. Symmetriebeziehungen bei physikalischen Eigenschaften (26 S.), 12. Imperfektionen von Realkristallen (14 S.), Anhang A: Projektionen und ihre Eigenschaften, B: Berechnungen im Stereogramm, C: Kristallwachstum, D: Verzwilligung bei Kristallen. – Es ist offensichtlich als Text zu einer Einführung in die allgemeine Kristallographie gedacht. Der geometrische Teil und die Röntgenographie sind klar und ansprechend geschrieben und gut illustriert; die übrigen sind etwas kurz und ohne Zusammenhang geraten. Zu begrüßen sind die jedem Kapitel beigegebenen Übungsaufgaben (mit Antworten am Schluß des Buches). Das Ganze macht einen etwas unausgeglichenen Eindruck, kann aber neben einer Vorlesung und zusammen mit andern Lehrbüchern durchaus nützlich sein.

W. Nowacki

**NMR-Basic Principles and Progress.** Editors: P. Diehl, E. Fluck, and R. Kosfeld. Vol. 7: NMR of Molecules Oriented in Electric Fields. Von C. W. Hilbers und C. MacLean; Nuclear Magnetic Resonance and Relaxation of Molecules Adsorbed on Solids, von H. Pfeifer. V + 153 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1972. Gebunden DM 78,-.

Die erste Arbeit beschreibt die Kernresonanzspektroskopie von Molekülen, die durch elektrische Felder orientiert wurden. Die Verwendung elektrischer Felder zur Orientierung der Molekel liefert zum Teil die gleichen kernresonanzspektroskopischen Informationen, wie sie bei Verwendung nematischer Phasen einfacher zugänglich sind. Zusätzlich erhältliche Informationen über die Wirkung elektrischer Felder sind vor allem vom theoretischen Interesse. In der vorliegenden Arbeit werden nebst Theorie und Experimenten die verschiedenen Modellberechnungen über Orientierung der Molekel im elektrischen Feld anhand der experimentellen Resultate diskutiert. In einem anschließenden Kapitel werden Kerr-Effekt und der Einfluß elektrischer

Felder auf die Kernresonanzspektren verglichen. In der zweiten Arbeit wird die Anwendung der Kernresonanzspektroskopie bei der Untersuchung adsorbierter Molekel behandelt. Die dabei zugänglichen Informationen beschränken sich meist auf die Relaxationszeiten. Die Korrelation der Relaxationsdaten mit der Diffusion von Teilchen wird theoretisch sowie anhand praktischer Beispiele beschrieben. Beide Arbeiten wenden sich vor allem an Physiker. Entsprechend dem Prinzip der Herausgeber dieser Serie dienen beide Arbeiten sowohl als Einführung in diese speziellen Methoden der Kernresonanzspektroskopie als auch als Übersichtsartikel.

E. Pretsch

**Inorganic Chemistry of Vitamin B<sub>12</sub>.** Von J. M. Pratt. X + 347 Seiten. Academic Press, London/New York 1972. Gebunden £ 6.00.

Dieses einzigartige Nachschlagewerk dürfte für einen weiten Kreis von Forschern aus den verschiedensten Disziplinen von wertvollem Interesse sein. Es scheint dem Rezensenten daher wichtig, vor allem den Inhalt kurz zu skizzieren und die Schwerpunkte hervorzuheben. – Nach einer kurzen historischen Einführung und weitläufigen, aber sehr notwendigen Nomenklaturangaben wird der Leser im Abschnitt 1 in knapper Form mit ein paar wesentlichen biochemischen Tatsachen und mit Darstellung und Gewinnung der Kobalt-Corrinoide bekanntgemacht. Unter «Struktur und physikalische Eigenschaften» finden im Abschnitt 2, dem im Titel genannten Hauptziel des Werkes entsprechend, die Stereochemie des Metallzentrums und dessen Elektronenspektren besondere Beachtung. Im Abschnitt 3 werden alsdann die den Anorganiker speziell interessierenden Koordinationsreaktionen in den axialen Positionen des Metallchelats umfassend diskutiert, denn nur auf dieser Grundlage ist ein wirkliches Verständnis der Reaktivitäten dieses erstaunlichen Moleküls möglich. Letztere werden, nach Reaktionstypen geordnet, im wohl wichtigsten Abschnitt 4 eingehend behandelt, wobei sowohl trivial chemische Redoxreaktionen als auch biochemisch relevante Umsetzungen berücksichtigt sind. Besondere Kapitel sind in diesem Abschnitt der Bildung und der Spaltung der Co-C- und der Co-S-Bindung gewidmet. Eine kurze, sehr nützliche Zusammenfassung der wesentlichsten Aspekte beschließt das Werk. Das alphabetisch geordnete Literaturverzeichnis enthält eine Liste von 430 sorgfältig ausgewählten Arbeiten. Des stark suggestiven Titels wegen, der vielleicht – zu Unrecht – auf eine zu einseitige Orientierung des Inhalts schließen könnte, sei mit Nachdruck auf den großen Nutzen hingewiesen, den das ausgezeichnete Buch zweifellos auch für Biochemiker, Pharmazeuten und Mediziner haben kann.

S. Fallab

**Lehrbuch der Quantentheorie.** Von O. Hittmair. XVI + 432 Seiten. Verlag Thieme, München 1972, Gebunden DM 120,-.

Obwohl bei oberflächlicher Durchsicht an einige der zahlreichen schon existierenden Einführungen in die Quantenmechanik erinnernd, geht das vorliegende Buch in mancher Hinsicht andere Wege als die üblichen elementaren Lehrbücher: So verwendet der Autor z. B. durchwegs die Diracsche Schreibweise für Zustandsvektoren und Operatoren; Methoden von heute praktisch nur noch historischem Interesse wie die WKB-Näherung sind weggelassen, dafür reicht die Darstellung bis zu den gegenwärtig so vielfach benutzten Diagrammethode und Quasiteilchennäherungen und gibt schließlich auch eine Einführung in die Probleme der Feldquantisierung und der relativistischen Theorien. Didaktisch besonders ansprechend ist, wie verschiedene rechnerische Methoden und Formalismen an einigen wenigen ausgewählten Modellsystemen expliziert werden. Andererseits vermißt man jedoch jegliche Diskussion der

nach wie vor aktuellen Fragen des quantenmechanischen Meßprozesses und der Interpretation der Quantentheorie. Wie allgemein üblich in elementaren Lehrbüchern, wird auch hier auf eine mathematische Präzisierung der verwendeten Begriffe aus der Hilbertraum-Theorie nicht eingegangen, wie überhaupt die Einführung in die mathematischen Grundlagen der Quantenmechanik recht knapp gehalten ist. Das Buch von Hittmair, das sich wohl hauptsächlich an Physiker wendet, eignet sich deshalb auch für denjenigen Chemiker, der schon über ein gewisses elementares Rüstzeug aus der Quantenchemie verfügt und einen Zugang zu den heute üblichen Standardmethoden der Quantenmechanik gewinnen möchte. Allerdings ist das Buch, selbst in Anbetracht des erstaunlich umfangreichen Materials, leider unverhältnismäßig teuer.

P. Pfeifer

**Der Textilchemiker, ein Berufsbild.** Herausgegeben vom Schweizerischen Verein der Chemiker-Coloristen (SVCC), Postfach 1055, Basel 1972. 34 Seiten, illustriert, broschiert, gratis.

Bedingt durch die schnelle technische Entwicklung der Nachkriegszeit und durch wirtschaftspolitische Veränderungen unterliegt heute die Textilindustrie – gleich wie viele andere Industriezweige – einem starken Wandel. Der Schweizerische Verein der Chemiker-Coloristen (SVCC) hat dieser Tatsache Rechnung getragen und anlässlich seines 50jährigen Bestehens in der vorliegenden Schrift der heranwachsenden Generation den Beruf des Textilchemikers umfassend und sachlich vorgestellt. Die reich illustrierte 34seitige Broschüre ist in drei Teile gegliedert. Im ersten Teil beschreiben Textilchemiker aus der Industrie ihre verschiedenen Arbeitskreise und zeigen die Vielseitigkeit ihres Berufes auf: Für die Textilveredlungsindustrie umschreibt Dr. A. Lauchenauer die Tätigkeit des Chemikers in der Forschungsabteilung, während E. Leimbacher und W. Keller die Einsatzmöglichkeit und die Aufstiegschancen im Laboratorium und Betrieb aufzeigen. Nachdem Dr. E. Brunnschweiler den Textilchemiker in der chemischen Industrie vorstellt, skizzieren Dr. S. Bähler und H. Weber die vielfältigen Arbeitsmöglichkeiten in der Chemiefaserindustrie und in der Textilmaschinenindustrie. Schließlich zeigt der Beitrag von Dr. W. Schefer, daß auch staatliche und private Textilprüflaboratorien in zunehmendem Umfang gut ausgebildete Fachkräfte benötigen. Im zweiten Teil werden die Ausbildungsmöglichkeiten und die Voraussetzungen zum Textilchemiestudium an Hochschulen und Höheren Technischen Lehranstalten in der Schweiz dargelegt, nämlich von Prof. Dr. H. Zollinger für die ETH und von Prof. Dr. F. Hügli für HTL. Abgerundet wird dieses Kapitel mit den Gedanken zweier Chemiestudenten (O. Annen und K. Grieder) über ihren späteren Beruf. Im dritten Teil dieses Berufsbildes wurden Fachleute gebeten, ihre Gedanken über die Bedeutung, Struktur und Entwicklungstendenzen der Textilindustrie im allgemeinen (Dr. H. Rudin), der Textilveredlungsindustrie (Dr. G. F. Hiltbold), der chemischen Industrie (J.-F. Kuchen), der Chemiefaserindustrie (C. M. Zentralli) und der Textilmaschinenindustrie (C. Inderbitzin) darzulegen. Es gelang den Herausgebern, ein interessantes, umfassendes und, was vor allem wichtig ist, auch für die heutige Zeit zutreffendes Bild des Textilchemikers zu schaffen. Durch die ausgezeichnete grafische Gestaltung werden einerseits die Vielfalt des Berufes aufgezeigt und andererseits die Beiträge der verschiedenen Autoren zu einem harmonischen Ganzen vereinigt. Es bleibt noch als lobenswert hervorzuheben, daß dieses Berufsbild durch das Sekretariat des SVCC an Schülerinnen und Schüler unserer Mittelschulen und an Chemiestudenten von Hochschulen und Höhere Technische Lehranstalten gratis abgegeben wird.

Paul Rys

## 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. 20, 84. Jahrgang, Zweites Oktober-Heft 1972: Die Transkription der genetischen Information und ihre Regulation durch Proteinfaktoren, W. Rieger. – Kristallchemie von Komplexcarbiden und verwandten Verbindungen, H. Nowotny.

Nr. 21, 84. Jahrgang, Erstes November-Heft 1972: Wachstumsvorgänge durch Reaktionen in quellfähigen zellulären Matrizen, K. Wagner und M. Dahm. – Neue Umsetzungen mit Cyansäureestern, E. Grigat. – Umsetzungen von elektronenreichen Olefinen mit protonaktiven Verbindungen, J. Hocker und R. Merten. – Aromatische Ketoverbindungen als Initiatoren bei Photopolymerisationen, H.-G. Heine, H.-J. Rosenkranz und H. Rudolph. – Strukturaufklärungen an Stickstoffverbindungen mit Hilfe der NQR-, NMR- und ESCA-Spektroskopie, H. G. Fitzky, D. Wendisch und R. Holm. – Zur Chemie der Phenylcyclobutendione, W. Ried und A. H. Schmidt.

Nr. 22, 84. Jahrgang, Zweites November-Heft 1972: Zur technischen Anwendung der Halbleitereigenschaften von Farbstoffen, H. Meier, W. Albrecht und U. Tschirwitz. – Biochemie der Pteridine, H. Rembold und W. L. Gyure.

**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. 21, 44. Jahrgang, November 1972: Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der elektrischen Indikation von Titrations, G. Kraft. – Grundlagen und Anwendungsmöglichkeiten der Neutronenaktivierungsanalyse, K. Nagorny und K. Zietlow. – Apparatur zur Messung von UV-Spektren bei tiefen Temperaturen, G. Schaden und G. Mathes. – Polarographische Betriebsanalysengeräte mit Diffusionsschichtmembran-Elektrode, U. Fritze. – Ein mit Heizpulsen gesteuertes isothermes Kalorimeter. Teil I: Aufbau und Meßanordnung, W. Köhler, O. Riedel und H. Scherer. – Streulichtverfahren zur kontinuierlichen Messung der mittleren Teilchengröße in polydispersen Suspensionen hoher Konzentration, J. Bol, J. Gebhart und G. Wurzbacher. – Messung von Adsorptions- und Desorptionsisothermen mit einer vollautomatischen Apparatur, R. Best und E. Spingler. – Gefrierbruchtechnik zur Untersuchung von Suspensionen und Emulsionen, R. Menold, B. Lüttge, W. Kaiser und A. Schmidt.

Nr. 22, 44. Jahrgang, November 1972: Berechnung der Trocknung wasserfeuchter Produkte im Sprühturm, W. A. Stein. – Reversible Reaktionen in Strömungsrohrreaktoren mit axialer Durchmischung, W. Deckwer, H. Langemann und H. Kölbl. – Regelungstechnische Untersuchungen an einem Kristallisor. Teil II: Entwurf von Regelkonfigurationen, H. Erbstöber und H. Schuchmann. – Beitrag zur technischen Vakuumkristallisation, K. Ebner. – Markt- und Verfahrensübersicht für Phthalsäureanhydrid (PSA), Teil II: Angebots- und Nachfragesituation, H. Haase. – Die derzeitige Situation und Entwicklungstendenzen auf dem Gebiet des Patentwesens, Dr. H. Bezenberger.

**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. 11, 96. Jahrgang, November 1972: Synthese und Eigenschaften trägergebundener Enzyme, H. Lang, N. Henrich, H. D. Orth, W. Brümer und M. Klockow. – Herstellung stabiler markierter ( $^{15}\text{N}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^2\text{H}$ ) Naturstoffe mit Hilfe autotropher Algenkulturen und neuere Anwendungen stabiler Isotope in den Biowissenschaften, G. Jung und F. Jüttner. – Über die enzymatische oxydative Kupplung der natürlichen Polyhydroxyflavane, K. Weinges und O. Müller. – Anwendung der Gaschromatographie zum Nachweis, zur Identifizierung und zur Klassifizierung von Mikroorganismen, M. Riedmann. – Magnetochemie freier Radikale – falsch oder richtig? Bestimmung der paramagnetischen Suszeptibilität des Perchlortriphenylmethylradikals nach der Methode von Gouy, I. Mitteilung, E. Müller, H. Eger, A. Moosmayer und A. Rieker. – Anwendung der photochemischen Zersetzung von Silberhalogeniden, H. Bergmann.

**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. 11, 1. Jahrgang, November 1972: Kovalent an anorganische Trägerstoffe gebundene Enzyme – Darstellung, Eigenschaften und Einsatzmöglichkeiten, H. H. Weetall. – Sulfitablaugen und ihre biotechnische Verwertung, H.-J. Pieper. – Flüssig/flüssig-Gegenstromverteilung – eine wenig bekannte Methode zur Feinfraktionierung von biologischem Material, F. Müller. – Zu den Einsatzmöglichkeiten des Analysenautomaten C4B: Klinisch-chemische Bestimmungen und Wasseranalysen, A. Schmitt und G. Kemmer. – Keimfreies Wasser durch Ozonanlagen, D. Blankenfeld. – Zum Stand der Arzneimittel-Verpackungstechnik, H. Gundermann. – Das «bottle-pack-aseptic-system» zur Verpackung steriler Füllgüter, L. Zimmermann.

**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. 10, 59. Jahrgang, Oktober 1972: Animal Evolution in the Field of Synaptic Substances, H. Fischer. – Informationstheorie und die Signalverarbeitung in den Sinnesorganen und im Nervensystem, O.-J. Grüsser. – Influence of some Antitumor Antibiotics on Viral Neoplasia, P. Chandra, A. Di Marco, F. Zunino, A. M. Casazza, D. Gericke, F. Giuliani, C. Soranzo, R. Thorbeck, A. Götz, F. Arcamone and M. Ghione. – Spallationsprodukte der kosmischen Strahlung bei Untersuchungen in der Atmosphäre, W. Roedel. – Wald- und Moorbrände auf Satellitenbildern, H. Kaminski.

Nr. 11, 59. Jahrgang, November 1972: Zur Evolution und Biosynthese der terpenoiden Pheromone und Hormone, H. Z. Levinson. – Phospholipide. Beziehungen zwischen ihrer chemischen Struktur und Biomembranen, L. L. M. van Deenen. – Die therapeutische Wirkung von L-DOPA, P. Groneberg und A. Struppler. – Toxic Proteins Inhibiting Protein Synthesis, S. Olsnes. – Photochemistry in Macromolecular Systems, J. E. Guillet.

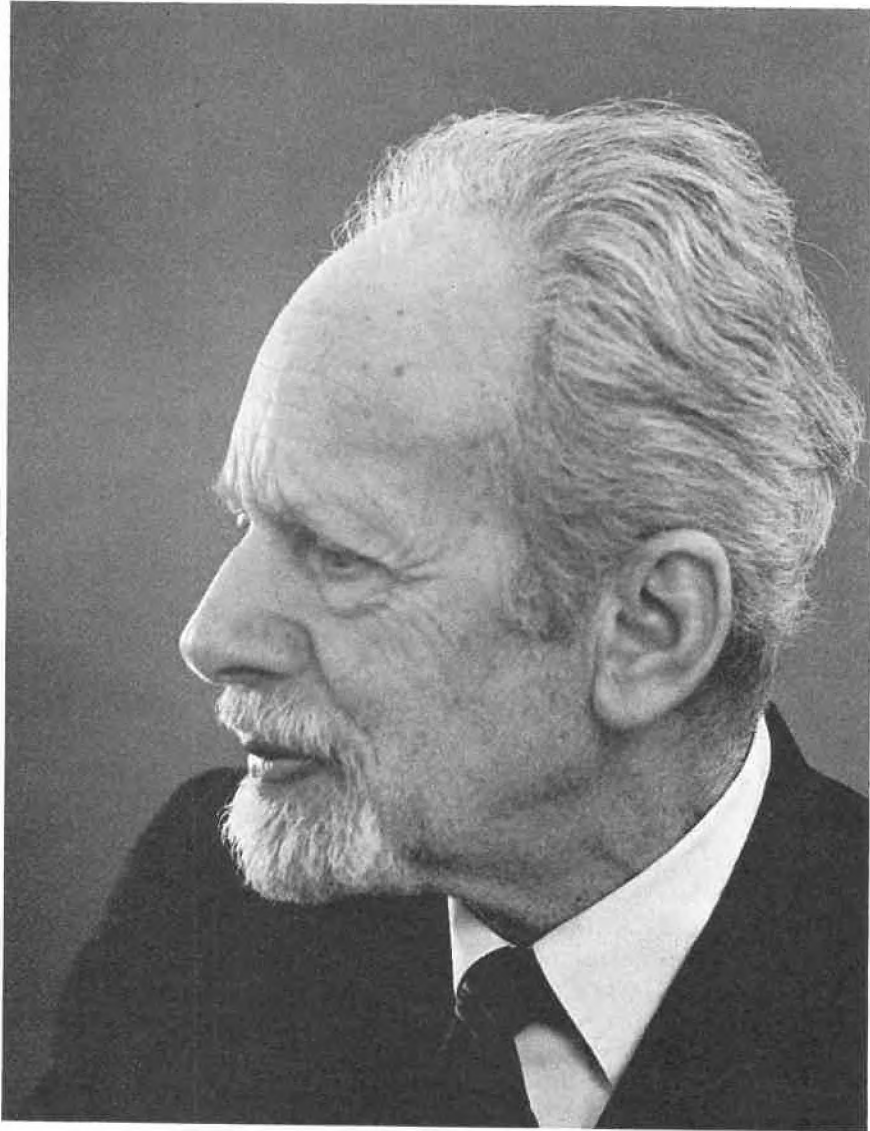


Photo: Rosi Troxler, Bern

R. Signer

## Prof. Dr. Rudolf Signer zum 70. Geburtstag

*Die Nachricht vom 70. Geburtstag von Prof. Dr. R. Signer am 17. März 1973 weckt bei einer Generation von Chemikern, Ärzten und andern Naturwissenschaftlern, die bei ihm in Bern organische Chemie hörten, lebendige Erinnerungen. Seine temperamentvoll vorgetragenen Vorlesungen vermittelten klar und in einprägsamer Weise auch komplizierte Sachverhalte. Ihr begeisternder Stil mag von seinem Lehrer Hermann Staudinger, dem Begründer der makromolekularen Chemie, beeinflusst gewesen sein.*

*Noch eindrücklicher war für den Studenten die Begegnung am Arbeitsplatz, wo er jeden einzelnen aufsuchte und zu zweckmäßig wohlüberlegtem und sauberem Experimentieren als einer «geheiligten Handlung» erzog. Im persönlichen Gespräch war sein Wohlwollen, sein gütiges Verständnis und seine Hilfsbereitschaft stets zu spüren. Er fand immer Zeit, um zuzuhören. Jeder Student weckte sein Interesse, und er bemühte sich, die Jungen kennenzulernen, zu verstehen und zu fördern. Er wollte nicht nur Chemiker ausbilden, sondern die Studenten zu denkenden, verantwortungsbewußten Akademikern erziehen, die über ihr Fachgebiet hinaus sich mit allgemein menschlichen Problemen auseinandersetzen.*

*Im anregenden Gespräch am «Teetisch» des Instituts und bei geselligen Gelegenheiten offenbarten sich seine umfassende Bildung und seine regen Interessen, nicht nur für die chemischen Randgebiete, sondern auch für Philosophie, Psychologie und Volkswirtschaft.*

*Den Unterricht betrachtete er als seine vornehmste Aufgabe, der er begeistert oblag. Trotzdem kam die Forschung nicht zu kurz. Nicht Ehrgeiz trieb ihn zum Forschen, sondern die echte Neugier des Naturforschers. Verschiedenartige Probleme hat er aufgegriffen. Wenn er eines nach zäher Arbeit gelöst hatte, wandte er sich andern zu, ohne die Resultate wiederholt auszunützen und Anerkennung zu suchen. Von den vielseitigen Untersuchungen seien nur einige erwähnt: die Strömungsdoppelbrechung von Fadenmolekülen, Viskositätsmessungen bei geringsten Schergradienten, die Isolierung nativer Nukleinsäuren, Messungen an monomolekularen Schichten, Textilfasern aus Casein, Trennungen mittels Dialyse und Verteilung. Seine letzte große Arbeit war die Entwicklung einer vollautomatischen Apparatur für die Aufnahme sehr genauer Wassersorptionskurven.*

*Als er im vergangenen Herbst die Leitung des ansehnlichen organisch-chemischen Instituts der Universität Bern jüngeren Kräften übergab, konnten sich nur wenige erinnern, wie bescheiden vor 37 Jahren die damalige Abteilung und wie mühsam und für den Direktor oft entmutigend das Verhandeln mit den Behörden gewesen war. Dabei war Professor Signer für sich selbst außerordentlich bescheiden. Die Ausbildung der Studenten aber suchte er stets zu verbessern und vielseitig zu gestalten. Er setzte sich zielbewußt für die Einführung neuer Vorlesungen und Methoden ein, wenn er einmal von ihrer allgemeinen Bedeutung überzeugt war.*

*Herr Signer, die Förderung, die Anregungen und das wohlwollende Verständnis, das Sie Ihren Schülern und Mitarbeitern haben zuteil werden lassen, verpflichten zu innigem Dank. Ihr 70. Geburtstag ist für Sie bloß ein Meilenstein. Sie wirken weiter unter uns. Ihre Tür steht immer noch offen für jeden, der Rat und Anteilnahme sucht. Wir freuen uns, daß Sie tatkräftig Ihren vielfältigen Interessen nachgehen können, nun befreit von belastenden Pflichten.*

*Die ehemaligen Mitarbeiter, Ihre Kollegen, der Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes und die Redaktion der Chimia wünschen Ihnen weitere Jahre fruchtbaren und glücklichen Wirkens!*

Lebenslauf und eine Würdigung der wissenschaftlichen Tätigkeit von Professor R. SIGNER sind in *Chimia* 17 (1963) 91 anlässlich seines 60. Geburtstages gebracht worden.

# Verfahren zur Synthese von Acryl- und Methacrylverbindungen durch Eliminierungs- und Austauschreaktionen in flüssiger Phase\*

Von E. SCHINDELMANN-PICHLER, O. SYLLA-TRIETSCH, K. HERING, H. ZWEIFEL und TH. VOELKER

Forschungslaboratorium der LONZA AG, Freiburg (Schweiz)

Professor Rudolf Signer zum 70. Geburtstag gewidmet

## Summary

Synthesis of acryl- and methacryl derivatives via elimination and interchange reactions of suitable compounds are described.

Decarboxylation of maleic monoesters in a pyridine base/basic copper salts pyrolysis bath at 210 °C leads to the corresponding acrylic ester in quantitative yields. Thus, isopropyl- and isobutyl acrylates, which were previously prepared in relatively low yields via esterification of acrylic acid, can be synthesized in a single step. Since both the acrylates do not form azeotropic mixtures with most alcohols, special acrylates of higher alcohols can be obtained by transesterification.

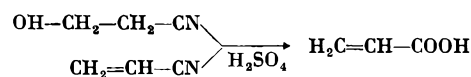
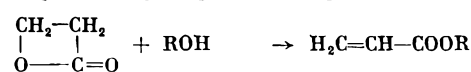
Synthesis of methacrylic acid or methyl methacrylate is carried out by dehydration of  $\alpha$ -hydroxy isobutyric acid at 260 °C in an organic, polar, inert and high boiling point solvent, employing catalytic quantities of sodium hydroxide. This is achieved by reacting the molten acid or in acetic or methanolic acid solution.

The procedures described can be employed for continuous synthesis of acryl- and methacryl derivatives. Furthermore, these procedures do not contribute towards environmental pollution.

## I. Acrylsäureestersynthese

### 1. Einleitung

Als technisch gebräuchliche Verfahren zur Herstellung von Acrylaten oder Acrylsäure werden die Carbonylierung von Acetylen in Gegenwart von Alkoholen bzw. Wasser, die Oxidation von Propylen und ferner die Umwandlung von  $\beta$ -Propiolacton sowie die Verseifung und gegebenenfalls Wasserabspaltung von Acrylnitril bzw. Äthylencyanhydrin benutzt<sup>1</sup>:



Zur Darstellung von Acrylsäure bzw. Acrylaten mittels Carbonylierung von Acetylen in Gegenwart von Wasser oder Alkoholen sind verschiedene Verfahren entwickelt worden; im allgemeinen werden nach dieser Synthese Acrylsäure oder Acrylsäureester niedriger Alkohole, wie Methyl-, Äthyl- oder *n*-Butylacrylat, hergestellt. Die Darstellung von Acrylsäureester höherer Alkohole erfolgt über die Veresterung der rohen Acrylsäure mit den entsprechenden Alkoholen in Gegenwart geeigneter Katalysatoren oder durch Umesterung niedriger Acry-

late mit höheren Alkoholen. Die Oxidation von Propylen zu Acrylsäure erfolgt heute in großem Maßstab, ist jedoch mit dem Nachteil verbunden, daß die Acrylsäure als relativ verdünnte, wäßrige Lösung anfällt und bei der Oxidation viele Nebenprodukte, z. B. Essigsäure, Acrolein und Acetaldehyd, gebildet werden. Die Aufarbeitung der Acrylsäure und die Veresterung ist demnach aufwendig. Die Herstellung von Acrylsäure bzw. Acrylaten aus  $\beta$ -Propiolacton oder aus Äthylencyanhydrin weisen heute wirtschaftlich keine große Bedeutung auf. Bei der Herstellung von Acrylaten aus Acrylnitril bzw. Äthylencyanhydrin ist im besonderen daran zu denken, daß bei der Verseifung der Nitrilgruppe Ammoniumbisulfat gebildet wird, dessen Weiterverwendung oder Ablagerung in zunehmendem Maße auf Schwierigkeiten stößt.

Die obenerwähnten Verfahren zur Herstellung von Acrylsäureester der preislich günstigen Alkohole wie Isobutanol oder Isopropanol stellen technisch und wirtschaftlich keine optimale Lösung dar. Es wurde daher nach einem einfachen Verfahren gesucht, das direkten Zugang zu solchen Acrylaten auf wirtschaftlich interessante Weise bietet.

### 2. Verfahren über die Maleinsäurehalbester (LONZA-Acrylat-Verfahren)

#### 2.1. Chemische Aspekte

1963 stellte VOELKER fest, daß beim Erhitzen von Maleinsäurehalbester in Gegenwart von Kupferverbindungen in geeigneten Flüssigkeiten unter Abspaltung von Kohlendioxid die entsprechenden Acrylsäureester gebildet wurden. Die eingehende Untersuchung dieser Reaktion führte in der Folge dazu, daß bei der Verwendung von Pyridinbasen als Pyrolysebad und in Gegenwart von Kupfer-(II)- bzw. Kupfer-(I)-oxid oder weiterer basischer Kupferverbindungen die Maleinsäurehalbester praktisch quantitativ in die Acrylate übergeführt werden konnten<sup>2,3,4</sup>. Der Mechanismus dieser Eliminierungsreaktion läßt sich wie folgt formulieren<sup>5</sup>:

<sup>1</sup> H. RAUCH-PUNTIGAM und TH. VOELKER, *Acryl- und Methacrylverbindungen*, Verlag Springer, Berlin 1967.

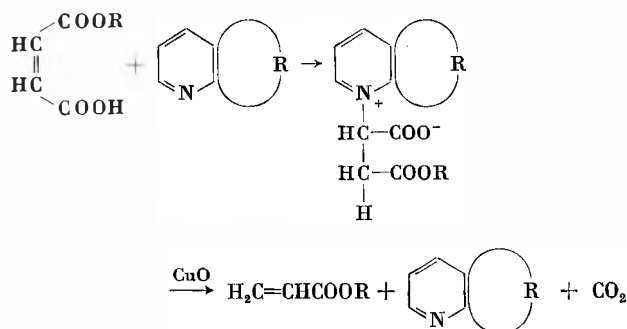
<sup>2</sup> Sz. P. 442 277 (1967) LONZA AG, Erfinder: TH. VOELKER.

<sup>3</sup> Sz. P. 464 890 (1968) LONZA AG, Erfinder: TH. VOELKER.

<sup>4</sup> Sz. P. 475 939 (1969) LONZA AG, Erfinder: TH. VOELKER und O. SYLLA-TRIETSCH.

<sup>5</sup> H. ZWEIFEL, Dissertation Nr. 669 (1971), Universität Freiburg (Schweiz).

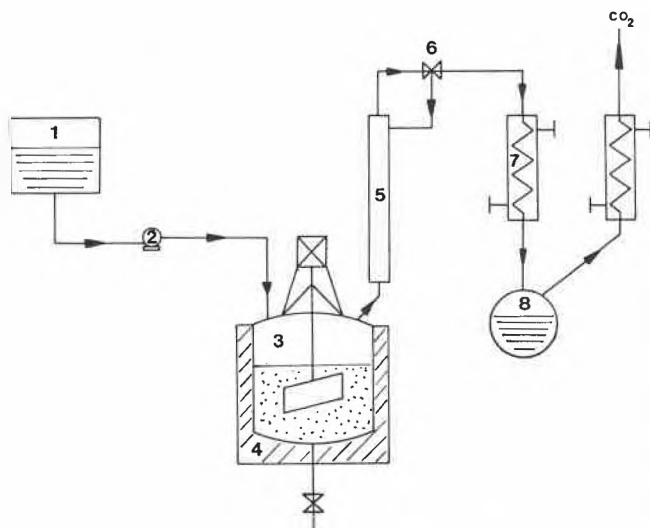
\* Eingegangen am 18. Dezember 1972.



Die katalytische Wirkung der Kupferverbindung beruht wahrscheinlich auf einer Erleichterung der Fragmentierung des intermediär gebildeten Betains<sup>5</sup>. Nach erfolgter Reaktion kann sowohl die Pyridinbase als auch das Kupferoxid zurückgewonnen werden.

### 2.2.1. Verfahrensschema

Abb. 1 zeigt die schematische Darstellung des LONZA-Acrylsäureester-Verfahrens. Die Maleinsäurehalbester werden, im jeweiligen Alkohol gelöst, kontinuierlich in das auf etwa 200 bis 220°C erhitzte Pyrolysebad unter ständigem Umrühren zugegeben. Das sich bildende Acrylat destilliert laufend über eine mit Raschigringen gefüllte Kolonne weg, wird anschließend kondensiert und aufgefangen. Das Verfahren kann sowohl chargenweise als auch kontinuierlich mit stetiger Erneuerung des Pyrolysebadgemisches betrieben werden.



- 1 Zulaufgefäß mit Maleinatlösung
- 2 Dosierpumpe
- 3 Pyrolysebadgefäß mit Rührwerk, enthält Chinolin und Kupfer-(II)-oxid
- 4 Heizmantel
- 5 Kolonne mit Füllung
- 6 Kolonnenkopf
- 7 Kühler
- 8 Vorlage

Abb. 1. Schematische Darstellung des LONZA-Acrylsäureester-Verfahrens

### 2.2.2. Pyrolysebadgemisch-Zusammensetzung

Das LONZA-Acrylat-Verfahren wurde vor allem für die direkte Synthese von Acrylaten geschaffen, die bislang nicht auf technisch und wirtschaftlich optimale Weise hergestellt werden konnten, d. h. für Acrylsäureisobutyl- und Acrylsäureisopropylester. Die optimale Pyrolysetemperatur liegt bei 200 bis 220°C, so daß Chinolin als Pyridinbase gegeben war, zumal sich alkylsubstituierte Pyridinbasen für diesen Zweck nicht eignen. Die Quantität der Pyrolysebadflüssigkeit und die Menge an Kupfer-(II)-oxid hängt in hohem Maße von der Konzentration und der Durchsatzgeschwindigkeit der Maleinatlösung ab. Die Besprechung einiger dieser Zusammenhänge erfolgt unter 2.2.3. Die dem Pyrolysebad nachgeschaltete Kolonne soll verhindern, daß das sich bildende Acrylat, Kohlendioxid und der überschüssige Alkohol als Schleppmittel für Chinolin dienen; sie muß daher über eine ausreichende Trennwirkung verfügen. Von größter Wichtigkeit ist, daß sowohl das Chinolin als auch das Kupfer-(II)-oxid nach entsprechender Regeneration wiederverwendet werden können. Die Regenerierung von Chinolin erfolgt mittels Destillation, diejenige von Kupfer-(II)-oxid z. B. durch mehrmaliges Waschen und anschließendes Glühen im Sauerstoffstrom. Die Verluste durch diese Aufbereitungsarbeiten sind sehr klein.

### 2.2.3. Monomaleinatlösungen

Wie bereits erwähnt, hängt die Ausbeute an Acrylaten von der Zusammensetzung des Pyrolysebadgemisches und der Konzentration bzw. Durchsatzgeschwindigkeit der Monomaleinatlösungen entscheidend ab<sup>6</sup>. Eine Abweichung von den experimentell ermittelten, optimalen Werten führt zu unerwünschten Nebenreaktionen wie Rückspaltung des Monomaleinates in Alkohol und Maleinsäureanhydrid, wobei letzteres unter Inaktivierung des Katalysators bei den gegebenen Reaktionsbedingungen spontan verharzt<sup>7</sup>, oder eine Oxidation des Alkohols unter Reduktion des Kupferoxides, das dabei seine katalytische Wirkung verliert. Tabelle 1 zeigt die Zusammenhänge zwischen der Ausgangskonzentration der Monomaleinatlösungen verschiedener Alkohole und den Ausbeuten an anfallenden Acrylaten bei der Pyrolyse; die Pyrolysetemperatur betrug 210°C, die optimale Zusammensetzung des Pyrolysebadgemisches wurde vorgängig experimentell ermittelt und stets unverändert gelassen.

Zur Ermittlung der Werte in Tabelle 1 ist zu bemerken, daß diese Versuche im Labormaßstab durchgeführt wurden. Die Herstellung der Monomaleinatlösungen erfolgte durch Mischen von Maleinsäureanhydrid mit der jeweiligen Alkoholmenge und anschließendes kurzes Erwärmen oder Kochen am Rückfluß<sup>6</sup>. Um eine vorzeitige Polymerisation des sich bildenden Acrylates zu verhindern, wurden dem Chinolin 0,1 Gewichtsprozent eines nichtflüchtigen Inhibitors zugesetzt. Die Lebensdauer

Tabelle 1. Abhängigkeit der Ausbeute an Acrylsäureester von der Konzentration der eingesetzten Monomaleinatlösung und Ermittlung der Lebensdauer von Kupferoxid

Alkohol	Chinolin Mol	Kupferoxid Mol	Maleinatlösung		Zulauf- geschwindigkeit ml/h	Acrylat Ausbeute % der Theorie	Lebensdauer von CuO Mol MMA/Mol CuO
			Alkohol Mol	MA Mol			
Äthanol	1,21	0,318	1,0	1,0	250	65,2	9,2
			1,5	1,0		81,0	17,3
			1,8	1,0		91,4	25,6
			2,0	1,0		90,6	25,2
Isopropanol	1,21	0,318	1,0	1,0	250	49,5	8,2
			2,0	1,0		87,9	19,2
			2,5	1,0		95,0	24,5
			3,0	1,0		93,0	21
n-Butanol	1,21	0,318	1,0	1,0	250	66,1	9,6
			3,5	1,0		92,5	26,6
			5,0	1,0		92,3	24
			7,0	1,0		92,4	21,4

MA = Maleinsäureanhydrid      MMA = Monomaleinat

des Kupferoxides wird bei der Regenerierung desselben bestimmt, indem der verbrauchte Katalysator nach mehrmaligem Waschen wieder oxidiert wird. Aus der Gewichtszunahme kann der Verbrauch bzw. die Reduktion von Kupfer-(II)-oxid berechnet und somit die theoretische Lebensdauer von Kupfer-(II)-oxid bestimmt werden. Die Ermittlung des Verhältnisses von umsetzbarem Monomaleinat pro Mol Kupferoxid bis zur totalen Reduktion liefert eine für die technische Durchführung dieses Verfahrens wichtige Kenngröße, da festgestellt wurde, daß die Acrylestere synthese bis zu einem 50prozentigen Verbrauch an Kupferoxid unter den angegebenen, optimalen Reaktionsbedingungen ohne Ausbeuteverminderung abläuft.

Erste Versuche zur Durchführung der Synthese in einer Pilot-Anlage mit einer Kapazität von etwa 200 kg Acrylat pro Tag ergaben gegenüber den Laborversuchen übereinstimmende Resultate. Bis heute konnten durch

Pyrolyse der Monomaleinatlösungen folgender Alkohole die in Tabelle 2 aufgeführten Ausbeuten erzielt werden.

#### 2.2.4. Aufarbeiten der Acrylatlösungen

Gemäß dem LONZA-Acrylsäureester-Verfahren fallen die Acrylate als Lösungen im jeweiligen Alkohol an und können direkt durch Destillation aufgearbeitet werden. Acrylate, vor allem solche niedriger Alkohole, bilden jedoch normalerweise mit den Alkoholen Azeotrope. Die Zusammensetzung einiger solcher Azeotrope ist in Tabelle 3 wiedergegeben.

Die Aufarbeitung der Lösungen von Acrylaten in azeotropbildenden Alkoholen oder die Umesterung solcher Acrylate ist mit zusätzlichen Verfahrensschritten verbunden. Es wurde nun gefunden, daß Acrylsäureisopropylester eine Sonderstellung einnimmt, indem er, bei Drücken von über 500 mm Hg, weder mit Isopropanol noch mit den über 95 °C siedenden, einwertigen primären und sekundären Alkoholen ein Azeotrop bildet<sup>8</sup>. Die gleiche Feststellung gilt ebenfalls für Acrylsäureisobutylester<sup>9</sup>.

Tabelle 2. Acrylatausbeuten nach dem LONZA-Acrylsäureester-Verfahren

Monomaleinat	Acrylat	Ausbeute an Acrylat % der Theorie
Monomethylmaleinat	Methylacrylat	85-90
Monoäthylmaleinat	Äthylacrylat	90-92
Monoisopropylmaleinat	Isopropylacrylat	95-97
Monobutylmaleinat	n-Butylacrylat	90-92
Monoisobutylmaleinat	Isobutylacrylat	95

<sup>6</sup> Sz.P. 502297 (1971) LONZA AG, Erfinder: TH.VOELKER und K.HERING.

<sup>7</sup> H.ZWEIFEL, J.LOELIGER und TH.VOELKER, *Makromol. Chem.* 153 (1972) 125.

<sup>8</sup> Sz.P. 464891 (1968) LONZA AG, Erfinder: TH.VOELKER, K.HERING und H.ZWEIFEL.

<sup>9</sup> Sz.P. 522584 (1972) LONZA AG, Erfinder: TH.VOELKER und K.HERING.

Tabelle 3. Acrylat-Alkohol-Azeotrope (bei 760 mm Hg)

Acrylat	Methanol	Azeotrop (% Acrylat in Alkohol)		
		Äthanol	n-Propanol	Isopropanol
Methylacrylat	56	57,6	94,6	53,5
Äthylacrylat	15,6	27,3		
Butylacrylat				25*

\* bei 100 mm Hg

Da das LONZA-Verfahren zur Herstellung von Isobutyl- und Isopropylacrylat mit hervorragenden Ausbeuten (siehe Tabelle 2) auf einfache Weise durchführbar ist, können erstmals diese beiden Monomeren in wirtschaftlich optimaler Weise erhalten werden. Diese Monomeren sind zudem für Umesterungszwecke infolge der vorher erwähnten Gründe sehr gut geeignet.

### 2.3. Umesterungsreaktionen zur Herstellung von Acrylaten höherer Alkohole

Zur Umesterung von Isopropyl- bzw. Isobutylacrylat wird zuerst der überschüssige Alkohol abdestilliert, wobei im allgemeinen eine Rektifizierkolonne mit 15 bis 20 theoretischen Böden zur sauberen Trennung von Acrylat und Alkohol verwendet werden muß. Bei geeigneter Arbeitsweise kann aber auch direkt von der bei der Acrylestersynthese anfallenden, alkoholischen Lösung ausgegangen werden. Die zur Alkohololyse vorgesehenen Alkohole wie z. B. *n*-Propanol, *n*-Butanol, *n*-Hexanol, 2-Äthylhexanol, Methoxybutanol oder *N*-Dimethylaminoäthanol, werden zum vorgelegten Isobutyl- (bzw. Isopropyl-)acrylat stetig zugegeben, während der sich bei der Alkohololyse bildende Isobutanol (bzw. Isopropanol) laufend über eine wirksame Kolonne abdestilliert wird. Als Veresterungskatalysatoren können u. a. Alkoxy-Derivate von Titan oder Zirkonium, wie z. B. *n*-Butylorthotitanat, oder bekannte basische Katalysatoren, wie z. B. Magnesiummethylat, verwendet werden. Die Umesterung kann sowohl chargenweise als auch kontinuierlich erfolgen. Tabelle 4 enthält die Resultate einiger Alkoholysen von Isobutyl- und Isopropylacrylat mit verschiedenen Alkoholen.

Tabelle 4. Alkoholysen von Isopropyl- bzw. Isobutylacrylat mit verschiedenen Alkoholen<sup>8,9</sup>

Eingesetztes Acrylat	Zur Alkohololyse verwendeter Alkohol	Neues Acrylat	Ausbeute (% der Theorie neues Acrylat)
Isopropylacrylat	<i>n</i> -Propanol	<i>n</i> -Propylacrylat	90*
	2-Äthylhexanol	2-Äthylhexylacrylat	99
	Cyclohexanol	Cyclohexylacrylat	80
	<i>N</i> -Dimethylaminoäthanol	<i>N</i> -Dimethylaminoäthylacrylat	87
Isobutylacrylat	<i>n</i> -Butanol	<i>n</i> -Butylacrylat	92
	2-Äthylhexanol	2-Äthylhexylacrylat	99
	<i>N</i> -Dimethylaminoäthanol	<i>N</i> -Dimethylaminoäthylacrylat	87

\* Die Selektivität der jeweiligen Alkohololyse ist 100prozentig, da stets geringe Anteile an eingesetztem Acrylat im Destillat vorhanden sind, die dem Prozeß wieder zugeführt werden können.

### 2.4. Wirtschaftliche Aspekte

Aufgrund der unter Abschnitt 2.2. besprochenen Zusammenhänge läßt sich der Bedarf an Rohstoffen, berechnet bei verschiedenen Acrylatausbeuten, wie folgt tabellieren (Tabellen 5 und 6).

Der Verbrauch an Chinolin und Kupfer-(II)-oxid hängt weitgehend von der Regenerierung dieser beiden Stoffe ab, bewegt sich jedoch in kostenmäßig nicht ins Gewicht fallenden Grenzen.

Tabelle 5. Bedarf an Maleinsäureanhydrid pro 1000 kg Acrylat

Acrylat	Maleinsäureanhydridbedarf (in kg) bei Acrylatausbeuten von		
	85%	90%	95%
Methylacrylat	1340	1265	1200
Äthylacrylat	1150	1090	1030
Isopropylacrylat	1010	955	905
Isobutylacrylat	890	840	795

Tabelle 6. Bedarf an Alkohol pro 1000 kg Acrylat

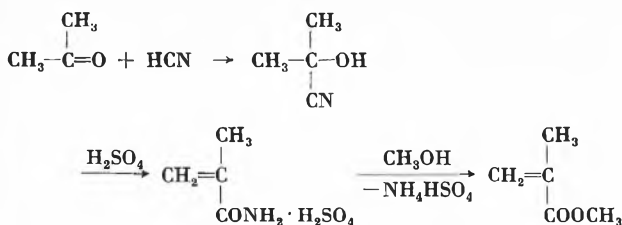
Acrylat	Alkoholbedarf (in kg) bei Acrylatausbeuten von		
	85%	90%	95%
Methylacrylat	438	414	392
Äthylacrylat	541	511	485
Isopropylacrylat	620	585	555
Isobutylacrylat	683	645	610

Bei der heutigen Marktlage, d. h. den tiefen Alkoholpreisen für insbesondere Isobutanol, hängt die Wirtschaftlichkeit des LONZA-Acryl-Verfahrens in erster Linie vom Maleinsäureanhydridpreis ab. Die Vergrößerung der Produktion von Maleinsäureanhydrid durch neue Anlagen (Benzoloxidation und C<sub>4</sub>-Fraktionen-Oxidation) dürfte das LONZA-Verfahren auch von diesem Standpunkt aus wirtschaftlich interessant machen<sup>10</sup>, zumal das Verfahren von der apparativen und operativen Seite her unkompliziert ist.

## II. Methacrylsäure-(Ester)-Synthese

### 1. Einleitung

Seit der erstmaligen Darstellung von Methacrylsäure durch R. FITTIG<sup>11</sup>, ausgehend von Citrachlorbrenzweinsäure, wurden viele Synthesen für Methacrylsäure und deren Derivate entwickelt. Technische Bedeutung erlangten jedoch nur das ICI-Verfahren<sup>1</sup>, das über Acetoncyanhydrin zu den Methacrylaten führt:



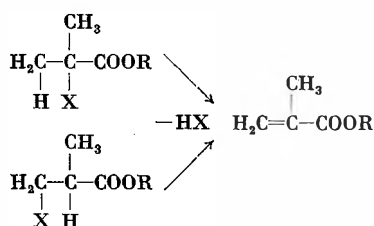
Sämtliche Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäure und deren Derivaten über das Amid oder Nitril (z. B. Methacrylnitril) sind mit dem Nachteil belastet, daß pro kg Methacrylsäure ungefähr 3 kg Ammoniumsulfat anfallen. Da dessen Verwendung in der Landwirtschaft begrenzt ist und die Ablagerung auf zunehmende Schwierigkeiten stößt, entsprechen diese Synthesen auf die Dauer nur mit Einschränkungen dem Verlangen nach einem umweltfreundlichen Methacrylat-Verfahren. In neuerer Zeit wurde an Verfahren gearbeitet, die durch direkte Oxidation von geeigneten Olefinen, wie Isobuten oder Methacrolein, die Synthese von Methacrylsäure und deren Ester erlauben sollen. Im Gegensatz zu den entsprechenden Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch direkte Oxidation scheint bis heute die Oxidation der Olefine zur Methacrylsäure noch keine technisch reife Lösung zu bieten; auch die Ammonoxidation von Isobuten zu Methacrylnitril nach dem SOHIO-Verfahren<sup>12</sup> hat noch keine großtechnische Bedeutung erlangt.

Ein dem vorher beschriebenen LONZA-Acrylat-Verfahren analoger Prozeß zur Darstellung von Methacrylaten über die Citraconsäuremonoester konnte nicht durchgeführt werden und wäre auch nicht lohnend. Es schien daher naheliegend, durch eine geeignete Abwandlung der prinzipiell schon bekannten Eliminierungsreaktion von substituierten Isobuttersäureverbindungen zu einer technisch sauberen Methacrylsynthese gelangen zu können.

## 2. Verfahren über die $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure (LONZA-Methacrylat-Verfahren)

### 2.1. Chemische Aspekte

Substituierte Isobuttersäurederivate mit geeigneter Abgangsgruppe sind als Ausgangsprodukte für eine Methacrylsäuresynthese bekannt. Die Eliminierung von HX erfolgt im allgemeinen an alkalischen Kontakten in der Gasphase; es können jedoch auch Säuren wie Schwefel- oder Phosphorsäure in der Gas- oder Flüssigphase verwendet werden.  $\alpha$ -substituierte Isobuttersäurederivate sind technisch leichter zugänglich als die entsprechenden  $\beta$ -Derivate, doch erfordert die Eliminierung von HX bei den Erstgenannten stärkere Reaktionsbedingungen.



Ein für die Methacrylsäure-Synthese besonders geeignetes Isobuttersäurederivat stellt die  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure dar. Dieses Derivat ist präparativ und technisch leicht zugänglich; eine präparative Synthese kann, z. B. von Hexin-diol ausgehend<sup>13</sup>, Acetoncyanhydrin, oder, in technischem Maßstab, mittels des Escambia-Verfahrens durch Oxidation von Isobuten mit  $\text{N}_2\text{O}_4$  erfolgen<sup>14</sup>. Die quantitative Dehydratation von  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure wird infolge der Instabilität dieser Verbindung bei starkem Erhitzen oder gegenüber stark sauren Agentien durch daraus resultierende Nebenreaktionen behindert. Daher konnte bislang die  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure ohne vorgängiges Schützen der Carboxylgruppe u. a. durch Veresterung nicht mit befriedigenden Ausbeuten in die Methacrylsäure übergeführt werden. Die von der LONZA zur Herstellung von Methacrylsäure und Methacrylsäuremethylester entwickelte Synthese berücksichtigt diese Gegebenheiten. Der Abspaltungsprozeß erfolgt in flüssiger Phase und ist daher im Hinblick auf die Ausgangsverbindung schonend; bei hohen Methacrylatausbeuten fallen keine unerwünschten Nebenprodukte an.

### 2.2.1. Verfahrensschema

Abb. 2 zeigt die schematische Darstellung des LONZA-Methacrylat-Verfahrens. Die  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure (Abkürzung: HIBS) wird, entweder im geschmolzenen Zustand<sup>15</sup> oder als methanolische bzw. essigsäure Lösung<sup>16</sup>, kontinuierlich in ein auf 260°C erhitztes Bad unter ständigem Umrühren zugegeben. Die sich bildende Methacrylsäure, oder bei der Pyrolyse einer methanolischen Lösung von HIBS ein Methacrylsäure-Methylmethacrylat-Gemisch, destilliert laufend über eine Kolonne ab, wird kondensiert und in einer Vorlage aufgefangen. Die Dehydratisierung kann sowohl kontinuierlich, mit laufender Erneuerung des Pyrolysebades, als auch chargenweise erfolgen. Zwecks rascher Entfernung der sich bildenden Methacrylsäureverbindungen aus dem Reaktionsraum zur Verhinderung einer vorzeitigen Polymerisation kann ein Inertgas als Schlepp-

<sup>10</sup> H. HAASE, *Chemie-Ing.-Techn.* 44 (1972) 80.

<sup>11</sup> R. FITTIG, *Ann. Chem.* 188 (1877) 47.

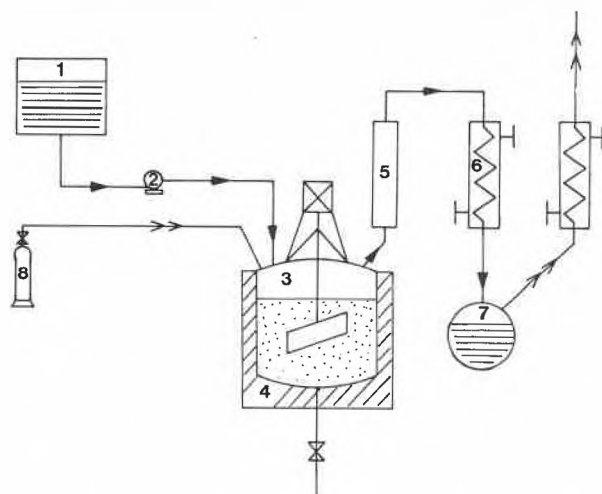
<sup>12</sup> F. VEATCH, J. L. CALLAHAN, J. D. IDOL und E. C. MILDBERGER, *Petrol. Refiner* 41 (1962) 187.

<sup>13</sup> A. BRANTSCHEN, Dissertation (1958), Universität Freiburg (Schweiz). Vgl. dazu: Sz. P. 434260 (1967) LONZA AG, Erfinder: TH. VOELKER und K. HERING. Sz. P. 435237 (1967) LONZA AG, Erfinder: TH. VOELKER und K. HERING. DDR P. 51847 (1966) (Schweizer Priorität 1964) LONZA AG, Erfinder: TH. VOELKER und K. HERING. DDR P. 53697 (1967) (Schweizer Priorität 1965) LONZA AG, Erfinder: TH. VOELKER, K. HERING und O. SYLLA-TRIETSCH. DDR P. 55655 (1967) (Schweizer Priorität 1965) LONZA AG, Erfinder: TH. VOELKER und E. SCHINDELMANN-PICHLER.

<sup>14</sup> DDR P. 1109160 (amerikanische Priorität 1954) Escambia Chem. Corp., Erfinder: J. A. GERDNER und T. R. STEADMAN.

<sup>15</sup> DDR P. 55006 (Schweizer Priorität 1965) LONZA AG, Erfinder: TH. VOELKER und E. SCHINDELMANN-PICHLER.

<sup>16</sup> Sz. P. 430691 (1967) LONZA AG, Erfinder: TH. VOELKER und E. SCHINDELMANN-PICHLER.



- 1 Zulaufgefäß mit HIBS-Lösung  
 2 Dosierpumpe  
 3 Pyrolysebadgefäß mit Rührwerk  
 4 Heizmantel  
 5 Kolonne mit Füllung  
 6 Kühler  
 7 Vorlage  
 8 Inertgasbombe

Abb. 2. Schematische Darstellung des LONZA-Methacrylat-Verfahrens

mittel verwendet werden. Aus der Vorlage kann das Reaktionsgut direkt einer Aufbereitungsanlage zugeführt werden (siehe Abschnitt 2.2.4.).

### 2.2.2. Pyrolysebadgemisch-Zusammensetzung

Die Zusammensetzung des Pyrolysebadgemisches hängt weitgehend von der Art der Zugabe von HIBS ab. Wie bereits erwähnt, läßt sich die HIBS ohne vorgängiges Schützen der Carboxylgruppe oberhalb ihres Zersetzungspunktes nicht mit befriedigenden Ausbeuten dehydratisieren. Beim LONZA-Verfahren benützt man die Gegebenheit, daß HIBS die stärkere Säure als die Methacrylsäure ist und somit mit im Pyrolysebadgemisch vorgelegtem Alkali ein stabiles Salz bilden kann. Die

Dehydratisierung dieses intermediär gebildeten Salzes ergibt das methacrylsäure Salz, aus welchem durch frisch zugeführte HIBS die Methacrylsäure freigesetzt wird. Bei der Arbeitsweise der Zugabe von HIBS als methanolische Lösung wird unter den gegebenen Reaktionsbedingungen die Methacrylsäure teilweise verestert. Der Chemismus dieser Dehydratisierung erfordert daher als Pyrolysebadflüssigkeit hochsiedende organische, polare, inerte Verbindungen. Bei der Pyrolyse von HIBS als methanolische Lösung oder im geschmolzenen Zustand wird mit Vorteil ein Glykolätherderivat verwendet. Als salzbildende Substanz wird Natriumhydroxid in katalytischen Mengen eingesetzt. Ferner wird dem Pyrolysebadgemisch zur Verhinderung einer vorzeitigen Polymerisation ein nichtflüchtiger Inhibitor zugegeben. Verwendet man als Pyrolysebadflüssigkeit ein Gemisch von Phthalsäureanhydrid und Dimethylphthalat und Alkali, so kann selbst verunreinigte HIBS, die z. B. Essigsäure oder Salpetersäurereste aus der Synthese durch Oxidation von Isobuten mit  $N_2O_4$  enthält, direkt ohne vorgängige Reinigung dehydratisiert werden<sup>17\*</sup>. Ein analoges Pyrolysebad wird bei der Pyrolyse von HIBS aus essigsaurer Lösung verwendet.

### 2.2.3. Dehydratisierung von $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure in methanolischer Lösung

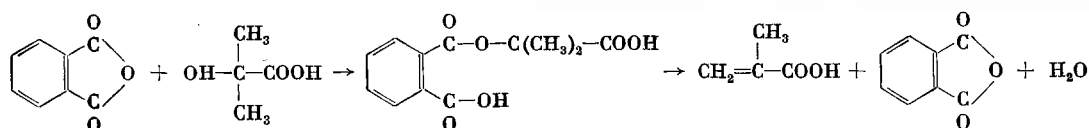
Eine technisch und wirtschaftlich interessante Variante der LONZA-Methacrylat-Synthese ist die Dehydratation von HIBS aus methanolischer Lösung, die zu einem Methacrylat/Methacrylsäure-Gemisch führt<sup>16</sup>. Nachfolgend sind die Resultate einiger Versuche im Labormaßstab tabellarisch zusammengefaßt, wobei zu bemerken ist, daß die Versuche gemäß Tabelle 7 mit HIBS durchgeführt wurden, die direkt durch Oxidation von

<sup>17</sup> USA P. 3517059 (1970) LONZA AG, Erfinder: TH. VOELKER und E. SCHNIDELMANN-PICHLER.

Tabelle 7. Dehydratisierung von HIBS in methanolischer Lösung in einem Phthalsäureanhydrid-Dimethylphthalat-Bad bei 260°C

Pyrolysebadzusammensetzung			Eingesetzte HIBS-Lösung		Totale Menge	Verhältnis	Ausbeute
Phthalsäureanhydrid Mol	Dimethylphthalat Mol	NaOH Mol	HIBS Mol	Methanol Mol	MAS + MSME Mol	MAS : MSME	total %
0,4	0,25	0,0025	0,3	3,9	0,247	4 : 1	82,5
			0,4	5,2	0,343	4 : 1	85,8
			0,5	6,5	0,400	4 : 1	79,9

\* Es ist nicht erwiesen, ob bei der Verwendung von Phthalsäureanhydrid als Bestandteil des Pyrolysebades die Dehydratisierung von HIBS in diesem Falle über eine intermediäre Bildung von Phthalsäuremonoester erfolgt:



Um zu optimalen Ausbeuten zu gelangen, muß jedoch auch in diesem Falle Natriumhydroxyd zugesetzt werden, so daß anzunehmen ist, daß die Dehydratisierung von HIBS auch bei dieser Arbeitsweise wenigstens teilweise über das intermediäre Salz erfolgt.

Tabelle 8. Dehydratisierung von HIBS in methanolischer Lösung in einem Tetraäthylenglykol-dimethyläther-Bad bei 260°C

Pyrolysebadzusammensetzung		Eingesetzte HIBS-Lösung		Totale Menge	Verhältnis	Ausbeute
TAGDMÄ Mol	NaOH Mol	HIBS Mol	Methanol Mol	MAS + MSME Mol	MAS : MSME	total %
0,4	0,0025	0,1	1,3	0,095	4 : 1	95
		0,15	1,95	0,15	4 : 1	100
		0,2	2,6	0,19	4 : 1	95

Bemerkungen zu Tabelle 7 und 8:  
 MAS = Methacrylsäure  
 MSME = Methylmethacrylat  
 TAGDMÄ = Tetraäthylenglykol-dimethyläther

Isobuten mit N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hergestellt wurde und daher Essigsäure und Salpetersäurereste enthielt. Die Versuche gemäß Tabelle 8 wurden mit vorgängig gereinigter HIBS gefahren. Die Zulaufgeschwindigkeit betrug bei allen Versuchen (Tabelle 7 und 8) 0,5 Mol HIBS pro Stunde.

#### 2.2.4. Aufarbeitung der anfallenden Methacrylsäure oder des Säure-Ester-Gemisches

Das Reaktionsgut kann aus der Vorlage direkt einer geeigneten Aufbereitungsanlage zugeführt werden. In einer ersten Stufe trennt man die Methacrylsäure von eventuell mitgeschlepptem Ausgangsmaterial mittels Destillation bei 40 mm Hg. Rückständige HIBS kann der Reaktion wieder zugeführt werden. Besteht das Destillat aus Methacrylsäure, Methacrylsäuremethylester, Wasser und Methanol, so kann es direkt einer weiteren Veresterung nach bekannten Verfahren zuge-

führt werden<sup>1</sup>. Wird HIBS aus essigsaurer Lösung dehydratisiert, so können die Komponenten durch fraktionierte Destillation getrennt werden; die Essigsäure wird der Reaktion zurückgeführt und die Methacrylsäure je nach Bedarf verestert.

#### 2.3. Bemerkungen

Gegenüber der klassischen Methacrylat-Synthese über das Acetonyanhydrin bietet das hier beschriebene Verfahren bemerkenswerte technische und wirtschaftliche Vorteile. Es sei auch in Erinnerung gerufen, daß die LONZA-Methacrylat-Synthese ausgesprochen umweltfreundlich und von diesem Standpunkt aus mit Interesse zu verfolgen ist.

Die erwähnten Pilotierungsversuche wurden in der LONZA AG, Werk Visp, unter der Leitung von Herrn Dr. CH. ZINSSTAG durchgeführt.

## Zur Methylierung von Lactamen mit Dimethylsulfat\*

Von HEINZ LÜSSI

Forschungsabteilung der Emser Werke AG, Domat/Ems (Schweiz)

Professor Rudolf Signer zum 70. Geburtstag gewidmet

#### Summary

In contradiction to the hitherto existing opinion lactim ethers are the only methylation products of lactams with dimethylsulfate. The occurrence of N-methylactams often observed in former work must have been the result of isomerizations under the catalytic action of undestroyed dimethylsulfate during isolation. An excess of the alkylating agent must be used to obtain acceptable conversions with lactams containing more than ten atoms in the ring. Methods for the preparation of O-methylactimethers and N-methylactams in high yields are described.

#### Einleitung

Durch Methylierung von Lactamen mit Dimethylsulfat können sowohl die entsprechenden O-Methylactimäther als auch die zugehörigen N-Methylactame erhal-

ten werden. Diese interessante Reaktion wurde erstmals von BENSON und CAIRNS<sup>1</sup> eingehender untersucht und später von verschiedenen Autoren<sup>2-8</sup> praktisch angewandt. Dabei wurden die in Tabelle 1 zusammengestellten Resultate erhalten.

\* Eingegangen am 26. Oktober 1972.

<sup>1</sup> R. E. BENSON und T. L. CAIRNS, *J. Amer. Chem. Soc.* 70 (1948) 2115.

<sup>2</sup> R. E. BENSON und T. L. CAIRNS, *Org. Synth.* 31 (1951) 72.

<sup>3</sup> W. Z. HELDT, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 5880.

<sup>4</sup> H. BEHRINGER und H. MEIER, *Liebigs Ann. Chem.* 607 (1957) 73.

<sup>5</sup> S. PETERSEN und E. TIETZE, *Chem. Ber.* 90 (1957) 909.

<sup>6</sup> J. KÖRÖSI, *J. prakt. Chem.* [4] 23 (1964) 212.

<sup>7</sup> K. H. BÜCHEL, A. K. BOZ und F. KORTE, *Chem. Ber.* 99 (1966) 724.

<sup>8</sup> S. W. BREUER und D. GINSBURG, *Israel J. Chem.* 4 (1966) 145.

Tabelle 1. Literaturangaben über Produkte und Ausbeuten bei der Reaktion zwischen Lactamen und Dimethylsulfat

Produkt	Ausbeute	Literatur
O-Methylbutyrolactimäther	48%	5
O-Methylcaprolactimäther	68%	1
O-Methylcaprolactimäther	59 bis 68%	2
O-Methylcaprolactimäther	73 bis 80%	6
N-Methylcaprolactam	70%	1
O-Methylcapryllactimäther	38,7%	4
O-Methylcapryllactimäther	75%	5
2-Methoxyazacyclodecen-1	48%	8
N-Methylaurinlactam	26,5%	7

Wie schon aus dieser Zusammenstellung hervorgeht und wie durch erste eigene Versuche bestätigt wurde, liefert diese Reaktion in der bisher üblichen Ausführungsweise oft nur unbefriedigende Ausbeuten. Zudem werden meistens nur schwer trennbare Gemische von O-Methylactimäthern und N-Methylactamen erhalten. Schließlich waren die Versuche sowohl in bezug auf die Ausbeuten als auch in bezug auf die Zusammensetzung der erhaltenen Endprodukte nur schlecht reproduzierbar.

Ein solches Verhalten einer Reaktion weist stets darauf hin, daß wesentliche Einflüsse nicht erkannt und berücksichtigt worden waren. Es ist das Ziel vorliegender Arbeit, diese störenden Effekte bei der Methylierung von Lactamen mit Dimethylsulfat aufzufinden und zu zeigen, daß die Reaktion, wenn sie in der entsprechenden Weise durchgeführt wird, eine ausgezeichnete präparative Methode zur Herstellung von O-Methylactimäthern und N-Methylactamen darstellt.

### Ergebnisse und Diskussion

BENSON und CAIRNS<sup>1</sup> haben bei ihren Untersuchungen der Methylierung von Caprolactam mit Dimethylsulfat beobachtet, daß der Anteil des neben dem O-Methylcaprolactimäther gebildeten N-Methylcaprolactams zunahm, wenn der Ansatz vergrößert wurde, und vor allem, wenn das Dimethylsulfat nicht langsam über längere Zeit, sondern auf einmal zugesetzt wurde. Bei Verwendung eines Dimethylsulfatüberschusses erhielten sie nur noch N-Methylcaprolactam in 70prozentiger Ausbeute. Die Autoren erklärten ihre Resultate damit, daß der bei der Reaktion primär gebildete Lactimäther unter dem katalytischen Einfluß vorhandenen freien Dimethylsulfats zum N-Methylactam isomerisiert wird. Sie konn-

ten tatsächlich zeigen, daß Dimethylsulfat eine solche Isomerisierung des freien Lactimäthers katalysiert.

Im Widerspruch hierzu wurde bei vorliegender Arbeit gefunden, daß bei allen Methylierungen von Lactamen mit Dimethylsulfat, unabhängig von der Ansatzgröße, der Zugabeart der Ausgangsprodukte und unabhängig vom Vorliegen eines Dimethylsulfatüberschusses, immer nur Lactimäther in hoher Reinheit und meist guter Ausbeute isoliert wurde. Dazu muß allerdings die Base nach der Reaktion mit starker Natronlauge in der Wärme freigesetzt werden.

Bei der anschließend an die Reaktion durchgeführten Behandlung mit starken anorganischen Basen wird nicht nur der Lactimäther freigesetzt. Gleichzeitig muß auch noch vorhandenes Dimethylsulfat zerstört werden, da dieses sonst während der weiteren Aufarbeitung eine unkontrollierte Isomerisierung zu den N-Alkylactamen und durch Bildung starker Säuren zu weiteren Nebenreaktionen Anlaß gibt.

Bei der bisher gebräuchlichen Methode zur Freisetzung des Lactimäthers wurde, vermutlich in der Absicht, diesen zu schonen, meist kalte, 50prozentige Pottaschelösung verwendet. Tatsächlich sind aber Lactimäther selbst gegenüber heißer, konzentrierter Natronlauge sehr beständig. Durch eine schonendere Behandlung bleiben jedoch Dimethylsulfatreste erhalten, welche zu den erwähnten Nebenreaktionen führen. Die in der bisherigen Literatur beschriebenen Resultate werden folglich nicht durch das Geschehen während der Methylierung selbst, sondern durch unbeachtete Vorgänge während der Aufarbeitung bedingt.

Gegenüber wäßrigen Säuren hingegen sind die Lactimäther äußerst empfindlich. Wenn z. B. Methylierungsansätze nicht zur Natronlauge gegossen werden, sondern wenn in umgekehrter Reihenfolge verfahren wird, so genügt schon die lokal und momentan auftretende saure Reaktion zur Hydrolyse eines Teils des Produkts und zur Verbinderung der Ausbeute.

Bei Lactamen mit weniger als 10 Ringgliedern verläuft die Methylierung mit äquimolaren Mengen Dimethylsulfat praktisch vollständig. Bei Lactamen mit größeren Ringen werden nur dann befriedigende Umsätze erhalten, wenn Dimethylsulfat in 100prozentigem Überschuß eingesetzt wird. Das gleiche gilt in geringem Umfang auch für höher C-alkylierte Lactame. Auf Grund dieses Verhaltens muß vermutet werden, daß die Methylierung von Lactamen mit Dimethylsulfat zu

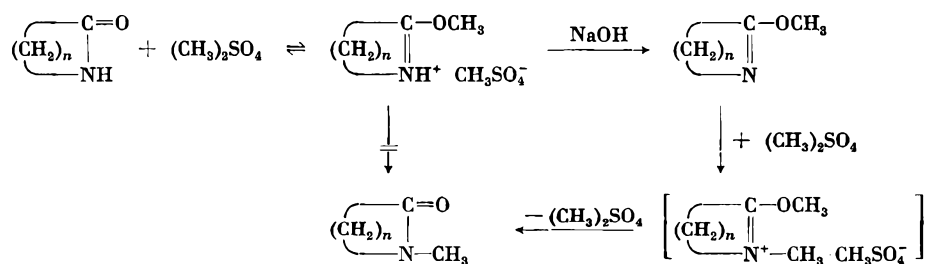


Tabelle 2. Ausbeuten bei der Methylierung von Lactamen mit Dimethylsulfat und physikalische Eigenschaften der erhaltenen O-Methylactimäther

Lactam	DMS/Lc	Ausbeute (%)	Physikalische Eigenschaften der O-Methylactimäther			Bemerkungen
			Sdp. (°C/Torr)	$n_D^{20}$	$d$	
Valerolactam	1	71	143–144/710	1,4556	0,9710 (20 °C)	a)
Caprolactam	1	93,5	50/10	1,4620	0,9645 (20 °C)	b)
$\gamma$ -Methylcaprolactam	1	81	41/10	1,4580	0,9411 (22 °C)	
$\beta/\delta$ -Methylcaprolactam *	1	65,5	65–67/12	1,4583	0,9422 (20 °C)	
$\beta,\beta,\delta/\beta,\delta,\delta$ -Trimethylcaprolactam *	1	86	66/12	1,4560	0,9101 (20 °C)	
$\gamma$ -tert.-Butylcaprolactam	2	58,5	95/9	1,4700	0,9380 (20 °C)	c)
$\delta$ -Anthlactam	1,2	88,8	56/10	1,4688	0,9636 (22 °C)	
Capryllactam	1	79,5	82,5/10	1,4779	0,9719 (20 °C)	d)
Caprinlactam	2	96	54/0,2	1,4818	0,9585 (20 °C)	e)
Laurinlactam	2	92,5	101–103/0,3	1,4827	0,9471 (21 °C)	f)

## \* Isomerengemische

DMS/Lc: Molverhältnis Dimethylsulfat/Lactam während der Methylierung

a) Literaturwerte: 3: Sdp. = 50 bis 52 °C / 17 Torr,  $n_D^{20} = 1,4553$ b) Literaturwerte: 1, 6: Sdp. = 65 bis 67 °C / 24 Torr,  $n_D^{20} = 1,4618$ 

c) Unvollständiger Umsatz. Ausbeute bezogen auf eingesetztes Lactam

d) Literaturwerte: 4: Sdp. = 82,5 °C / 11 Torr,  $n_D^{20} = 1,4795$ 

e) 10% des eingesetzten Lactams zurückgewonnen, Ausbeute bezogen auf verbrauchtes Lactam

f) 13% des eingesetzten Lactams zurückgewonnen, Ausbeute bezogen auf verbrauchtes Lactam

Tabelle 3. Ausbeuten bei der Isomerisierung von O-Methylactimäthern und physikalische Eigenschaften der erhaltenen N-Methylactame

Lactam	Ausbeute (%)	Physikalische Eigenschaften der N-Methylactame			Bemerkungen
		Sdp. (°C/Torr)	$n_D^{20}$	$d$	
Valerolactam	65,5	88/10	1,4817	1,0215 (20 °C)	a)
Caprolactam	89,5	105/10	1,4830	1,0122 (20 °C)	b)
$\gamma$ -Methylcaprolactam	92,5	95/10	1,4773	0,9839 (20 °C)	
$\beta/\delta$ -Methylcaprolactam *	91	114/10	1,4765	0,9882 (20 °C)	
$\beta,\beta,\delta/\beta,\delta,\delta$ -Trimethylcaprolactam *	90	115/10	1,4736	0,9480 (20 °C)	
$\gamma$ -tert.-Butylcaprolactam	78	161/13	–	–	Smp. = 43 °C
$\delta$ -Anthlactam	90	111/10	1,4902	1,013 (23 °C)	
Capryllactam	89	130/10	1,4990	1,0141 (20 °C)	c)
Caprinlactam	96	92/0,2	1,5008	1,0012 (20 °C)	
Laurinlactam	93	125–135/0,4	1,4968	0,9802 (21 °C)	d)

## \* Isomerengemische

a) Literaturwerte: 10: Sdp. = 102 bis 106 °C / 15 Torr,  $n_D^{20} = 1,4711$ b) Literaturwerte: 1: Sdp. = 120 °C / 19 Torr,  $n_D^{25} = 1,4818$ ,  $d_4^{25} = 1,0154$ c) Literaturwerte: 4: Sdp. = 130,5 bis 131,5 °C / 11 Torr,  $n_D^{18} = 1,4930$ 

d) Literaturwerte: 7, 11: Sdp. = 90 bis 100 °C / 0,1 Torr, 100 °C / 1 Torr

einem Gleichgewicht führt. Eine Verdünnung der Ansätze durch die – übrigens überflüssige – Mitverwendung eines Lösungsmittels führt zu einer Verschiebung des Gleichgewichts nach der Eduktseite hin. Die in zwei Literaturstellen<sup>7,8</sup> erhaltenen schlechten Ausbeuten sind wahrscheinlich auf diesen Sachverhalt zurückzuführen.

In Tabelle 2 sind die von uns erhaltenen Lactimätherausbeuten sowie die physikalischen Daten der Produkte zusammengestellt.

Die Lactimäther lassen sich in an sich bekannter Weise und mit hohen Ausbeuten unter den Einfluß katalytischer Mengen Dimethylsulfat zu den entsprechenden N-Methylactamen isomerisieren<sup>1,9</sup>. Dabei ist es nicht notwendig, die Lactimäther vorher durch Destillation zu reinigen. Hingegen muß dafür gesorgt werden, daß das zur Isomerisierung gelangende Produkt wasserfrei ist, da sonst durch teilweise Verseifung des zugesetz-

ten Dimethylsulfats Säuren entstehen, welche den Lactimäther spalten und zur Verharzung bringen. Die Ausbeuten und die physikalischen Daten der hergestellten N-Methylactame sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

## Experimentelle Methode

Die verwendete experimentelle Methode soll nur anhand dreier typischer Beispiele beschrieben werden. Weitere Beispiele können gegebenenfalls der Patentliteratur entnommen werden<sup>12,13</sup>.

<sup>9</sup> J. W. RALLS und C. A. ELLIGER, *Chem. & Ind.* 1961, 20.<sup>10</sup> N. J. LEONARD und W. C. WILDMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 71 (1949) 3098.<sup>11</sup> R. M. MORIARTY, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 2748.<sup>12</sup> Schweiz. Pat. 507948, Inventa AG, Domat/Ems.<sup>13</sup> Schweiz. Pat. Anm. Nr. 1055/71, Inventa AG, Domat/Ems.

*O-Methylcaprolactimäther*

1040 g (9,2 Mol) Caprolactam und 218 ml (= 290 g = 2,3 Mol) Dimethylsulfat werden unter Rühren auf 80 °C erhitzt. Anschließend werden innerhalb 25 Minuten weitere 655 ml (= 870 g = 6,9 Mol) Dimethylsulfat zutropfen gelassen, wobei durch intermittierende Kühlung die Temperatur auf 80 °C gehalten wird. Nach beendeter Zugabe wird während 3 Stunden bei 80 °C weitergerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit 1150 ml Benzol verdünnt. Der verdünnte Methylierungsansatz wird zu einer Lösung von 414 g (10,3 Mol) Natriumhydroxyd in 660 ml Wasser, die auf 20 °C abgekühlt worden war, unter starkem Rühren laufen gelassen. Dabei steigt die Temperatur spontan auf 50 bis 60 °C an. Bei dieser Temperatur wird noch 15 Minuten weitergerührt. Nach dem Abtrennen der wäßrigen Phase wird unter Normaldruck das Benzol aus der organischen Phase abdestilliert, wobei auch noch einige ml Wasser mit dem Benzol zusammen übergehen. Die anschließende Destillation des Rückstandes am Vakuum liefert 1092 g O-Methylcaprolactimäther, Sdp. 54 bis 58 °C/10 Torr.

Ausbeute bezogen auf eingesetztes Caprolactam = 93,5% der Theorie.

O-Methylcaprolactimäther:  $n_D^{20} = 1,4620$   
 $d^{20} = 0,9645$

*O-Methylaurinlactimäther*

Eine Aufschlammung von 455 g (2,3 Mol) Laurinlactam in 437 ml (= 580 g = 4,6 Mol) Dimethylsulfat wird während 4 Stunden unter Rühren auf 70 °C gehalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Ansatz mit 575 ml Toluol verdünnt und unter starkem Rühren zu einer Lösung von 276 g (6,9 Mol) Natriumhydroxyd in 966 ml Wasser gegossen. Dabei

steigt die Temperatur spontan von 20 °C auf 60 °C an. Nachdem das Gemisch während 15 Minuten verrührt wurde, wird die wäßrige Phase in einem Scheidetrichter abgetrennt. Aus der oberen organischen Phase wird unter schwachem Vakuum das Toluol abdestilliert, wobei einige Tropfen Wasser mit übergehen. Aus dem Rückstand kristallisieren beim Abkühlen 60 g unverändertes Laurinlactam aus, welche abgenutzt werden und ohne weiteres anstelle von frischem Lactam einem neuen Ansatz zugesetzt werden können. Das Filtrat besteht aus praktisch reinem O-Methylaurinlactimäther, welcher durch Destillation an der Ölpumpe unter Vakuum weiter gereinigt werden kann.

Sdp. 101 bis 103 °C/0,3 Torr

$n_D^{20} = 1,4827$

$d^{21} = 0,9471$

Analyse: gefunden C 74,11% H 12,23% N 6,66%

C<sub>13</sub>H<sub>25</sub>NO: berechnet C 73,88% H 11,92% N 6,63%

Ausbeute: 396 g = 93,5%, bezogen auf umgesetztes Lactam

Umsatz: 87%, bezogen auf eingesetztes Lactam

*N-Methylaurinlactam*

105,5 g (0,5 Mol) so erhaltener destillierter O-Methylaurinlactimäther wird zusammen mit 110 ml Toluol und 6,6 g (0,052 Mol) Dimethylsulfat während 6 Stunden am Rückfluß erhitzt. Das Gemisch siedet bei 125 °C. Anschließend wird unter schwachem Vakuum das Toluol abdestilliert und der Rückstand an der Ölpumpe fraktioniert destilliert. Bei 120 bis 127 °C/0,3 Torr gehen 96 g N-Methylaurinlactam über.

$n_D^{20} = 1,4968$

$d^{21} = 0,9802$

Ausbeute: 91%, bezogen auf eingesetzten Lactimäther

## The mutagenicity of benzimidazole and benzimidazole derivatives

## III. The influence of the 2-substituent in benzimidazole on the mutagenic activity\*

By J. P. SEILER and H. LIMACHER

Swiss Federal Research Station for Arboriculture, Viticulture and Horticulture, CH-8820 Wädenswil (Switzerland)

*Professor Rudolf Signer zum 70. Geburtstag gewidmet*

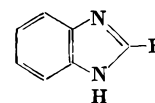
## Summary

A number of 2-substituted benzimidazoles has been prepared and the compounds were characterized by their physico-chemical and spectral properties. - Mutagenicity tests with two strains of *Salmonella typhimurium* revealed that on one hand the mutagenic activity of these compounds tends to parallel their respective  $pK_a$ 's, but that on the other hand the benzimidazoles with larger sized 2-substituents are comparatively less active mutagenic compounds.

As benzimidazole proved to be mutagenic in the his G 46 and TA 1530 strains of *Salmonella typhimurium*<sup>1</sup> and as the mutagenic activity seemed to be enhanced by a substituent in 2-position, we undertook a comparative study of the influence the size of the group has on the mutagenicity of benzimidazole. Since benzimidazole acts through base substitutions by direct incorporation of the

molecule into nucleic acids<sup>2</sup> it was supposed that a certain limit in the size of the substituent should exist, beyond which the substance would be no more mutagenic or be mutagenic by acting through another mechanism. We wish to report the results of this study.

We synthesized the 2-substituted benzimidazoles



\* Received November 3, 1972.

<sup>1</sup> J. P. SEILER, *Mutation Res.* 15 (1972) 273.

<sup>2</sup> J. P. SEILER, *Mutation Res.* 17 (1973) 21.

Table 1

No.	Compound	Molecular Weight	Melting Point	$pK_a$	$E_{280}^a$	GC retention time
1	Benzimidazole	118.15	171-172	5.5	3200	32' 40" <sup>b</sup>
2	2-Methylbenzimidazole	132.17	176	6.2	6240	28' 10" <sup>b</sup>
3	2-Ethylbenzimidazole	146.19	174-175	6.3	7110	27' 40" <sup>b</sup>
4	2-Isopropylbenzimidazole	160.21	236-237	6.2	7370	21' 20" <sup>b</sup>
5	2-tert. Butylbenzimidazole	174.23	320 subl.	6.1	7350	14' 20" <sup>b</sup>
6	2-Cyclohexylbenzimidazole	200.23	287-288	5.9	7860	-
7	2-Benzylbenzimidazole	208.25	191-192	5.6	7330	25' <sup>c</sup>
8	2-Diphenylmethylbenzimidazole	284.34	230-232	< 3	5450	111' <sup>c</sup>
9	2-( $\alpha,\alpha$ )Diphenylethylbenzimidazole	298.36	233-234	< 3	5340	41' <sup>c</sup>
10	2-(4'-Biphenyl)benzimidazole	270.33	303-305	< 3	11670	230' <sup>c</sup>

<sup>a</sup> in methanolic solution

<sup>b</sup> column temperature 200°

<sup>c</sup> column temperature 260°

listed in table 1 by the following general method<sup>3</sup>: *o*-Phenylenediamine was heated in a water or oil bath with a ca. 2-fold excess of the corresponding acid for 2 to 8 hours. The solution was neutralized with 10% NaOH after cooling and the precipitate filtered off. This precipitate was then dissolved in either boiling water or hot aqueous ethanol and treated with charcoal. After hot filtration the clear solution was allowed to cool slowly to room temperature for crystallization of the benzimidazole. The crystals were then collected, recrystallized once (without charcoal) and finally dried at 80° over P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Melting point determination and GC analysis was used to check the purity of these compounds. Also UV-, IR- and NMR-spectra were recorded to investigate comparatively their spectral properties.

GC-Analyses were performed on a Varian 2100 gas chromatograph equipped with a flame ionization detector; the benzimidazoles were separated on a 2.0 m glass column (i.D. 3 mm) packed with 3% Carbowax 20 M on Chromosorb W 100/120 mesh. Column temperature was 200°C or 260°C resp., as indicated in table 1, detector temperature 235°C, injector temperature 270°C and He flow 26 ml/min. The retention times are shown in table 1.

The influence of the various substituents on the electron density around N-1 of the benzimidazole nucleus was determined by measuring the  $pK_a$  of the different compounds. Owing to the very slight solubility of these benzimidazoles in water the determination by titration of a benzimidazole solution proved to be very difficult if not impossible. We therefore determined these values by using equation (1), which is valid for a salt of a strong acid with a weak base, and combining it with the general equation (2).

$$pH = -\log K_w - \frac{1}{2} (pK_b + \log c_{\text{Salt}}). \quad (1)$$

$$pK_a = pK_w - pK_b. \quad (2) \text{ (from } ^4)$$

In order to determine the  $pK_a$  we prepared first the hydrochlorides of the various benzimidazoles by passing

dry hydrogen chloride through a dry ethereal solution of the benzimidazole. The dried hydrochloride was then dissolved in water and the pH of this solution was measured. The results obtained with the first four benzimidazoles agreed fairly well with the values already published<sup>5,6</sup>. Difficulties were only encountered with the last three benzimidazoles, the hydrochlorides of which were not completely soluble.

The main issue was but the influence of the size of the 2-substituent on the mutagenic activity of the benzimidazole. For these tests we used the strains his G46 and his D3052 for the identification of base substitution and frameshift mutagenicity, resp. The tests were done as described elsewhere<sup>1,7</sup>; the benzimidazoles were dissolved in dimethylsulfoxide to a concentration of about 15 mg/ml or 0.25 mg per plate. After 3 days of incubation at 37°C revertant colonies were scored and the mutagenicity of the tested compounds relative to the background of spontaneous reversions calculated. It can be seen from the results presented in table 2 that aliphatic substituents in 2-position in the first instance tend to enhance the relative mutagenicity, while aromatic ones depress the mutagenic activity. This behavior can be accounted for by the different electronic properties of alkyl- and aryl-groups, resp., which finds its expression in the change of  $pK_a$ 's. In addition to the decreased mutagenic activity of aryl substituted benzimidazoles with respect to base substitutions there is no corresponding increase of frameshift mutagenicity. Furthermore by comparing  $pK_a$ 's and relative mutagenic activities, it can be seen that the mutagenicity is de-

<sup>3</sup> E. C. WAGNER and W. H. MILLETT, Benzimidazole, in *Organic Syntheses*, Coll. Vol. II (A. H. BLATT ed.), p. 65, J. Wiley & Sons, New York/London 1943.

<sup>4</sup> *Biochemisches Taschenbuch* (H. M. RAUEN ed.), Springer, Berlin 1964, Vol. II, p. 46.

<sup>5</sup> C. P. WHITTLE and R. K. ROBINS, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 4940.

<sup>6</sup> *Handbook of tables for organic compound identification* (Z. RAPPOPORT ed.), The Chemical Rubber Comp., Cleveland 1967, p. 436.

<sup>7</sup> B. N. AMES, The detection of chemical mutagens with enteric bacteria, in *Chemical Mutagens* (A. HOLLAENDER ed.), Plenum Press, New York/London 1971, Vol. I, p. 267.

Table 2

Compound	Relative mutagenic activity for strain	
	his G 46	his D 3052
Benzimidazole	4.0 ( $\pm$ 0.7)	1.0
2-Methyl-	5.5 ( $\pm$ 0.5)	1.0
2-Ethyl-	6.0 ( $\pm$ 0.5)	1.0
2-Isopropyl-	5.5 ( $\pm$ 0.7)	1.0
2-tert. Butyl-	4.5 ( $\pm$ 0.5)	1.0
2-Cyclohexyl-	3.5 ( $\pm$ 0.7)	1.0
2-Benzyl-	2.5 ( $\pm$ 0.8)	1.0
2-Diphenylmethyl-	3.0 ( $\pm$ 1.0)	1.0
2-( $\alpha,\alpha$ -Diphenyl)ethyl-	1.5	1.0
2-(4'-Biphenyl)-	2.0 ( $\pm$ 0.8)	1.0

pressed by the increasing sizes of the 2-substituents, obviously because of an increasingly difficult incorporation.

It has been proposed<sup>8</sup> to use benzimidazole-based fungicides as additives in cheese, flour and other food to enhance their resistivity against moulds. From the present study it can be concluded, that, if a certain danger of genetic influence by the way of such food should exist, such a hazard might certainly be smaller by using large aryl substituents in the 2-position of the benzimidazole nucleus.

#### Acknowledgements

The authors wish to thank Prof. Dr. J. F. M. OTH (ETH Zürich) and his staff for performing the NMR-studies, and Mr. H. GUTEKUNST for his very helpful advices concerning the gas chromatographic analyses.

This study was supported by grant No. 3.143.69 of the Swiss National Foundation for Scientific Research.

<sup>8</sup> Swiss Patents No. 467020 and 478526 (Merck & Co., Inc., Rahway, N. J., USA).

## Versuche zur Polymerisation von Acetylenen mit Elektronendonator- und Elektronenakzeptorgruppen\*

Von C. RENTSCH, M. SLONGO, W. STADELMANN und M. NEUENSCHWANDER

Institut für Organische Chemie der Universität Bern\*\*

Professor Rudolf Signer zum 70. Geburtstag gewidmet

### Summary

The polymerisation of acetylenes I having both electron-donating and electron-accepting groups ("push-pull-acetylenes") in solution yields oligomers of low molecular weight, cationic catalysts being more effective than anionic ones. In most cases there exists a linear dependence of the polymer yield on the amount of the added catalyst. Spectroscopic data show that the triple bond is involved in polymerisation. The products probably have the structure of substituted polyolefins.

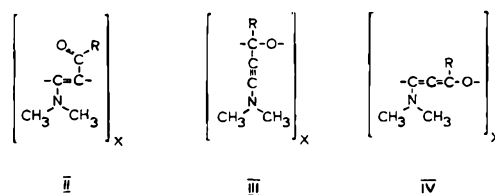
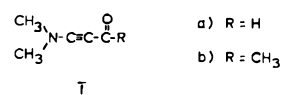
### Einleitung

Bei der Polymerisation von Acetylenen über ihre Dreifachbindung<sup>1</sup> entstehen Moleküle mit einem System von konjugierten Doppelbindungen. Dabei können neben linearen auch zyklische Verbindungen, insbesondere Benzolderivate, entstehen. In den meisten Fällen werden sehr hohe Katalysatormengen benötigt (oft mehr als 10 Mol-%) und nur niedermolekulare Produkte gebildet. Dies gilt auch für disubstituierte Acetylene mit nicht identischen Substituenten<sup>2</sup>.

Die Polymerisation von Acetylenen mit Elektronendonator- und Elektronenakzeptorgruppen I könnte zu

interessanten, polaren Makromolekülen mit Halbleitereigenschaften führen. Diese Push-Pull-Acetylene sind seit ihrer erstmaligen Darstellung<sup>3</sup> noch nicht systematisch auf ihre Polymerisierbarkeit geprüft worden.

Wir berichten im folgenden über Versuche zur kationischen und anionischen Lösungspolymerisation von Dimethylaminopropinal Ia und 4-Dimethylamino-but-3-in-2-on Ib. Bei Verbindungen dieses Typs kann die Polymerisation grundsätzlich über die C $\equiv$ C-Bindung und/oder über die Carbonylgruppe erfolgen, wobei im Makromolekül die Strukturelemente II, III und IV bzw. Kombinationen davon denkbar sind.



\* Eingegangen am 29. November 1972.

\*\* Anfragen an den letztgenannten Autor. Adresse: Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Erlachstraße 9a, CH-3000 Bern 9.

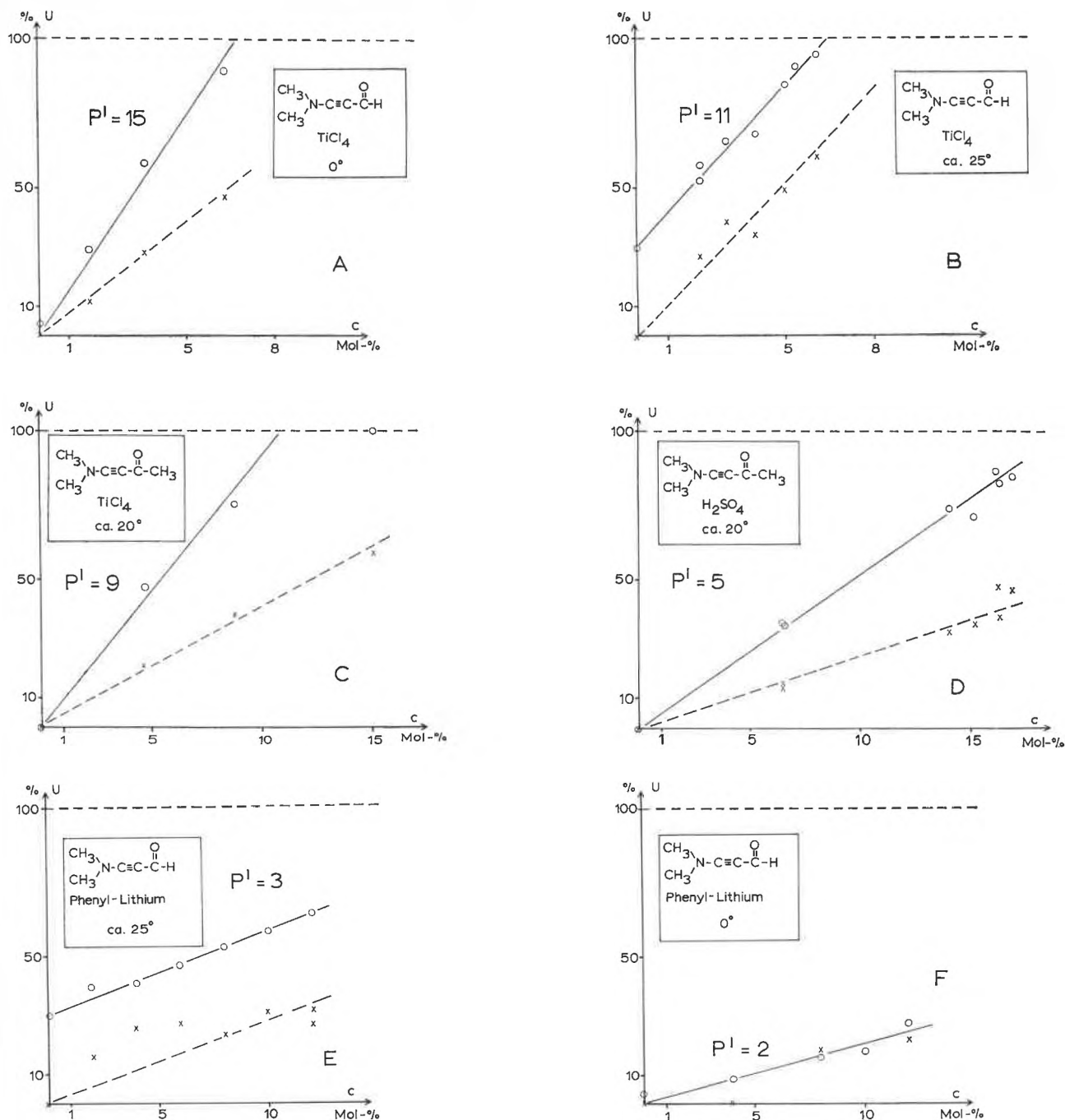


Abb. 1 (A bis F). Polymerisation von Dimethylamino-propinal Ia und 4-Dimethylamino-but-3-en-2-on Ib; Abhängigkeit des Umsatzes U von der Katalysatorkonzentration c

○ Bestimmt aus dem Restmonomergehalt  
 × Bestimmt durch Ausfällen der Oligomeren mit Äther, quantitatives Mitfällen des Katalysators angenommen

Monomeres  
 Katalysator  
 Reaktionstemperatur

$$P' = \frac{\text{umgesetztes Monomeres} - \text{Grundumsatz}}{\text{eingesetzter Katalysator}}$$

### Kationische Katalyse

Die Versuche zur kationischen Polymerisation erfolgten bei Zimmertemperatur und  $0^\circ$  an etwa 10prozentigen Lösungen des Monomeren in Methylchlorid\*.

- <sup>1</sup> Ausführliche Literaturrecherche: M. J. BENES, M. JANIC und J. PESKA, *Chem. Listy* 64 (1970) 1094.
- <sup>2</sup> M. J. BENES, J. PESKA und O. WICHTERLE, *J. Polymer Sci. C* 16 (1967) 555; M. JANIC, M. J. BENES und J. PESKA, *Makromol. Chem.* 138 (1970) 99; J. W. WILSON und S. VERNON, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 3423; Brit. Pat. 1 021 948 (1966).
- <sup>3</sup> K. HAFNER und M. NEUENSCHWANDER, *Angew. Chem.* 80 (1968) 443; H. J. GAIS, K. HAFNER und M. NEUENSCHWANDER, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 2641.

\* Bei der Ermittlung der Umsatz/Katalysator-Konzentrationskurven wurden der Restmonomergehalt durch IR-Messungen ( $\text{C}=\text{C}$ -Streckschwingung bei etwa  $2160 \text{ cm}^{-1}$ ), die höhermolekularen Anteile durch Ausfällen in der 10fachen Menge Äther bestimmt, wobei man ein quantitatives Mitfällen des Katalysators annahm.

Gegenüber *Dimethylamino-propinal Ia* (Abb. 1A, B)\* zeigen sich  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{SnCl}_4$  am aktivsten: pro Mol Katalysator werden 9 bis 15 Mole Monomeres umgesetzt:  $P' = 9$  bis 15. Für  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HBF}_4$  liegen die  $P'$ -Werte zwischen 5 und 6, für  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$ ,  $\text{Et}_3\text{NHBBr}$  und  $\text{CF}_3\text{COOH}$  nicht höher als 2. Der Monomerumsatz steigt linear mit der Katalysatorkonzentration. 50 bis 80% der verbrauchten Monomeren können mit Äther als Oligomere ausgefällt werden. Auch die Bildung von ausfällbaren Oligomeren erfolgt meist proportional zur Katalysatorkonzentration.

Die aus *Ia* gebildeten Oligomere sind alle braun, sehr hygroskopisch und in Lösungsmitteln wie Methylenchlorid oder Methanol löslich. Die mit  $\text{SnCl}_4$  bei Zimmertemperatur hergestellten Proben wurden näher untersucht: Sowohl aus dem C/Sn-Verhältnis – vollständiges Mitfällen des Zinnchlorids bei der Isolierung der Oligomeren vorausgesetzt – als auch aus dem  $P'$  erhält man einen mittleren Polymerisationsgrad  $\bar{P}$  von etwa 10 und damit ein Molekulargewicht von etwa 1200. Dagegen liegen die dampfdruckosmometrisch gemessenen Molekulargewichte – sie sind unabhängig von der eingesetzten Katalysatorkonzentration – viel tiefer (um 350). Im Oligomeren fehlen auf Grund der IR-Spektren (der Bereich zwischen 1900 und 2300  $\text{cm}^{-1}$  ist leer\*\*) die Strukturelemente  $\text{C}=\text{C}$  und  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ , während die NMR-Spektren infolge breiter Enveloppen wenig aussagen. Die Produkte sind vollständig röntgenamorph.

Gegenüber *4-Dimethylamino-but-3-in-2-on Ib*, (Abb. 1C, D)\* zeigen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{TiCl}_4$  etwa die gleiche Aktivität:  $P' = 4$  bis 9.  $\text{CF}_3\text{COOH}$  und  $\text{CH}_3\text{J}$  sind dagegen praktisch unwirksam. In Analogie zu *Ia* steigen auch hier der Monomerverbrauch und die Bildung von Oligomeren meist proportional mit der Katalysatorkonzentration an.

Die Oligomeren von *Ib* sind alle braun, sehr hygroskopisch und z. B. in Methylenchlorid löslich. Ein mit etwa 16 Mol-%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhaltenes Produkt wurde näher untersucht<sup>4</sup>: Die Elementaranalyse stimmt recht gut mit der für das Trimere berechneten Formel<sup>+</sup> überein. Im IR-Spektrum ist der Bereich zwischen 1900 und 2300  $\text{cm}^{-1}$  praktisch leer. An zwei Proben wurde das Molekulargewicht dampfdruckosmometrisch zu 290 und 380 bestimmt<sup>+</sup>. Das Oligomere ist molekular einheitlich: gelochromatographisch kann auf Sephadex LH 20 mit Aceton bei einer erheblichen Retention keine Auftrennung erhalten werden. Andererseits läßt sich das Gemisch bei der präparativen Dünnschicht-Chromatographie auf Silicagel mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{CH}_3\text{OH} = 3 : 1$  in mindestens

5 Komponenten auftrennen. Auf Grund der Daten wird angenommen, daß das Oligomere überwiegend aus isomeren Trimeren der Struktur II besteht.

### Anionische Katalyse

Die Versuche zur anionischen Polymerisation von *Ia* und *Ib* erfolgten bei Zimmertemperatur und 0° an rund 10prozentigen Lösungen des Monomeren in Tetrahydrofuran. Die drei geprüften Katalysatoren (Phenyl-Lithium, Butyl-Lithium und Natrium-Naphthalin) zeigten alle etwa die gleiche Aktivität.

Für *Dimethylaminopropinal Ia* (Abb. 1E, F)<sup>5\*</sup> liegt  $P'$  zwischen 2 und 3. Der Monomerumsatz steigt linear mit der Katalysatorkonzentration an. Ungefähr die Hälfte des umgesetzten Monomeren kann durch Ausfällen mit Äther als Oligomeres isoliert werden. Die braunen, sehr hygroskopischen Produkte sind in Lösungsmitteln wie Methylenchlorid und Methanol löslich. Die Verknüpfung der Monomeren erfolgt – wie IR- und NMR-Messungen ergeben – unter Erhaltung der Aldehydgruppe zu Verbindungen der Struktur II. Dampfdruckosmometrische Messungen und massenspektroskopische Untersuchungen zeigen, daß unabhängig von der eingesetzten Katalysatorkonzentration keine höheren Oligomeren erhalten worden sind.

Polymerisationsversuche mit *4-Dimethylamino-but-3-in-2-on Ib* erbrachten ähnliche Ergebnisse: die Oligomereausbeute entspricht etwa der eingesetzten Katalysatormenge; die dampfdruckosmometrisch gemessenen Molekulargewichte liegen sehr tief (180). Auf Grund der IR-Spektren können Strukturelemente des Typs III und IV ausgeschlossen werden.

### Diskussion

Versuche zur Polymerisation von Push-Pull-Acetylenen I in Lösung führen zu niedermolekularen Produkten, wobei der Polymerisationsgrad beim Einsatz kationischer Katalysatoren höher ist als bei der Verwendung von anionischen. In den meisten Fällen wird ein linearer Anstieg des Umsatzes mit der Katalysatorkonzentration festgestellt. Die spektroskopische Strukturermittlung zeigt, daß die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung am Kettenwachstum beteiligt ist.

Die experimentell trotz Variation des Verfahrens festgestellte Bildung von Oligomeren steht in guter Übereinstimmung mit den an anderen Monomeren gemachten Erfahrungen<sup>1,2</sup>. Der Befund überrascht jedoch, wenn man die ausgeprägte Reaktivität der Acetylene I gegenüber Elektrophilen und Nucleophilen<sup>3,6</sup> berücksichtigt. Ein Kettenabbruch durch Verunreinigungen ist

\*  $P' = \frac{\text{umgesetztes Monomeres} - \text{Grundumsatz}}{\text{eingesetzter Katalysator}}$ . Von *Ia* wurden bei

Zimmertemperatur ohne Katalysator 30% thermisch umgesetzt, wobei keine Oligomere ausgefällt werden konnten. Dieser Grundumsatz konnte durch Senken der Reaktionstemperatur auf 0° zum Verschwinden gebracht werden. *Ib* war thermisch stabil.

\*\* *Ia* und *Ib* besitzen im IR-Spektrum sehr intensive  $\text{C}=\text{C}$ -Streckungsschwingungsbanden bei 2150/2170 bzw. 2165  $\text{cm}^{-1}$ .

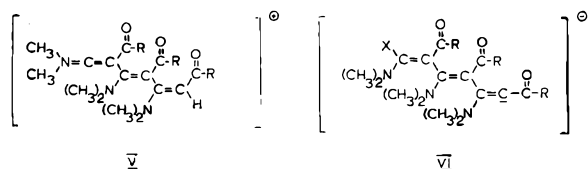
<sup>+</sup>  $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $M_C = 431$ .

<sup>4</sup> W. STADELMANN, Lizentiatsarbeit, Bern 1972.

<sup>5</sup> M. SLONGO, Lizentiatsarbeit, Bern 1972.

<sup>6</sup> M. NEUENSCHWANDER und A. NIEDERHAUSER, *Chimia* 25 (1971) 122; vgl. auch *Chimia* 26 (1972) 146.

auszuschließen, da er oberhalb einer bestimmten Katalysatorkonzentration, nach Verbrauch der Fremdstanz, verschwinden müßte. Ein Kettenabbruch durch das Lösungsmittel (Methylenchlorid, Tetrahydrofuran) würde allen Erfahrungen widersprechen. Ebenfalls auszuschließen ist eine Kettenübertragung (die bei den gewählten Edukten ohnehin wenig wahrscheinlich ist), die wohl eine Beschränkung des Molekulargewichtes, jedoch keinen Reaktionsabbruch zur Folge hätte. Als plausible Erklärung bietet sich bei kationischer Versuchsführung eine Desaktivierung der wachsenden Kette durch den Eintritt des Katalysator-Gegenions an, doch ist dieses Argument bei anionischer Versuchsführung nicht stichhaltig.



Die experimentellen Tatsachen lassen sich dann erklären, wenn man eine zunehmende Desaktivierung der wachsenden Ketten sowohl bei der kationischen V wie bei der anionischen Polymerisation VI annimmt. Da sterische Effekte nicht ausreichend erscheinen (die Verknüpfungsstelle befindet sich in beiden Fällen am Kettenende), dürften elektronische Effekte verantwortlich sein. Eine Ladungsdelokalisation scheint nach dem einfachsten HMO-Modell nicht möglich, da sich die positive V bzw. negative Ladung VI in einem Orbital befindet, das mit dem Konjugationssystem nicht überlappt. Doch machen verfeinerte Rechnungen, die kürz-

lich für die anionische Polymerisation von Acetylen ausgeführt wurden (SCF-CNDO/2)<sup>7</sup>, wahrscheinlich, daß die Ladungslokalisation mit zunehmender Kettenlänge in der Tat zunimmt. Bei Gültigkeit dieses Modells ist somit zu erwarten, daß die elektrophilen V bzw. nukleophilen Eigenschaften VI der Oligomeren mit wachsender Kettenlänge abnehmen.

### Experimentelles

Eine typische Versuchsführung sei hier am Beispiel der Umsetzung von I a mit 5,3 Mol-% TiCl<sub>4</sub> beschrieben:

In einen am Vakuum ausgeflamten, unter Argon stehenden 50-ml-Dreihals-Rundkolben mit Tropftrichter, Gummimembran, Argonüberleitung und Magnetrührer werden durch den Tropftrichter 5 ml Methylenchlorid (an Aluminiumoxid und über Molekularsieb von Alkohol und Wasser befreit und unter Argon eindestilliert) einfließen gelassen. Anschließend gibt man mit einer Spritze zuerst 550 µl I a (5,46 m Mol), dann 300 µl einer 0,975 M-Lösung von TiCl<sub>4</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0,29 m Mol) durch die Membran zu, wobei man den Kolben in einem Wasserbad kühlt. Nach 15 bis 17 Stunden wird die homogene dunkelbraune Lösung in einem Meßkolben mit Methylenchlorid auf 25 ml aufgefüllt. Von dieser Lösung verdünnt man 5 ml nochmals auf 25 ml und verwendet sie zur Restmonomerbestimmung im IR. Die restlichen 20 ml werden auf etwa 5 ml eingengt und unter starkem Rühren tropfenweise in etwa 60 ml Äther gegeben. Man zentrifugiert das ausgefallene Oligomere ab, trocknet im Argonstrom und fällt nochmals aus Methylenchlorid/Äther um. Das Produkt wird schließlich bei etwa 35° im Argonstrom getrocknet und gewogen. (Für Analysen und Spektren fällt man die Proben 4 mal um und trocknet mindestens 16 Stunden bei 10<sup>-2</sup> Torr.)

Wir danken der Firma CIBA-GEIGY AG für die Unterstützung der Arbeit.

<sup>7</sup> J. KRIZ, *J. Polymer Sci. A-2*, 10 (1972) 615.

## Der Mechanismus der Umlagerung substituierter Aminoacrylderivate<sup>1</sup>

Von M. NEUENSCHWANDER\*, G. BART\*\* und A. NIEDERHAUSER

Institut für Organische Chemie der Universität Bern

*Professor Rudolf Signer zum 70. Geburtstag gewidmet*

### Summary

Thioacetic acid and dithioacetic acid react with push-pull-acetylenes of the type (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-C≡C-CO-R (1) in the same way as other carboxylic acids: The addition to dimethylamino-propinal (1a) at low temperatures yields, after rearrangement of the very instable primary adducts, Z-3-acetoxy-N,N-dimethyl-thioacrylamide (5) and Z-3-thioacetoxy-N,N-dimethyl-thioacrylamide (7) respectively. The structure of the two compounds can be proved by spectroscopic evidence of (5) and (8), which are formed by elimination of thioketene from (7). According to the distribution of S-atoms in (5) and (7), two reaction pathways including 4-membered rings can be ruled out. Thus the rearrangement of 3-acyloxy-N,N-dimethyl-acrylamides most probably proceeds by a mechanism including a dipolar six-membered intermediate.

### Einleitung

Push-Pull-Acetylene (1) setzen sich unter schonenden Bedingungen mit Carbonsäuren bzw. Halogenwasserstoffsäuren zu Michael-Addukten (2) um, die in einigen Fällen mit guter bis sehr guter Ausbeute isoliert werden können<sup>2</sup>. Der sterische Verlauf der Addition ist von der

\* Adresse: Institut für Organische Chemie der Universität, Erlachstraße 9 a, 3000 Bern 9.

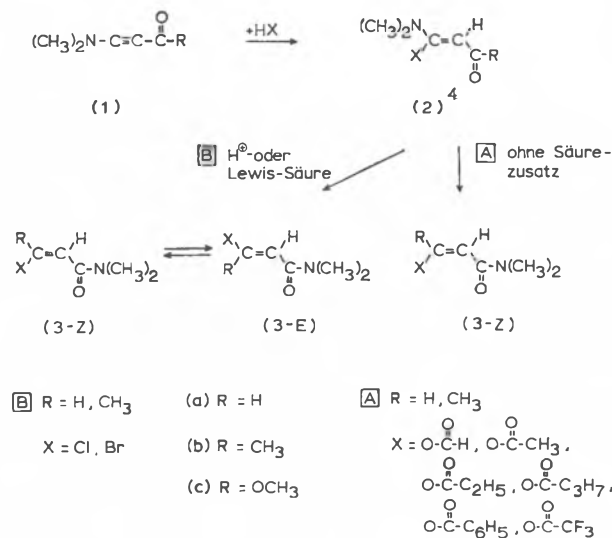
\*\* Lizentiatsarbeit, Bern 1972.

<sup>1</sup> Eingegangen am 29. November 1972. 3. Mitteilung über substituierte Aminoacrylderivate. 2. Mitteilung<sup>2</sup>. Eine ausführliche Publikation soll in den *Helv. Chim. Acta* erscheinen.

<sup>2</sup> M. NEUENSCHWANDER und A. NIEDERHAUSER, *Chimia* 25 (1971) 122.

Struktur des Acetylens (1) abhängig und kann durch Tieftemperatur-Experimente geklärt werden: Bei Dimethylamino-propinal (1a) tritt stereospezifische, bei 4-Dimethylaminobut-3-in-2-on (1b) hoch stereoselektive *trans*-Addition ein, während bei Dimethylaminopropiolsäuremethylester *cis*- und *trans*-Addukt in ähnlichem Ausmaß gebildet werden<sup>3</sup>. Kinetische Untersuchungen stehen mit einem einleuchtenden Additionsmechanismus im Einklang<sup>3</sup>. Die Addukte (2) zeichnen sich durch eine große Reaktivität aus und lagern sich spontan ( $X = R'-CO-O$ ;  $R = H, CH_3$ ) oder in Gegenwart von Säurespuren ( $X = Cl, Br$ ;  $R = H, CH_3$ ) zu Säureamiden um. Keine definierte Reaktion konnte für  $X = F$  und  $R = OCH_3$  festgestellt werden.

Auch der sterische Verlauf der Umlagerung ist von Interesse: Aus den Addukten (2) von Carbonsäuren ( $X = R'-CO-O$ ) werden stereospezifisch (NMR) die *Z*-konfigurierten 3-Acyloxy-acrylamide ( $R = H$ ) bzw. 3-Acyloxycrotonsäureamide ( $R = CH_3$ ) (3-Z) gebildet, während bei der Umlagerung der 3-Halogen-acrylderivate (2) unter Säurekatalyse die thermodynamisch stabilen Amide (3-E,  $R = H$ ) bzw. *Z/E*-Gleichgewichte ( $R = CH_3$ ) anfallen.



Für die Umlagerung können mehrere mögliche Mechanismen diskutiert werden – wobei für die einzelnen Varianten zum Teil mehrere Abspiele in Betracht kommen – die in Abb. 1. für den Fall  $X = OAc$  zusammengefaßt sind:

– «Ammonium-Mechanismus» (rechts): Durch nukleophilen Angriff des Stickstoffs an der Carbonylfunktion könnte prinzipiell ein zyklisches Ammonium-enolat entstehen, nach Tautomerisierung und Ringöffnung das Säureamid, wobei nach unseren Kenntnissen über die Ringöffnung ähnlicher Systeme<sup>5</sup> das *E*-konfigurierte 3-Acetoxy-*N,N*-dimethyl-acrylamid gebildet würde.

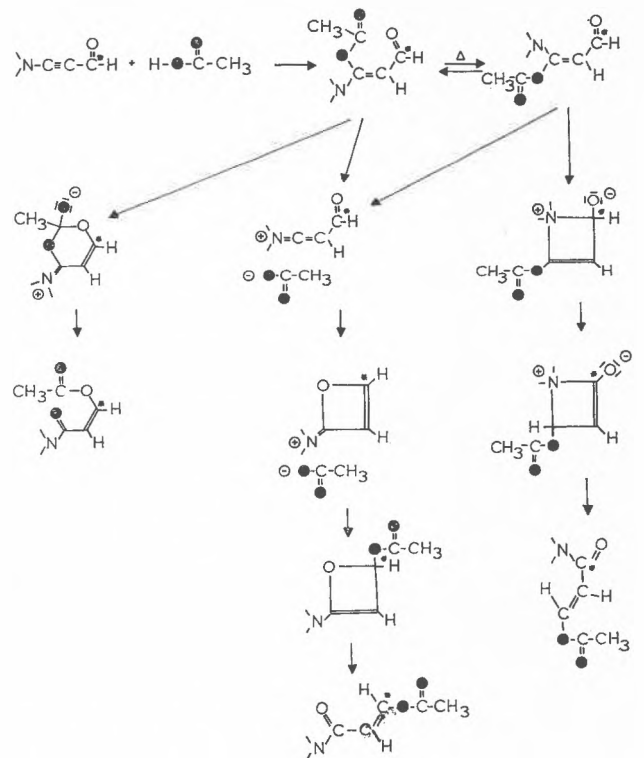


Abb. 1. Mögliche Umlagerungsmechanismen von 3-Acyloxy-3-aminoacrylderivaten

– «Oxeten-Mechanismus» (Mitte): Andererseits kann unter Austritt des Substituenten  $X$  – in diesem Fall der Acetoxygruppe – ein durch die Aminofunktion stabilisiertes Vinylkation<sup>6</sup> entstehen, das sich seinerseits zum zyklischen Immoniumoxeten umsetzen könnte. Wiedereintritt des Substituenten  $X$  in Allylstellung zur früheren Position und Ringöffnung des ohne Zweifel sehr instabilen Oxetens würde zum Säureamid führen, wobei nach Ergebnissen mit intermediär auftretenden Oxetenen ähnlichen Typs<sup>7</sup> das *E*-konfigurierte 3-Acetoxy-*N,N*-dimethyl-acrylamid entstehen sollte.

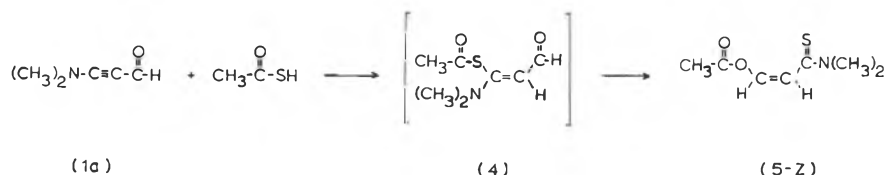
– «Sechsring-Mechanismus» (links): Diese dritte Variante wurde bereits von R. B. WOODWARD<sup>8</sup> für die analoge Umlagerung der bei der Reaktion von Isoxazoliumsalzen mit Natriumacetat intermediär vermuteten 3-Acetoxy-3-*N*-phenyl-aminovinyl-arylketonen postuliert: Durch nukleophilen Angriff des Carbonylsauerstoffs des Michael-Systems an der Carbonylgruppe des Enolesters könnte eine dipolare Sechsringzwischenstufe entstehen, während die anschließende Ringöffnung stereospezifisch das *Z*-konfigurierte Acrylamid (3) liefern sollte.

Die auffallende Stereospezifität der Umlagerung von *Z*-3-Acyloxy-3-dimethylamino-acrylderivaten gibt bereits einen Hinweis darauf, daß im Falle von  $X = R'-CO-O$  der Sechsringmechanismus Gültigkeit haben könnte. Andererseits steht fest, daß diese Variante für  $X = Cl, Br$  nicht gelten kann. Zwischen dem Sechsringmechanismus

einerseits und den beiden Vierringvarianten andererseits kann prinzipiell durch Markierung der O-Atome der Acetoxygruppe (Abb. 1, Markierung  $\odot$ ) unterschieden werden, da je nach Mechanismus eine unterschiedliche Verteilung der markierten Atome im Endprodukt auftritt. Dagegen erhält man bei Markierung von C(1) im Edukt (Abb. 1, Markierung C\*) eine Differenzierung der beiden Vierringvarianten.

Wir berichten im folgenden über die Aufklärung des Umlagerungsmechanismus der Addukte von Carbonsäuren an Push-Pull-Acetylene.

### Umlagerung des Addukts von Monothioessigsäure an **1a**



Eine Markierung der Carboxylgruppe durch Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel ist nur dann statthaft, wenn das Verhalten von Thioessigsäuren mit Push-Pull-Acetylenen demjenigen von Carbonsäuren analog ist. Dies wird durch Vorversuche bestätigt. – Beim Einsatz von Monothioessigsäure können sowohl Schwefel wie Sauerstoff um das elektrophile Zentrum von (**1a**) konkurrieren, wobei allerdings zu erwarten ist, daß unter den gewählten Bedingungen der nukleophilere Schwefel dominiert.

Abb. 2 zeigt, daß sich der Sechsringsmechanismus von den beiden Vierringvarianten dann unterscheiden läßt, wenn der Schwefel von Thioessigsäure nukleophil an C(3) des Acetylen angreift: Im ersten Falle müßte Z-3-

Acetoxy-N,N-dimethyl-thioacrylamid entstehen, andernfalls wäre eine Markierung der Acetatgruppe zu erwarten.

Wasserfreie Monothioessigsäure reagiert mit Dimethylamino-propinal (**1a**) bereits bei tiefen Temperaturen, wobei das Michael-Addukt (**4**) spektroskopisch nicht nachgewiesen werden kann: Man erhält im Temperaturbereich von  $-70$  bis  $-20^\circ$  außer geringen Verunreinigungen stereospezifisch (NMR) eine Verbindung<sup>9</sup>, deren Spektren in Abb. 3 wiedergegeben sind.

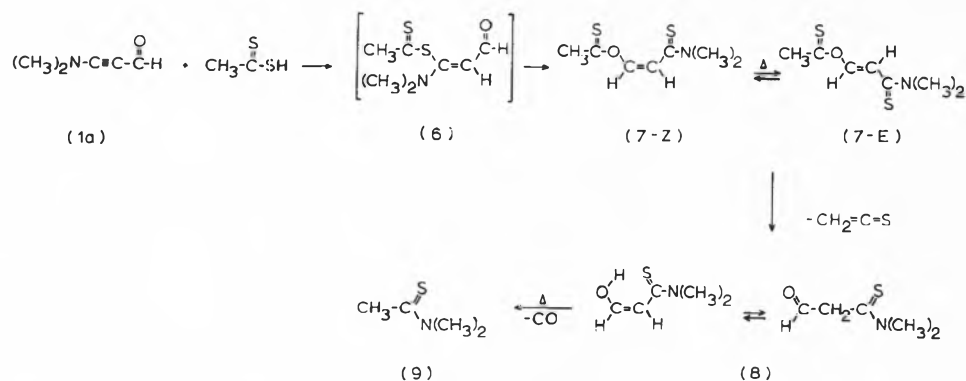
Zunächst bestätigen Elementaranalyse und Massenspektrum die Summenformel  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$ . Das NMR-Spektrum belegt die Existenz des Strukturelements

$\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ , erkennbar an der *cis*-olefinischen Kopplung von 7 Hz der beiden Signale bei 7,03 und 5,78 ppm, wobei sich die Absorptionslage von Z-3-Acetoxy-acrylsäure-N,N-dimethylamid (Vinylprotonen bei 7,32 und 5,52 ppm) nicht wesentlich unterscheidet. Dieselbe Aussage gilt für das Methylsignal bei 2,18 ppm, während die beiden Singulette der Dimethylaminogruppe mit Zentrum bei 3,4 ppm im Vergleich zur schwefelfreien Verbindung um rund 0,4 ppm nach tiefem Feld verschoben sind. Daraus ergibt sich ein Hinweis auf ein Thioamid. – Während das UV-Spektrum mangels geeigneter Vergleichsspektren keine Rückschlüsse auf die Struktur der Verbindung erlaubt, stützt das IR-Spektrum den NMR-Befund: Sowohl die Carbonyl-Streckschwingung ( $1765\text{ cm}^{-1}$ ) wie die C–O–C-Streckschwingungen ( $1197$  und  $1050\text{ cm}^{-1}$ ) des Vinylesters liegen im Vergleich zu (**3-Z**, X = OAc) praktisch unverändert; dagegen verschwindet im Spektrum der schwefelhaltigen Verbindung eine der bei 3-Acetoxy-N,N-dimethyl-acrylamid zwischen  $1610$  und  $1670\text{ cm}^{-1}$  absorbierenden zwei

- <sup>3</sup> A. NIEDERHAUSER, R. GLEITER und M. NEUENSCHWANDER, *Helv. Chim. Acta*, in Vorbereitung. Die früher gemachten Angaben<sup>2</sup> sind korrekt, entsprechen aber den *cis/trans*-Gleichgewichten in  $\text{CCl}_4$ .
- <sup>4</sup> Vereinfachtes Formelschema. Man beachte, daß für R =  $\text{CH}_3$  geringe, für R =  $\text{OCH}_3$  erhebliche Anteile des *cis*-Addukts entstehen können.
- <sup>5</sup> R. FUKS, G. S. D. KING und H. G. VIEHE, *Angew. Chem.* 81 (1969) 702.
- <sup>6</sup> Zum Nachweis von Vinylkationen als reaktive Zwischenstufen vgl. C. A. GROB, *Chimia* 25 (1971) 87, dort weitere Zitate.
- <sup>7</sup> Vgl. z. B. R. FUKS und H. G. VIEHE, *Chem. Ber.* 103 (1970) 564; M. NEUENSCHWANDER, E. WIEDMER und A. NIEDERHAUSER, *Chimia* 25 (1971) 334.
- <sup>8</sup> R. B. WOODWARD und R. A. OLOFSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 1007; *Tetrahedron Suppl.* 7 (1966) 415.
- <sup>9</sup> Wird die Reaktion mit nicht getrockneter Monothioessigsäure bei  $0^\circ$  ausgeführt, so erhält man außer (**5-Z**) und (**5-E**) ein zusätzliches *cis/trans*-Isomerenpaar, das mit den durch Addition von Essigsäure an (**1a**) zugänglichen (**3-Z**) und (**3-E**, X =  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}$ ) identisch ist.

Mechanismus	Angreifendes Nucleophil	Addukt	Zwischenzustand	Produkt
Sechsring	S			
"	O			
Oxeten	S			
"	O			
Ammonium	S			
"	O			

Abb. 2. Umlagerung des Addukts von Monothioessigsäure an Dimethylamino-propinal (**1a**): Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von Mechanismus und Nucleophil



intensiven Banden. Dafür erscheinen zwei neue Signale mittlerer Intensität bei  $1505$  und  $1265 \text{ cm}^{-1}$ . – Die Struktur der Verbindung wird endgültig durch das Massenspektrum gesichert: Die durch intensive Bruchstücke belegte Hauptfragmentierung besteht in der Folge  $173 \rightarrow 131 \rightarrow 114 \rightarrow 88$  bzw.  $70$ , wobei Molekülion und alle Fragmente dieser Reihe Schwefel enthalten, welcher durch die  $P+2$ -Spitze von etwa  $4,5\%$  Intensität angezeigt wird. Folglich wird aus dem Molekülion der Masse  $173$  durch Abspaltung von Keten<sup>10</sup> das Bruchstück  $131$  gebildet, welches seinerseits ein Hydroxylradikal verliert und ins Ion der Masse  $114$  übergeht.

Daraus können durch Verlust von Acetylen bzw. Dimethylaminradikal die Fragmente  $88$  bzw.  $70$  gebildet werden. Diese Fragmentierung beweist, daß der Schwefel in der Säureamidgruppe sitzt.

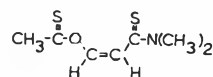
Auf Grund der spektroskopischen Daten kann der Verbindung eindeutig die Strukturformel (5-Z) zugeordnet werden.

#### Umlagerung des Addukts von Dithioessigsäure an 1a

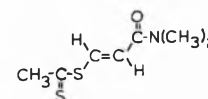
Bei der Umlagerung des Addukts von Dithioessigsäure an Dimethylamino-propinal (1a) sind je nach Mechanismus die durch Schwefel markierten Säureamide (7) oder (10) denkbar, die sich primär durch die Stellung der Schwefelatome unterscheiden<sup>11</sup>.

«Sechsring-Mechanismus»

«Oxeten»- bzw. «Ammonium»-Mechanismus



(7)



(10)

Wasserfreie Dithioessigsäure setzt sich mit Dimethylamino-propinal (1a) bei tiefen Temperaturen um, wobei der Verlauf der Reaktion bequem NMR-spektroskopisch verfolgt werden kann (Abb. 4).

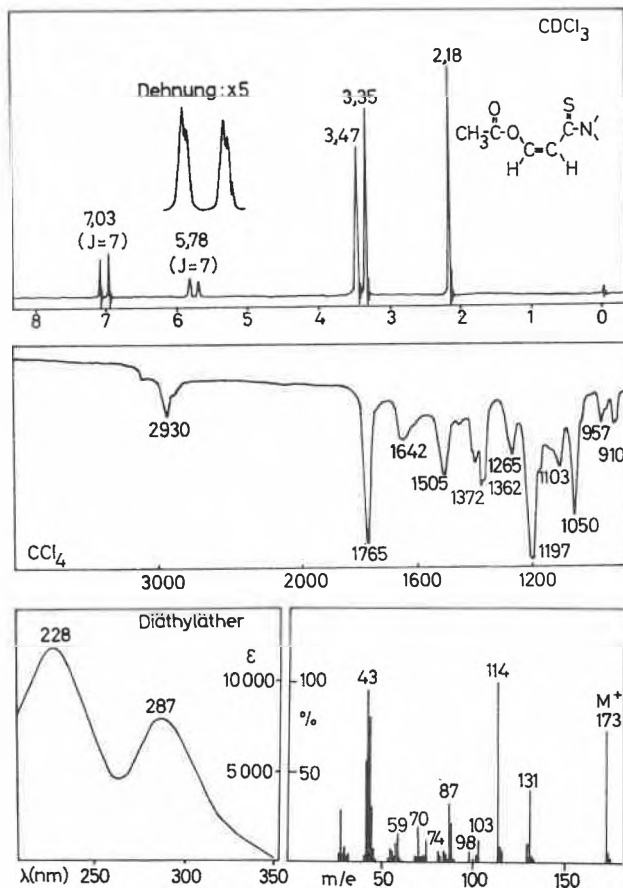


Abb. 3. Spektroskopische Eigenschaften von Z-3-Acetoxy-N,N-dimethylthioacrylamid (5-Z)

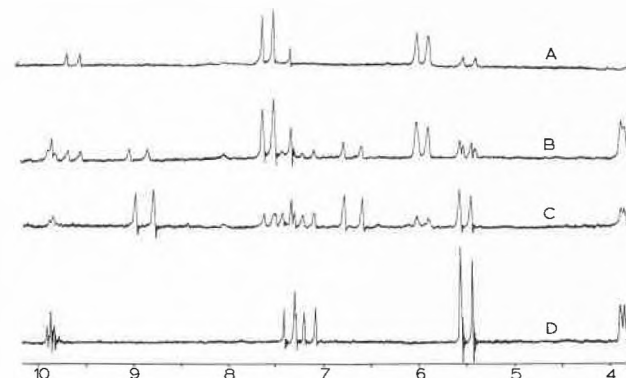


Abb. 4. Umsetzung von Dithioessigsäure mit Dimethylamino-propinal (1a)

A Kurze Reaktion bei  $-80^\circ$   
B Erwärmt auf  $-40^\circ$

C Erwärmt auf  $-20^\circ$   
D 1 Stunde bei  $+20^\circ$   
(nach Reinigung)

Nach kurzer Reaktion bei  $-80^\circ$  erkennt man im NMR-Spektrum (Abb. 4A) das Dublett eines Aldehydprotons bei 9,7 ppm, das mit einem Vinylproton bei 5,6 ppm mit 7 Hz koppelt. Lage und Aufspaltung der Signale sprechen für das Michael-Addukt (6)<sup>12</sup>. Außerdem sind nur noch die Signale zweier *cis*-ständiger Vinylprotonen bei 7,7 und 6,1 ppm ( $J = 7$  Hz) erkennbar, die versuchsweise (7-Z) zugeordnet werden können. Bei Gültigkeit dieser Annahme entsteht bei der Umlagerung von 3-Dithioacetoxy-3-N,N-dimethylaminoacrolein (6) bei  $-80^\circ$  stereospezifisch (7-Z).

Erwärmt man die Lösung im NMR-Gerät auf  $-40^\circ$  (Abb. 4B), so setzt die erwartete Isomerisierung (7-Z)  $\rightleftharpoons$  (7-E) ein, erkennbar an zwei neuen Dubletten bei 9,0 und 6,8 ppm, die mit 11,5 Hz koppeln, während die Signale des Michael-Addukts (6) verschwinden. Außerdem treten aber neue Signale auf, deren Intensität beim Stehen bei  $-20^\circ$  zunimmt (Abb. 4C).

Nach 1 Stunde bei  $+20^\circ$  sind schließlich nur noch die Signale der neuen Verbindung erkennbar (Abb. 4D), der auf Grund des spektroskopischen Strukturbeweises eindeutig die Formel (8) zukommt: So zeigen die NMR-, IR- und Massenspektren die Position des Schwefels an C(1) und des Sauerstoffs an C(3) sowie das Vorliegen eines Keto-Enol-Gleichgewichts an.

Diese Zuordnung wird zusätzlich durch eine bei etwa  $140^\circ$  im Hochvakuum eintretende thermische Abspaltung von CO bestätigt, wobei N,N-Dimethylthioacetamid gebildet wird.

Mit der Isolierung von (8) und (9) können nun auch die nur anhand der Tieftemperatur-NMR-Spektren wahrscheinlich gemachten Vorstufen (6) und (7) abgestützt werden.

## Diskussion

Monothioessigsäure und Dithioessigsäure reagieren mit Dimethylamino-propinal (1a) in derselben Weise wie andere Carbonsäuren: Bei schonenden Bedingungen werden unter formaler Wanderung der Dimethylamino-gruppe durch Schwefel markierte 3-Acetoxy-N,N-dimethyl-acrylamide gebildet. Dabei entsteht zunächst stereospezifisch das Z-konfigurierte Amid (5) bzw. (7), das bei höherer Temperatur *cis/trans*-Isomerisierung eingeht. Somit darf der für Thiocarbonsäuren abgeleitete Mechanismus auf Carbonsäuren übertragen werden. – Die Struktur der Verbindungen kann durch spektroskopischen Strukturbeweis (5-Z) bzw. Identifizierung der durch Abspaltung von Thioketen und CO aus (7-Z) gebildeten Folgeprodukte (8) und (9) gesichert werden.

Die Verteilung des Schwefels in den Verbindungen (5) bzw. (7) und (8) zeigt, daß von den drei diskutierten Mechanismen nur der über die dipolare Sechsrings-zwischenstufe führende Weg (Abb. 1, links) möglich ist.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekte 233370 und 261172) für die Unterstützung der Arbeit.

<sup>10</sup> Eine teilweise vor der Ionisierung erfolgende thermische Abspaltung von Keten kann nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

<sup>11</sup> Die Konfiguration der nach dem Oxeten- bzw. Ammonium-Mechanismus entstehenden Säureamide kann auf Grund der Ringöffnung von Vierringsystemen ähnlichen Typs<sup>5,7</sup> vermutet, aber nicht mit Sicherheit angegeben werden.

<sup>12</sup> In allen bekannten Fällen gehen Säuren an Dimethylamino-propinal (1a) eine stereospezifische *trans*-Addition ein<sup>3</sup>.

## Die Kristallstrukturen von Cadmiumhexacyanokobaltat(III), $\text{Cd}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ und Cadmiumhexacyanokobaltat(III)-Hydrat, $\text{Cd}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ \*

Von G. RON und A. LUDI\*\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bern, Freiestraße 3, CH-3000 Bern 9

und P. ENGEL

Abteilung für Kristallographie der Universität Bern

Professor Rudolf Signer zum 70. Geburtstag gewidmet

### Abstract

The crystal structures of  $\text{Cd}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Cd}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$  have been determined by counter methods. The lattice constants of the cubic face-centered cell is  $a = 10.576(4)$  Å for both compounds. The least-squares refinement gave *R*-factors of 10.5 and 7.3% for the hydrate and the anhydrous crystal, respectively. The dehydration does not affect the interatomic distances. The Co–C, C–N, and Cd–N distances are 1.91, 1.13, and 2.25 Å, respectively.

\* Eingegangen am 30. November 1972.

\*\* Anfragen sind an den zweitgenannten Autor zu richten.

### I. Einleitung

Strukturelle Untersuchungen von kubischen polynuklearen Cyaniden der Übergangsmetalle zeigten, daß bei diesen Substanzen einzelne Gitterplätze nicht vollständig besetzt sind<sup>1,2</sup>. Für die entsprechenden Leerstellen muß wegen der hohen kubischen Symmetrie der Elementarzelle eine statistische Verteilung angenommen

<sup>1</sup> A. LUDI, H. U. GÜDEL und M. RÜEGG, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 2224.

<sup>2</sup> H. U. GÜDEL, *Acta Chem. Scand.* 26 (1972) 2169.

werden. Die Elementarzelle der Hexacyanometallate (III) zweiwertiger Metalle enthält  $1\frac{1}{3}$  Formeleinheiten  $M(II)_3[M(III)(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ . Der Wassergehalt schwankt dabei zwischen  $x = 11$  und  $x = 14$ . Während die vierzählige  $M(II)$ -Lage voll besetzt ist, sind die Lagen von  $M(III)$ , C und N nur zu je zwei Dritteln durch die entsprechenden Atome belegt. Acht Wassermoleküle pro Zelle befinden sich in der unmittelbaren Nähe der leeren Stickstoffpositionen, gehören somit zum Koordinationspolyeder von  $M(II)^2$ . Der Rest der Wassermoleküle, im Idealfall ebenfalls 8, sitzen als zeolithisches Wasser in den Hohlräumen der relativ weitmaschigen Gitter. In sehr vielen Fällen lassen sich die wasserhaltigen Cyanide vollständig dehydratisieren, ohne daß dabei röntgenographisch im Pulverdiagramm Veränderungen beobachtet werden können. Am vorliegenden Beispiel von Cadmiumhexacyanokobaltat(III) soll untersucht werden, ob auch Einkristalle ohne Zerstörung der Kristallgitter entwässert werden können und ob als Folge der Dehydratisierung signifikante Änderungen in den zwischenatomaren Abständen auftreten.

## 2. Experimenteller Teil

2.1. Einkristalle von  $Cd_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$  wurden nach der Methode der Gel-Kristallisation<sup>3</sup> gewonnen, indem in einem mit 5prozentigem Agar gefüllten U-Rohr das Gel mit Lösungen von  $H_3Co(CN)_6$  und  $CdCl_2$  überschichtet wurde. Nach drei Wochen konnten die würfelförmigen, durchsichtigen und schwach gelb gefärbten Kristalle durch Auflösen des Gels mit warmem ( $60^\circ C$ ) Wasser isoliert werden. Die analytischen Bestimmungen (vgl. <sup>4</sup>) ergaben: berechnet für  $Cd_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 13H_2O$  C 14,4, N 16,8, H 2,6,  $H_2O$  23,4; gefunden C 14,7, N 16,7, H 2,6,  $H_2O$  23,4 (in %).

2.2. Röntgenographisches. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten dienten mit Si geätzte Weissenberg-Filme; Strahlung  $CuK\alpha_1$ ,  $CuK\alpha_2$ ,  $CuK\beta$ . Die Intensitäten wurden mit einem halbautomatischen Supper-Pace-Diffraktometer gemessen unter Verwendung von Zr-gefilterter Mo-Strahlung. Für die Messung des Hydrates stand ein Proportionalzählrohr zur Verfügung, während die Intensitäten des wasserfreien Kristalles mit einem Szintillationszähler bestimmt wurden. Gemessen wurden alle orthorhombisch indizierten Reflexe  $hkl$  im positiven Quadranten. Für den wasserhaltigen Kristall wurden 489 Reflexe (wovon 67 nicht beobachtet), für den wasserfreien Kristall 692 (132 nicht beobachtet) Reflexe der Schichtlinien  $h0l$  bis  $h18l$  gemessen. Die Kantenlängen (100-Richtung) der würfelförmigen Kristalle betragen 0,10 mm beim Hydrat und 0,14 mm beim wasserfreien Kristall. Die Intensitäten wurden nach Durchführung der Lorentz- und Polarisationskorrektur nach dem Wilson-Verfahren auf angenähert absolute Basis gebracht; die Absorptionskoeffizienten  $\mu(MoK\alpha)$  betragen  $29,5\text{ cm}^{-1}$  bei  $Cd_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$  und  $28\text{ cm}^{-1}$  bei  $Cd_3[Co(CN)_6]_2$ .

2.3. Entwässerung. Orientierende thermogravimetrische Untersuchungen zeigten, daß  $Cd_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$  bei  $30^\circ C$  im trockenen Stickstoffstrom nach einigen Stunden als vollständig wasserfreies Präparat erhalten wird. Die Kristalle bleiben bei dieser Behandlung intakt und ergeben immer noch scharfe Beugungsreflexe auf den Weissenberg-Filmen. Der für die Intensitätsmessungen bestimmte Kristall wurde in einer Lindemann-Glaskapillare bei  $30^\circ C$  während einer Woche im trockenen Stickstoffstrom belassen und eingeschmolzen.

2.4. Zur Auswertung dienten die von P. ENGEL für die Rechenanlage GE-BULL Gamma 30 zusammengestellten kristallographischen Programme.

## 3. Gitterdaten

Für  $Cd_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$  wurden folgende Daten erhalten:

$$\begin{aligned} a &= 10,576 (4) \text{ \AA} \\ d_{\text{exp}} &= 1,92 \text{ g/cm}^3 \text{ (Flotation in Bromoform-Chlorbenzol)} \\ d_{r_0} &= 1,88 \text{ g/cm}^3 \text{ für } 1\frac{1}{3} \text{ Formeleinheiten} \\ &\quad Cd_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 13H_2O \text{ pro Elementarzelle} \end{aligned}$$

Die Bestimmung der Gitterkonstanten des entwässerten Kristalls führte innerhalb der Meßgenauigkeit auf denselben Wert wie beim Hydrat.

Die Weissenberg-Aufnahmen (Äquator und Schichtlinien) der beiden Kristalle enthalten nur Reflexe mit ungemischten Indizes  $hkl$ . Zu dieser Auslöschungseinheit gehören die kubisch-flächenzentrierten Raumgruppen  $O^3 \cdot F432$ ,  $T_d^2 \cdot F43m$  und  $O_h^5 \cdot Fm3m$  der Laue-Klasse  $O_h \cdot m3m^5$ .

## 4. Verfeinerung der Strukturen

Für die Strukturfaktorberechnungen wurden die von CROMER und WABER<sup>6</sup> tabellierten Streufaktoren von Cd, Co, N und C verwendet. Als Ausgangsparameter der Atomkoordinaten (ohne Wassermoleküle) wurden die Ergebnisse der Strukturbestimmung des isotypen  $Cd_3[Cr(CN)_6]_2 \cdot xH_2O^2$  übernommen. Aus programmtechnischen Gründen wurden alle Rechnungen in der orthorhombischen Untergruppe  $D_{2h}^{23} \cdot Fmmm$  von  $O_h^5 \cdot Fm3m$  durchgeführt. In der isotropen Verfeinerung der Koordinaten und Temperaturfaktoren nach der Methode der kleinsten Quadrate wurde die Funktion  $\sum w(F_o - F_c)^2$  minimiert ( $F_o$  = beobachteter,  $F_c$  = berechneter Strukturfaktor). Für die Gewichtsfunktion  $w$  diente dabei der folgende Ausdruck:

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o)} \quad \text{mit} \quad \sigma^2(F_o) = \frac{\sigma^2(F_o^2)}{4F_o^2}$$

Tabelle 1

R-Werte und Strukturparameter von  $Cd_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$  und  $Cd_3[Co(CN)_6]_2$ . Die Koordinaten (in Achsenbruchteilen) und Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2$ ) sind kubisch gemittelte Werte der orthorhombischen Rechnung, die Zahlen in Klammern geben die geschätzten Standardabweichungen wieder. Die Bezeichnung der Atomlagen bezieht sich auf  $O_h^5 \cdot Fm3m^5$

	$Cd_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$		$Cd_3[Co(CN)_6]_2$	
	$R = 10,5\%$		$R = 7,3\%$	
	x	B	x	B
4 Cd in 4a	0,0,0	2,86 (8)	0,0,0	2,91 (4)
2½ Co in 4b	0, ½, 0	1,94 (12)	0, ½, 0	1,92 (6)
16 C in 24e	0,3191 (50)	3,52 (80)	0,3195 (25)	3,46 (40)
16 N in 24e	0,2131 (40)	4,55 (80)	0,2131 (25)	4,17 (40)

$\sigma^2(F_0^2)$  resultiert aus der Zählrohrstatistik der Reflex- und Untergrundmessung. Reflexe mit Intensitäten kleiner als  $2,33 \sigma(F_0^2)$  wurden als nicht beobachtet kodifiziert.

Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in Tabelle 1 zusammengestellt\*. Der Zuverlässigkeitsindex  $R$  ist dabei wie üblich definiert als  $R = \frac{\sum |F_c| - |F_o|}{\sum |F_o|}$ .

## 5. Diskussion

Die resultierenden zwischenatomaren Abstände der beiden Strukturen sind innerhalb der Fehlergrenzen identisch (Tabelle 2). Insbesondere läßt sich keine Auswirkung der Dehydratisierung auf die Bindungslängen feststellen. Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen zeigten diffuse Maxima innerhalb der Elementarzelle. Eine eindeutige Auswertung wird aber erschwert bzw. verunmöglicht durch die Präsenz der schweren Atome. Eine dem Wassergehalt entsprechende Mitberücksichtigung von Sauerstoffatomen in der Strukturformelrechnung des Hydrates führte zu keiner Verbesserung des  $R$ -Wertes. Eingehende Untersuchungen an andern Vertretern dieser Verbindungsklasse haben gezeigt, daß die

\* Tabellen mit den Zahlenwerten von  $F_c$  und  $F_o$  können von den Autoren auf Anfrage bezogen werden.

Wassermoleküle statistisch auf allgemeine Lagen  $(x, y, z)$  um  $24e$   $(x, 0, 0)$ ; koordiniertes Wasser) und um  $8c$   $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ; zeolithisches Wasser) verteilt sind<sup>2, 7</sup>. Da lediglich acht Wassermoleküle auf die allgemeine 192zählige Lage verteilt sind, erscheint es nicht sinnvoll, in unseren Kristallen die Sauerstofflagen zu fixieren.

Tabelle 2. Interatomare Abstände (Å)

(Die Standardabweichungen sind zu 0,01 Å geschätzt)

	$Cd_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$	$Cd_3[Co(CN)_6]_2$
Co—C	1,91	1,91
C—N	1,12	1,13
Cd—N	2,25	2,25

Wir danken dem «Schweizerischen Nationalfonds» sowie der Stiftung «Entwicklungsfonds Seltene Metalle» für finanzielle Unterstützung.

<sup>3</sup> H. K. HENISCH, *Crystal Growth in Gels*, Pennsylvania State University Press, 1970.

<sup>4</sup> A. LUDI und H. U. GÜDEL, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 2006.

<sup>5</sup> *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. I, Kynoch Press, Birmingham (England) 1952.

<sup>6</sup> D. T. CROMER und J. T. WABER, *Acta Crystallogr.* 18 (1965) 104.

<sup>7</sup> A. LUDI und H. U. GÜDEL, *Structure and Bonding*, im Druck.

## Ein Kalorimeter zur Bestimmung von Mischungsenthalpie – Mischungsenthalpien des binären Systems *n*-Hexan + Cyclohexan bei 25 °C\*

Von HANS ARM und PETER BUCHER

Institut für organische Chemie der Universität Bern, Erlachstraße 9a, CH-3000 Bern 9

Professor Rudolf Signer zum 70. Geburtstag gewidmet

### Summary

A calorimeter for measuring enthalpies of mixing is described. Results of measurements for the system *n*-hexane + cyclohexane at 25 °C are presented and compared with values from the literature.

Bei Untersuchungen über das Verhalten organischer Mischphasen stellte sich das Problem, Mischungsenthalpien kleiner Mengen von etwa 0,5 bis 5 ml unter Ausschluß von Verdampfungsfehlern zu messen. Bei dem zu beschreibenden Kalorimeter werden die Komponenten unter Quecksilber eingefüllt und gemischt.

### Apparatur

Das Mischgefäß ist in Abb. 1 dargestellt. Es besteht aus Pyrexglas und trägt zuoberst einen Normalschliff NS 14,5, welcher als Befestigung an den Vakuummantel und als Verbindung zu Hilfsapparaturen zum Füllen, Leeren und Reinigen dient. Die Kugel unter dem Normalschliff dient als Quecksilberreservoir. Eine dickwandige Glaskapillare von 2 mm Innendurchmesser führt von der Kugel bis ungefähr in die Mitte des Verbindungsrohres der beiden Schenkel, deren Achsen in einem Winkel von

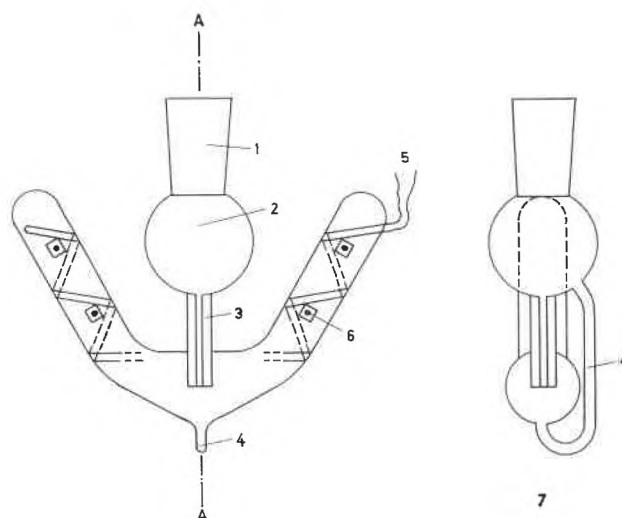


Abb. 1. Mischgefäß. 1: Normalschliff NS 14,5, 2: Kugel, 3: Kapillare, 4: Entlüftungsrohr, 5: Heizwicklung, 6: Thermistor (auf Aluminiumblech aufgeklebt), 7: Schnitt A—A

\* Eingegangen am 15. Dezember 1972.

60° aufeinandertreffen. Zuunterst mündet ein Entlüftungsrohr von 3 mm Innendurchmesser ein. Es ist mit der Kugel verbunden und dient zum Entfernen von Luftblasen, welche beim Füllen des Mischgefäßes mit Quecksilber zurückbleiben. Vier Thermostoren von je 2,2 k $\Omega$  Widerstand sind in Serie geschaltet gleichmäßig auf den beiden Schenkeln verteilt. Sie sind auf Unterlagen von Aluminiumblech, welche mit der Meßerde verbunden sind, mit Araldit aufgeklebt. Die Heizung, ein lackierter Konstantdraht von 0,2 mm Durchmesser, ist bifilar gleichmäßig um die beiden Schenkel gewickelt. Das ganze Mischgefäß ist mit Aluminiumfolie überzogen, welche ebenfalls mit der Meßerde verbunden ist.

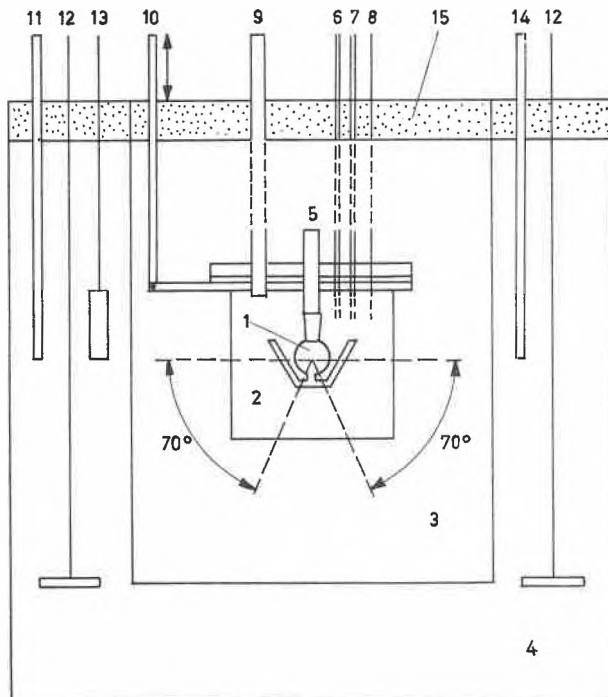


Abb. 2. Kalorimeter. 1: Mischgefäß, 2: Vakuummantel mit Deckel und Flansch, 3: Luftmantel (PVC-Gefäß), 4: Wasserthermostat, 5: Glasrohr mit Normschliff NS 14,5, 6: Meßleitung, 7: Heizleitung, 8: Leitung zur Meßerde, 9: Vakuumleitung, 10: mechanische Kippvorrichtung, 11: Kontaktthermometer, 12: Rührer, 13: Heizer, 14: Kontrollthermometer, 15: Wärmeisolation

Das Mischgefäß befindet sich in einem *Vakuummantel* (Abb. 2). Dieser besteht aus einem Planschliffbecher von 1 Liter Inhalt, welcher auf seiner Innenseite mit Aluminiumfolie (mit der Meßerde verbunden) belegt ist, und einem Aluminiumdeckel mit folgenden vakuumdichten Durchführungen: Glasrohr mit Normschliff NS 14,5 zum Befestigen des Mischgefäßes, Meßkabel, Heizkabel, Erdleitung und Glasrohr zum Anschluß an die Vakuumpumpe. Zwischen Planschliff und Aluminiumdeckel befindet sich ein Dichtungsring aus Gummi, welcher in Verbindung mit einem verschraubbaren Flansch einen vakuumdichten Verschluss gewährleistet. Der Vakuummantel kann mit Hilfe eines Motors und eines mechanischen Systems um eine waagrechte Achse, welche durch das Zentrum der Kugel des Mischgefäßes führt und senkrecht auf den beiden Schenkelachsen steht, um  $\pm 70^\circ$  hin und her gekippt werden (eine vollständige Hin- und Herbewegung dauert etwa 10 Sekunden). Sämtliche Zuleitungen zu den Durchführungen müssen deshalb flexibel nach außen geführt werden.

Der Vakuummantel befindet sich in einem mit Luft gefüllten PVC-Gefäß von 20 Liter Inhalt, welches in einen *Wasserthermostaten* von 100 Liter Inhalt taucht. Diese beiden Gefäße sind oben mit Styropor und Schaumstoff gegen Wärmeverluste isoliert.

Das Kalorimeter befindet sich in einem Raum, welcher auf  $24,0 \pm 0,5^\circ$  thermostatisiert ist. Der Wasserthermostat weist eine Temperatur von  $25,000 \pm 0,005^\circ$ , die Luft im PVC-Gefäß eine solche von  $25,000 \pm 0,004^\circ$  auf.

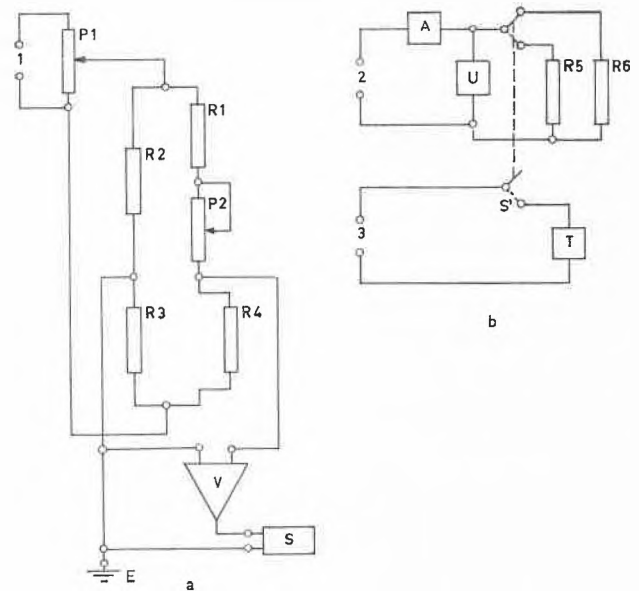


Abb. 3. Elektrische Schaltung des Kalorimeters. a) *Brückenschaltung*: 1: stabilisierte Gleichspannungsquelle 20 V, P1: 10-Gang-Potentiometer 1 k $\Omega$ , P2: 10-Gang-Potentiometer 5 k $\Omega$ , Widerstände: R1: 5 k $\Omega$ , R2 und R3: 10 k $\Omega$ , R4: 4 Thermistoren zu 2,2 k $\Omega$  in Serie, V: Spannungsverstärker (Knick Mv), S: Kompensationsschreiber (Philips PR 7792), E: Meßerde. b) *Heizschaltung*: 2: stabilisierte Gleichspannungsquelle 0 bis 12 V, 3: Netzspannung, A: Strommeßgerät, U: Spannungsmessgerät, T: elektrische Stoppuhr, S': Umschalter, R5: Heizwicklung am Mischgefäß, R6: Ersatzwiderstand

Abb. 3 gibt einen Überblick über die elektrische Schaltung des Kalorimeters. Die Brückenspannung (Abb. 3a) kann über ein 10-Gang-Potentiometer von 1 k $\Omega$  an einer elektronisch stabilisierten Spannungsquelle von 20 Volt abgegriffen werden. Die Meßspannung der Brücke wird mit einem Spannungsverstärker (Knick, Typ Mv) verstärkt und auf einem Kompensationsschreiber (Philips PR 7792) registriert. Die Stromwärme  $Q = I \cdot U \cdot t$  ( $I$ : Stromstärke,  $U$ : Spannung,  $t$ : Zeit) kann mit Hilfe der Schaltung von Abb. 3b bestimmt werden. Eine elektrische Uhr, ablesbar auf  $\pm 0,01$  Sekunden, wird gleichzeitig mit dem durch die Heizwicklung des Mischgefäßes fließenden Strom ein- und ausgeschaltet.

### Handhabung

Das Mischgefäß wird vollständig mit Quecksilber gefüllt, und eventuell in den Schenkeln verbliebene Luftblasen werden durch das Entlüftungsrohr entfernt. Die Komponenten der Mischung werden mit Hilfe von bereits früher beschriebenen Injektionsspritzen<sup>1</sup> in die beiden Schenkel eingefüllt. Die Mengen der Komponenten werden aus Differenzwägungen der Spritzen bestimmt. Das Mischgefäß wird dann in der Apparatur eingebaut. Sobald das Temperaturgleichgewicht erreicht ist (Kontrolle der Nulllinie auf dem Schreiber), wird der Vaku-

ummantel auf 1 mm Hg evakuiert und wiederum das Temperaturgleichgewicht abgewartet. Dann wird der Kippmotor in Gang gesetzt und die Mischungskurve registriert. Nachdem die Temperatur im Mischgefäß wieder ihren ursprünglichen Wert erreicht hat, wird eine Heizkurve von ähnlicher Größe wie die Mischungskurve aufgenommen.

### Eichung

In der Regel macht man bei der Eichung von Kalorimetern mit Stromwärmern die Annahme, daß gleiche Wärmemengen – einerseits verursacht durch Mischungsprozesse im Mischgefäß und andererseits hervorgerufen durch den elektrischen Strom im Heizwiderstand – zu gleichen Ausschlägen am Schreiber führen. Dies ist jedoch nur dann der Fall, wenn die dabei in die Umgebung abfließenden Wärmeanteile genau gleich sind, was wohl nie exakt verwirklicht werden kann, da beim Mischprozeß die Wärme in der ganzen Flüssigkeit gebildet wird, beim Heizen jedoch sich vom Heizwiderstand aus ausbreitet. Um diese Frage zu klären, wurden im Kalorimeter Neutralisationswärmern des Systems Essigsäure + Natronlauge (Titrisol Merck) gemessen und mit Literaturwerten<sup>2</sup> verglichen. Interpoliert auf die hier verwendeten Konzentrationen und umgerechnet auf 25° ergeben sich aus diesen Literaturwerten folgende Größen:

Normalität:	N	Neutralisationswärme:	55,82 kJ·Mol <sup>-1</sup>
	0,04 N		56,32 kJ·Mol <sup>-1</sup>
	0,02 N		56,40 kJ·Mol <sup>-1</sup>

Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung der gemessenen und der aus den Literaturwerten berechneten Neutralisationswärmern.

Tabelle 1. Gemessene und berechnete Neutralisationswärmern

Menge in Gramm		Normalität	Neutralisationswärme [J]		Faktor berechnet/gemessen
Säure	Lauge		berechnet	gemessen	
1,2225	1,3416	0,02	1,379	1,382	0,998
1,6175	1,8530	0,02	1,825	1,814	1,006
0,8800	1,0685	0,04	1,982	1,997	0,992
0,9413	1,1350	0,04	2,121	2,163	0,981
1,0504	1,2783	0,04	2,366	2,382	0,993
1,1406	1,2879	0,04	2,570	2,620	0,981
1,1759	1,2696	0,04	2,649	2,637	1,004
1,1983	1,5252	0,04	2,699	2,689	1,004
1,2453	1,6130	0,04	2,805	2,828	0,992
1,6135	1,9065	0,04	3,635	3,651	0,996
1,1444	1,3672	1,00	63,880	64,550	0,990

Mittelwert und maximale Abweichung der Faktoren (Kolonne 6 der Tabelle 1) betragen  $f = 0,994 \pm 0,013$ . Mit diesem Korrekturfaktor  $f$  werden im folgenden die kalorimetrisch bestimmten Werte multipliziert.

### Mischungsenthalpien des Systems *n*-Hexan + Cyclohexan bei 25°

Reinigung und Reinheit der verwendeten Stoffe; *n*-Hexan purum (Merck) wurde über eine Kolonne mit etwa 20 Trennstufen fraktioniert destilliert. Reinheit  $\geq 99,99\%$  (Gas-Chromatographie). Cyclohexan purissimum p.a., benzolfrei für UV-Spektroskopie (Fluka AG), wurde gleich behandelt. Reinheit  $\geq 99,98\%$ .

Tabelle 2 enthält die von uns gemessenen Mischungsenthalpien. Am Kopf der Kolonnen sind die maximalen Abweichungen der Einzelmessungen angegeben.

Das System *n*-Hexan + Cyclohexan wurde von McGLASHAN zur Testung neuer Kalorimeter vorgeschlagen. McGLASHAN und STOECKLI<sup>3</sup> faßten eigene und bereits andernorts publizierte Werte<sup>4,5,6,7</sup> zusammen. Sämtliche Meßdaten erfüllen die Gleichung

$$\bar{H}^E [J \cdot \text{Mol}^{-1}] = x(1-x)[866,10 + 249,4(2x-1) + 97,0(2x-1)^2 + 31,8(2x-1)^3]. \quad (1)$$

Die mittleren Abweichungen der einzelnen Meßreihen bewegen sich zwischen  $\pm 0,23$  und  $\pm 1,71 [J \cdot \text{Mol}^{-1}]$ . Die mittlere Abweichung sämtlicher Meßwerte von der Gl. (1) wurde zu  $\pm 0,81 [J \cdot \text{Mol}^{-1}]$  berechnet.

Tabelle 2. Mischungsenthalpien des Systems *n*-Hexan + Cyclohexan bei 25°

Menge in Gramm		Molenbruch Cyclohexan	$\bar{H}^E [J \cdot \text{Mol}^{-1}]$		Differenz gemessen-berechnet
<i>n</i> -Hexan	Cyclohexan		gemessen	berechnet	
$\pm 0,0004$	$\pm 0,0004$	$\pm 0,04\%$	$\pm 1,0\%$	$\pm 1,6\%$	
3,6114	0,1561	0,0424	28,5	28,2	+0,3
3,4478	0,4134	0,1093	69,8	69,6	+0,2
2,6673	0,5780	0,1816	109,5	109,7	-0,2
2,3356	0,5235	0,1867	112,9	112,4	+0,5
2,1348	0,6294	0,2319	135,0	134,6	+0,4
2,2431	0,7535	0,2559	145,9	145,4	+0,5
1,5779	0,7695	0,3331	176,4	176,0	+0,4
1,5673	0,9306	0,3781	192,5	190,6	+1,9
1,4787	1,1274	0,4384	205,3	206,0	-0,7
1,3780	1,2274	0,4470	212,6	213,3	-0,7
1,4716	1,5706	0,5221	217,6	218,9	-1,3
1,0970	1,3970	0,5660	220,3	221,3	-1,0
0,6901	1,1705	0,6346	218,9	218,2	+0,7
0,3607	0,7166	0,6701	214,3	213,0	+1,3
0,3134	0,6224	0,6703	213,7	212,9	+0,8
0,6749	1,9245	0,7449	193,3	192,9	+0,4
0,7213	2,7675	0,7971	171,2	170,7	+0,5
0,4595	2,8531	0,8641	130,8	130,5	+0,3
0,3407	3,6884	0,9173	88,6	88,0	+0,6
0,1629	4,0597	0,9623	43,8	43,7	+0,1

Unsere eigenen Meßwerte weisen, berechnet aus den Differenzen der Kolonne 6 (Tabelle 2), eine mittlere Abweichung von  $\pm 0,77 [J \cdot \text{Mol}^{-1}]$  gegenüber der Gleichung (1) auf. Dies ist, in Anbetracht der einfachen Bauweise des Kalorimeters und der kleinen verwendeten Probenmengen – andere Autoren setzten Probenmengen bis gegen 200 ml ein –, ein befriedigendes Resultat.

<sup>1</sup> H. ARM, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 1551.

<sup>2</sup> W. RICHARDS *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.* 51 (1929) 747.

<sup>3</sup> M. L. McGLASHAN und H. F. STOECKLI, *J. Chem. Thermodynamics* 1 (1969) 589.

<sup>4</sup> H. WATTS *et al.*, *Canad. J. Chem.* 46 (1968) 815.

<sup>5</sup> J. M. STURTEVANT und P. A. LYONS, *J. Chem. Thermodynamics* 1 (1969) 201.

<sup>6</sup> K. N. MARSH und R. H. STOKES, *J. Chem. Thermodynamics* 1 (1969) 223.

<sup>7</sup> S. MURAKAMI und G. C. BENSON, *J. Chem. Thermodynamics* 1 (1969) 559.

# Bestimmung der Teilchengrößenverteilung von Polystyrol- und Polyvinylchlorid-Dispersionen mit der Scheibenzentrifuge\*

Von JEAN MÜLLER, WERNER STAUFFER und KURT MOSER

Forschungslaboratorium der LONZA AG, Freiburg (Schweiz)

Professor Rudolf Signer zum 70. Geburtstag gewidmet

## Summary

The particle size and distribution of monodisperse polystyrene and technical poly(vinylchloride) latices in the micron and submicron range are determined by the measurement of the sedimentation time in a disc centrifuge. A comparison of the results determined by centrifugation and electron microscopy is given. The results are in good agreement. The possibilities and limitations of the method for a quantitative determination are discussed.

## 1. Einleitung

Die Teilchengrößen bzw. Teilchengrößenverteilung ( $\tau_{CV}$ ) von wäßrigen Dispersionen haben einen großen Einfluß auf verschiedene, anwendungstechnische Eigenschaften. Um diese wichtigen Charakteristiken der Dispersionen zahlenmäßig möglichst quantitativ erfassen zu können, braucht man eine Meßmethodik, die ohne großen Arbeitsaufwand bei relativ einfacher Auswertung zu aussagekräftigen Resultaten führt und gegebenenfalls auch eine schnelle Fabrikationskontrolle ermöglicht. Die konventionellen Methoden, wie z. B. die Untersuchungen im Licht- oder Elektronenmikroskop, Lichtstreuungsmessungen und Ultrazentrifugation sind meist apparativ recht aufwendig, und die Auswertung und Beurteilung der Resultate ist schwierig. Im Vergleich zu diesen Methoden ist die Bestimmung der  $\tau_{CV}$  mit der Scheibenzentrifuge wesentlich einfacher und schneller und demnach auch für Routineuntersuchungen in Forschung und Fabrikation gut geeignet. Die Aussagekraft und Reproduzierbarkeit der Resultate ist gut, wie der nachfolgend durchgeführte Vergleich mit den elektronenmikroskopischen Bestimmungen zeigt. Um Aussagen über die Verlässlichkeit der Messungen machen zu können, sind definierte, monodisperse Polystyrol-Dispersionen hergestellt und untersucht worden.

## 2. Prinzip der Scheibenzentrifuge

Die Sedimentation der Dispersionspartikel erfolgt in einer Trägerflüssigkeit innerhalb einer rotierenden, hohlen Scheibe nach dem Prinzip der Zonen-zentrifugation. Die schweren Teilchen sedimentieren infolge der auf sie wirkenden größeren Zentrifugalkraft schneller als die leichten Partikel. RANGNES und PALMGREN<sup>1</sup> konnten zeigen, daß die Verwendung eines Trägerflüssigkeitgemisches mit einem Dichtegradienten eine gleichmäßigere Sedimentation der Teilchen erlaubt. Ferner ver-

hindert ein solches Vorgehen Turbulenzerscheinungen, welche die Messung stören und damit verfälschen können. Die Sedimentation und die damit verbundene Auftrennung der verschiedenen Partikel nach Gewicht bzw. Größe wird über ein Photosedimentometersystem gemessen. Dieser Detektor ist in einem gegebenen Abstand vom Zentrum der Scheibe befestigt.

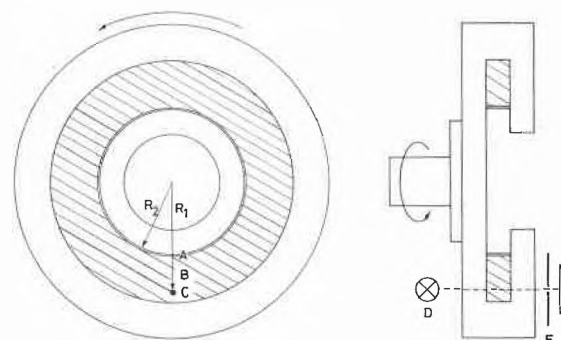


Abb. 1. Schematische Darstellung der Meßanordnung (A Pufferzone, B Trägerflüssigkeit mit Dichtegradient, C Photosedimentometer mit Lichtquelle D, Photozelle E und Blende F)

Die durch die Sedimentation der Dispersionspartikel in der Trägerflüssigkeit verursachte Trübung kann mit dieser Meßvorrichtung laufend verfolgt werden, indem die Lichtintensität als Funktion der Sedimentationszeit mit einem Schreiber registriert wird (scheinbare  $\tau_{CV}$ ).

## 3. Experimentelles

### 3.1. Herstellung der Polystyrol-Dispersionen

Die Polystyrol-Dispersionen mit Teilchengrößen im Bereich von technischen PVC-Dispersionen sind nach Angaben von DEZELIC *et al.*<sup>2</sup> durch Polymerisation mit Latexvorlage wie folgt hergestellt worden:

Ansatz zur Herstellung einer Polystyrol-Dispersion mit sehr kleiner Teilchengröße ( $M_1$ ):

Monomeres (M):	Styrol, redestilliert	20 %
Emulgator (E):	Dihexylbernsteinsäure-Natriumsalz	1 %
Initiator (I):	$K_2S_2O_8$	0,1 %
Puffer (R):	$NaHCO_3$	0,125 %
Wasser:		ad 100 %
Reaktionsbedingungen: 50 °C, 24 h. unter ständigem Umrühren, $N_2$ -Atmosphäre		

Ansatz zur Herstellung der Polystyrol-Dispersionen  $M_2$ ,  $M_3$ ,  $M_4$  und  $M_5$ : Die Herstellung erfolgt in zwei Etappen. Zuerst werden die Latexvorlagen zubereitet, wobei die Disper-

\* Eingegangen am 21. Dezember 1972.

sionen mit den kleineren Teilchen als Keime für Dispersionen mit größeren Teilchen dienen (Beispiel:  $M_1$  dient als Keim zur Herstellung von  $M_2$ ). Anschließend erfolgt die eigentliche Polymerisation.

#### A) Keimbildung:

Monomeres (M):	Styrol, redestilliert	10 bis 20	%
Polymeres (P):	Dispersion $M_n$	2 bis 8	%
Emulgator (E):	Dihexylberstein- säure-Natriumsalz	0,02 bis 0,08	%
Wasser:		80	%
		vom Endvolumen	

Tabelle 1. Versuchsbedingungen

Dispersion	{M} %	Keim- dispersion	{M}/[P]	{E} %
$M_2$	20	$M_1$	9,8	0,075
$M_3$	10	$M_2$	1,86	0,069
$M_4$	10	$M_3$	1,50	0,054
$M_6$	10	$M_4$	1,38	0,035

Reaktionsbedingungen: 20°C, 20 h. unter ständigem Umrühren,  $N_2$ -Atmosphäre

#### B) Polymerisation:

Zur gemäß A) hergestellten Latexvorlage werden zugefügt:

Initiator (I):	$K_2S_2O_8$	0,2	%
Puffer (R):	$NaHCO_3$	0,25	%
Wasser:		ad 100	%

Reaktionsbedingungen: 70°C, 7 h. unter ständigem Umrühren,  $N_2$ -Atmosphäre

### 3.2. Elektronenmikroskopie

Die Teilchengrößen der Dispersionen sind mit einem Elektronenmikroskop AEI (Typ EM6B) bestimmt worden:

Die zu untersuchende Dispersion wird in einer Konzentration von 0,2 bis 0,5% direkt auf ein 100-«Mesh»-Gitter (Film: Parlodion) versprüht. Anschließend wird bei Raumtemperatur getrocknet. Eine Kontrastierung erübrigt sich bei dieser Präparationsart.

### 3.3. Scheibenzentrifuge

Die  $\tau_{CV}$  ist mit einer Joyce-Loebl-Scheibenzentrifuge mit Photosedimentometerzusatz wie folgt durchgeführt worden:

Die Trägerflüssigkeit (0,5 g Glycerin in 20 ml Wasser) wird in die Hohl-scheibe der Zentrifuge eingefüllt und vorsichtig mit 1 ml 30% Äthanol (mit 0,01‰ Eosin gefärbt) überschichtet. Durch Vergrößerung bzw. Verkleinerung der Tourenzahl wird ein Dichtegradient und durch Zugabe von 1 ml 30% Äthanol eine Pufferzone erzeugt. Nachher erfolgt automatisch eine Synchronisation der Tourenzahl auf den gewünschten Wert. Für die Messung werden je 0,1 bis 0,25 ml einer 0,1prozentigen wäßrigen Dispersion eingespritzt. Bei starker Neigung zu Agglomeratbildung wird vorgängig mit Ultraschall (21,5 kHz) behandelt.

### 4. Auswertungen

Aus den mit der Scheibenzentrifuge bestimmten Sedimentationszeiten  $t_i$  können die Durchmesser  $d_i$  der Teilchen  $i$  unter Benutzung des Stokes'schen Gesetzes wie folgt berechnet werden:

$$d_i^2 = \frac{6,299 \cdot 10^9 \eta}{\omega^2 (\rho_2 - \rho_1) t_i} \log \frac{R_1}{R_2}$$

$d_i$	Durchmesser der Teilchen $i$ in $\mu$
$\eta$	Viskosität der Trägerflüssigkeit in Poise
$\omega$	Tourenzahl U/min
$\rho_1$	Dichte der Trägerflüssigkeit in g/cm <sup>3</sup>
$\rho_2$	Dichte der Teilchen in g/cm <sup>3</sup>
$t_i$	Sedimentationszeit (min) der Teilchen $i$ zwischen $R_1$ und $R_2$
$R_1$	Meßradius in cm
$R_2$	Einspritzradius in cm

Diese Beziehung gilt im Prinzip nur für unendlich kleine Konzentrationen. Um diesen Konzentrationseinfluß durch eine Extrapolation von C gegen O zu eliminieren, sind mehrere Messungen bei verschiedenen, möglichst kleinen Ausgangskonzentrationen notwendig. Bei breiten  $\tau_{CV}$  ist der Konzentrationseinfluß vernachlässigbar klein, da die Dispersion bei der Auftrennung durch Sedimentation in der Scheibenzentrifuge durch die Trägerflüssigkeit verdünnt wird.

Die durch Lichtintensitätsmessung bestimmte Trübung  $\tau_i$  ist nicht direkt proportional zur Konzentration einer bestimmten Teilchensorte  $i$ , da nach der Mie'schen Theorie<sup>4</sup> der Proportionalitätsfaktor vom Brechungsindex und von der Teilchengröße abhängt. Die Trübungsmessung ergibt demnach keine reale, sondern eine scheinbare  $\tau_{CV}$ , falls die Einflüsse vor allem der Teilchengröße nicht entsprechend berücksichtigt werden. Experimentelle Untersuchungen<sup>3</sup> haben gezeigt, daß bei der Bestimmung der Konzentration durch Trübungsmessung die feinteiligen Partikel zu schwach, die gröberen zu stark wiedergegeben werden. Diese Effekte können bei engen  $\tau_{CV}$  in den meisten Fällen vernachlässigt werden, hingegen müssen sie bei breiten  $\tau_{CV}$  durch Eichung und Einführung entsprechender Korrekturfaktoren beachtet werden.

In Analogie zu den Bestimmungen der Molekulargewichte kann als Maß für die Breite der Verteilung der sogenannte Uneinheitlichkeitsfaktor  $U$  aus Zahlenmittel  $d_n$  und Gewichtsmittel  $d_w$  der Teilchendurchmesser bestimmt werden.

Für kugelförmige Teilchen gelten folgende Beziehungen<sup>8</sup>:

$$d_n = \sqrt[3]{\frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i}}$$

$$d_w = \sqrt[3]{\frac{\sum n_i d_i^6}{\sum n_i d_i^3}}$$

$$U = d_w^3 / d_n^3$$

Die Teilchendurchmesser  $d_i$  lassen sich aus den Sedimentationszeiten berechnen,  $n_i$  erhält man näherungsweise unter Berücksichtigung der Teilchendurchmesser aus den Lichtintensitätsmessungen, und somit ergeben sich die beiden Größen  $d_n$  und  $d_w$ . Analog zu den Bestimmungen der  $\tau_{CV}$  mit der Scheibenzentrifuge sind auch die elektronenmikroskopischen Untersuchungen durch Ausmessen der Teilchendurchmesser  $d_i$  und Auszählen der Anzahl Teilchen  $n_i$  ausgewertet worden.

## 5. Diskussion der Resultate

### 5.1. Polystyrol-Dispersionen

In Abb. 2 sind die Sedimentationszeiten von Polystyrol-Dispersionen mit mittleren Teilchengrößen im Bereich zwischen  $0,16$  und  $2,5 \mu$  für verschiedene Tourenzahlen dargestellt.

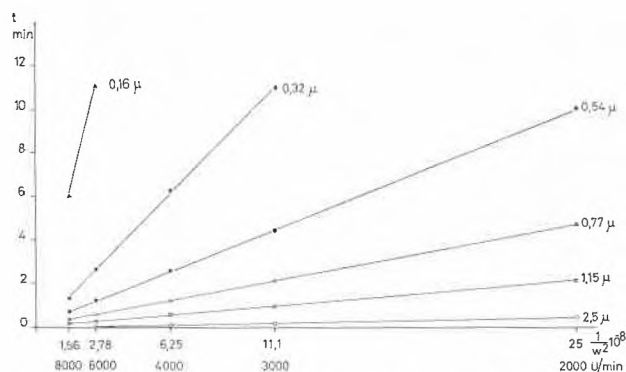


Abb. 2. Sedimentationszeiten in Abhängigkeit von der Tourenzahl

Der lineare Zusammenhang zwischen  $t_i$  und  $1/w^2$  zeigt die Gültigkeit der in Kapitel 4 behandelten Auswertungsgrundlagen. Während Teilchen von  $2,5 \mu$  auch bei kleinen Tourenzahlen ( $2000 \text{ U/min}$ ) schon nach weniger als einer Minute sedimentiert sind, können Partikel kleiner als  $0,1 \mu$  auch bei  $8000 \text{ U/min}$  kaum mehr während einer vernünftigen Zeit gemessen werden. Es hat sich gezeigt, daß bei Dispersionen mit breiter  $\tau_{GV}$  keine optimal günstigen Versuchsbedingungen für den ganzen Bereich gefunden werden können. Für die Charakterisierung eines Produktes mit breiter  $\tau_{GV}$  sind Messungen bei unterschiedlichen Tourenzahlen empfehlenswert. Die günstigsten Versuchsbedingungen können Abb. 2 entnommen werden.

Die nach einer Vorschrift von DEZELIC *et al.*<sup>2</sup> für diese Messungen hergestellten Polystyrol-Dispersionen  $M_2$  bis  $M_5$  sind elektronenmikroskopisch und mit der Scheibenzentrifuge untersucht worden und haben die in Abb. 3 bis

5 zusammengestellten Resultate ergeben. Zur statistischen Auswertung der elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden ungefähr 500 Teilchen ausgemessen und ausgezählt und der Prozentsatz gleicher Größe in einem Histogramm (Abb. 4) graphisch dargestellt.

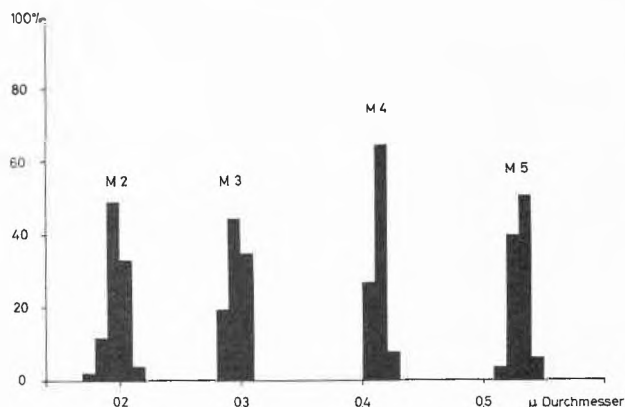


Abb. 4. Histogramme der elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Polystyrol-Dispersionen  $M_2$  bis  $M_5$

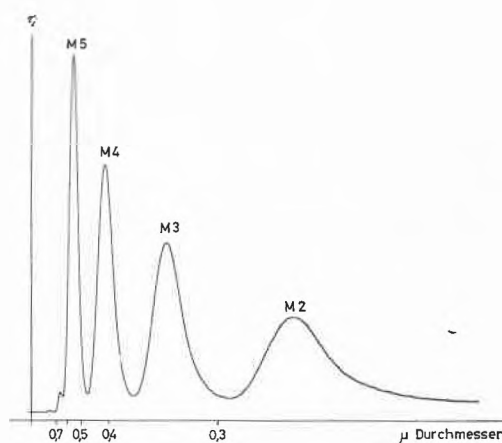


Abb. 5. Bestimmung der  $\tau_{GV}$  eines Gemisches der Polystyrol-Dispersionen  $M_2$  bis  $M_5$  (gleiche Konzentrationen) mit der Scheibenzentrifuge (Tourenzahl:  $8000 \text{ U/min}$ )

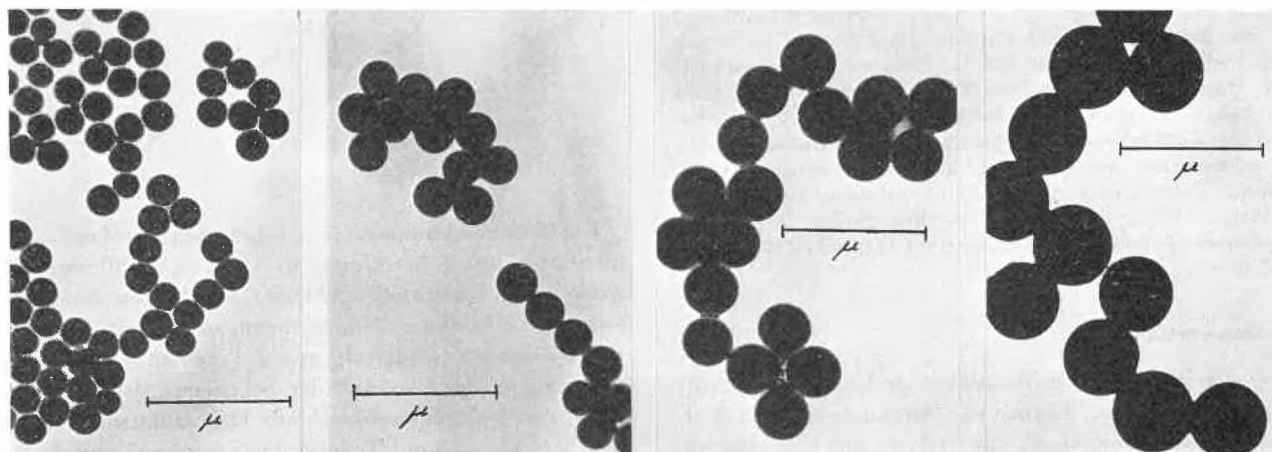


Abb. 3. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Polystyrol-Dispersionen  $M_2$  bis  $M_5$

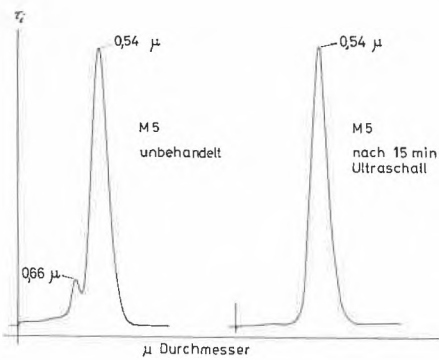


Abb. 6.  $\tau_{cv}$  der unbehandelten bzw. mit Ultraschall behandelten Dispersion  $M_5$  (Tourenzahl: 8000 U/min)

Abb. 5 zeigt zusätzlich zu den nach der elektronenmikroskopischen Auswertung erwarteten vier Hauptpeaks ein Nebenmaximum bei etwa  $0,66 \mu$ . Es ist vermutet worden, daß bei der Herstellung oder Lagerung Agglomerationen auftreten. Das Nebenmaximum verschwindet nach der Behandlung mit Ultraschall.

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen und die Bestimmungen der  $\tau_{cv}$  mit der Scheibenzentrifuge sind nach den in Kapitel 4 beschriebenen Grundlagen ausgewertet worden.

Ein Vergleich der Resultate zeigt, daß die aus der scheinbaren  $\tau_{cv}$  mit der Scheibenzentrifuge ermittelten

Tabelle 2. Vergleich der Teilchengrößen und Uneinheitlichkeiten  $U$  der Polystyrol-Dispersionen  $M_2$  bis  $M_5$

		$M_2$	$M_3$	$M_4$	$M_5$
Elektronenmikroskopie	$\bar{d}$	0,198	0,297	0,413	0,531
	$d_n$	0,198	0,297	0,413	0,531
	$d_w$	0,199	0,298	0,413	0,531
	$U$	1,02	1,01	1,00	1,00
Scheibenzentrifuge	$d_{Max}$	0,242	0,342	0,341	0,599
	$d_n$	0,235	0,334	0,429	0,585
	$d_w$	0,238	0,338	0,431	0,593
	$U$	1,05	1,04	1,03	1,03

$\bar{d}$  Arithmetisches Mittel

$d_{Max}$  Teilchengröße im Maximum der Verteilungskurve

Teilchendurchmesser und die Uneinheitlichkeitsfaktoren  $U$  generell etwas höher liegen als die aus EM-Untersuchungen erhaltenen Daten. Durch die Einführung von Korrekturfaktoren (Berechnung der realen  $\tau_{cv}$ ) lassen sich die nach beiden Methoden bestimmten Werte anpassen<sup>3</sup>. Auf die Durchführung solcher Rechnungen wird an dieser Stelle verzichtet, da der Rechenaufwand recht groß und für Routineuntersuchungen vielfach nicht lohnend ist. In der Praxis genügt meistens der Vergleich der scheinbaren  $\tau_{cv}$  zur Charakterisierung der Produkte.

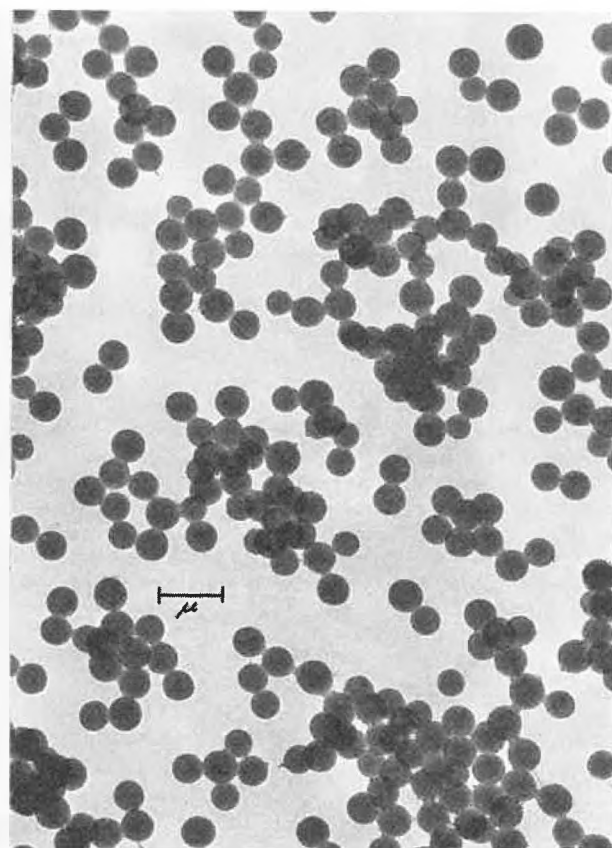
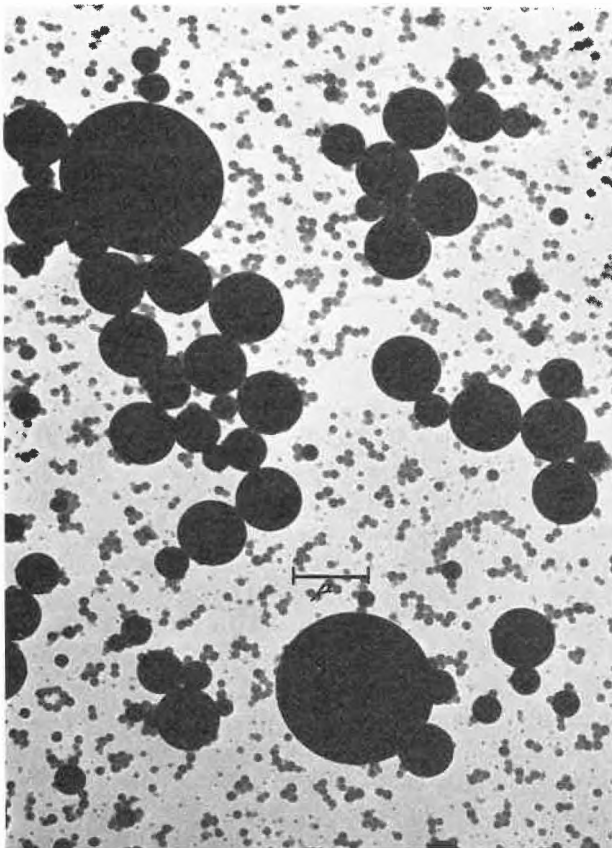


Abb. 7. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Polyvinylchlorid-Dispersionen PVC 1 und PVC 2

### 5.2. Polyvinylchlorid-Dispersionen

An zwei unterschiedlich hergestellten Polyvinylchlorid-Dispersionen soll kurz gezeigt werden, daß sich die Scheibenzentrifuge auch für die schnelle und reproduzierbare Untersuchung der  $\tau_{GV}$  von technischen Produkten gut eignet.

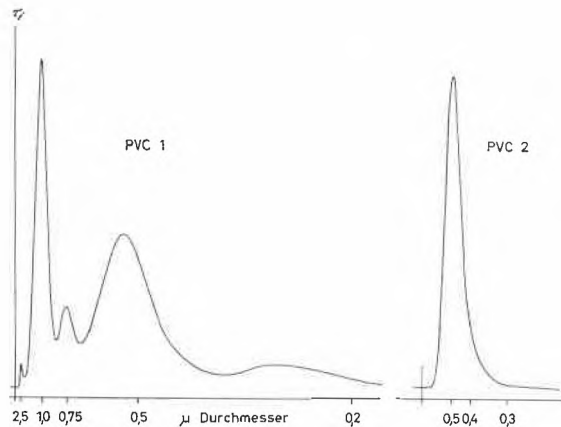


Abb. 8.  $\tau_{GV}$  der Polyvinylchlorid-Dispersionen PVC 1 und PVC 2

Die beiden Produkte unterscheiden sich nicht nur im mittleren Teilchendurchmesser, sondern vor allem auch in der Breite der  $\tau_{GV}$ , was aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen deutlich, in den Sedimentationskur-

ven jedoch noch mit mehr Einzelheiten zum Ausdruck kommt. Die Berechnungen zeigen, daß auch die Uneinheitlichkeitsfaktoren  $U$  erwartungsgemäß recht unterschiedlich sind (PVC 1:  $U = 4,4$ , PVC 2:  $U = 1,17$ ).

Die Differenzen der mittleren Teilchendurchmesser, bestimmt mit den beiden Methoden, liegen in der gleichen Größenordnung wie bei den Polystyrol-Dispersionen.

Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. P. SPRUMONT (Anatomisches Institut der Universität Fribourg/Schweiz) für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen und den Herren Dr. R. NICOLET und Dr. M. BRUNOLD für die Bereitstellung der Dispersionen.

#### Literatur

- 1 P. RANGNES und O. PALMGREN, *J. Polymer Sci.* 33 (1971) 181.
- 2 N. DEZELIC, J. J. PETERS und G. J. DEZELIC, *Kolloid-Z. und Z. Polymere* 242 (1970) 1142.
- 3 W. SCHOLTAN und H. LANGE, *Kolloid-Z. und Z. Polymere* 250 (1972) 782.
- 4 G. MIE, *Ann. Physik* 25 (1908) 377.
- 5 J. B. NICHOLS, E. D. BAILEY und E. O. KRAMER, *84th Meeting of the Amer. Chem. Soc., Division of Colloid Chemistry, Denver 1932.*
- 6 H. W. McCORNICK, *J. Coll. Sci.* 19 (1964) 173.
- 7 H. J. CANTOW, *Makromol. Chem.* 70 (1964) 130.
- 8 G. J. DEZELIC, M. WRISCHER, Z. DEVIDE und J. P. KRATOHVIL, *Kolloid-Z.* 171 (1960) 42.
- 9 W. HELLER und W. PANGONIS, *J. Chem. Physics* 26 (1957) 498.

## Die Fraktionierung von Polymethylmethacrylaten nach dem Molekulargewicht durch Gegenstromverteilung\*

Von P. v. TAVEL, J. WÄLCHLI und H. RÜFENACHT

Theodor-Kocher-Institut der Universität, Freiestraße 1, 3012 Bern

Professor Rudolf Signer zum 70. Geburtstag gewidmet

### Summary

A polydisperse sample of polymethylmethacrylate with an average molecular weight of 168 000 has been fractionated by countercurrent distribution into fractions of different molecular weight using a phase pair prepared from acetone, *n*-hexane and water. A special automatic countercurrent distribution centrifuge was used. The method gives the molecular weight distribution. The resolution of the method is discussed. The average molecular weight calculated from the distribution curve corresponds to the weight average measured in the unfractionated methacrylate.

### 1. Einleitung

Die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung ist ein wesentlicher Teil der Charakterisierung eines hochmolekularen Stoffes. Die Gebrauchseigenschaften synthetischer Polymere sind oft nicht nur vom mittleren Mole-

kulargewicht abhängig, sondern auch vom Mengenverhältnis der verschiedenen Polymerisationsgrade, d. h. von der Molekulargewichtsverteilung. Diese gibt Hinweise auf die Polymerisationskinetik. Schließlich ist es wichtig, Polymerproben möglichst einheitlichen Polymerisationsgrades zu gewinnen, um die Beziehungen zwischen der Konstitution eines Polymeren und seinen physikalischen Eigenschaften exakt zu ermitteln.

Zur Fraktionierung hochmolekularer Stoffe nach dem Molekulargewicht werden hauptsächlich drei Verfahren angewandt: die fraktionierte Fällung, die fraktionierte Lösung und die Gelfiltration. Die ersten Verfahren sind zeitraubend. Das letzte erfordert Gele definierter Porosität, die dem Molekularvolumen der zu trennenden Komponenten entspricht. Sie ermöglichen die Fraktionierung nur in einem beschränkten Intervall.

\* Eingegangen am 22. Dezember 1972.

Tabelle 1. Verteilungskoeffizienten von Polymethylmethacrylaten von verschiedenem Molekulargewicht im zweiphasigen Grundsystem aus Aceton, *n*-Hexan und Wasser ohne und mit Zugabe von 0,6% (v/v) Benzol. Phasendichteunterschied 0,03 g/ml

Nr.	$\bar{M}$	Grundsystem		Grundsystem + 0,6% Benzol	
		Verteilungskoeffizient	Verhältnis	Verteilungskoeffizient	Verhältnis
1	64 000	$K_1 = 0,35_5$	—	$K_1 = 0,71$	—
2	178 000	$K_2 = 0,21$	$K_1/K_2 = 1,67$	$K_2 = 0,46$	$K_1/K_2 = 1,55$
3	300 000	$K_3 = 0,11$	$K_1/K_3 = 3,17$	$K_3 = 0,27$	$K_1/K_3 = 2,57$
4	680 000	$K_4 = 0,07$	$K_1/K_4 = 5,0$	$K_4 = 0,10_6$	$K_1/K_4 = 6,74$

Ein selten angewandtes Verfahren ist die multiplikative Verteilung in flüssigen Phasenpaaren (Gegenstromverteilung). Es hat den Vorzug, daß die ganze Fraktionierung in Lösung stattfindet. Nach der Brönstedtschen Beziehung<sup>1</sup>  $K = e^{\lambda M/RT}$  sollte es für die Molekulargewichtsfractionierung besonders günstig sein.  $K$  bedeutet den Nernstschen Verteilungskoeffizienten, das Verhältnis der Konzentrationen in den Phasen.  $\lambda$  ist eine Konstante für eine polymerhomologe Reihe und das gewählte Lösungsmittelsystem. Da das Molekulargewicht in der Potenz von  $e$  erscheint, müßte  $K$  sehr empfindlich davon abhängen.

Der praktischen Durchführung von multiplikativen Verteilungen makromolekularer Stoffe stehen aber wesentliche Hindernisse im Wege. In der Regel sind Hochpolymere nicht in zwei Lösungsmitteln löslich, die sich gegenseitig nur beschränkt mischen und Phasenpaare bilden. Man muß die zweiphasigen Systeme aus mindestens drei Lösungsmitteln zusammensetzen. Darin verteilen sich hochmolekulare Stoffe in der Regel sehr einseitig in die eine oder andere Phase. Die Trennung von Komponenten, die sich in derselben Phase anreichern, können nur erfolgreich durchgeführt werden, wenn mindestens ein Verteilungskoeffizient zwischen 0,1 und 10 liegt. Fast kritische Phasenpaare sind vorteilhaft, weil sich hochmolekulare Verbindungen darin gleichmäßiger verteilen als in unkritischen. In der Literatur sind vereinzelt solche Trennungen beschrieben<sup>2,3,4</sup>.

V. BIERI<sup>5</sup> hat nach geeigneten Phasenpaaren für die Verteilung von Polymethacrylsäureestern gesucht und beschrieben, wie man zweckmäßig zweiphasige Lösungssysteme ermitteln kann. Für Polymethylmethacrylate hat sich ein Phasenpaar aus Aceton (70% v/v) als Polymerlösungsmittel, *n*-Hexan (22%) und Wasser (8%) zur Scheidung in zwei Phasen, als geeignet erwiesen. In diesem System reichert sich der Methylester in der unteren, wasserhaltigen Phase an, der Äthylester in der oberen, hexanreichen Phase. Die Verteilung der Methacrylate ist um so einseitiger, je mehr die Zusammensetzung der Phasen von der kritischen abweicht und, in Übereinstimmung mit der Brönstedtschen Beziehung, je höher das Molekulargewicht ist. Tabelle 1 zeigt die Verteilungskoeffizienten für verschiedene Molekulargewichte und deren Verhältnis. Es ist bemerkenswert, daß durch kleine Zugaben von Benzol (0 bis 1%) beim Methylester, von Essigsäure (bis 2%) beim Äthylester das Verteilungsgleichgewicht soweit verschoben werden kann, daß das

Polymere vollständig in die Gegenphase übertritt. Die Gleichgewichtsmittellage ( $K=1$ ) wird bei einer bestimmten Zusatzmenge erreicht, die vom Molekulargewicht des Polymeren nicht abhängig ist, wohl aber von der chemischen Konstitution der Estergruppen.

Mit diesen zweiphasigen Systemen ist es deshalb möglich, Polymethacrylate entweder nach dem Molekulargewicht oder nach ihren Estergruppen zu fraktionieren. Im ersten Fall verteilt man multiplikativ in Phasenpaaren konstanter Zusammensetzung, im zweiten wird die Lösung des Gemisches in einer Phase mit Gegenphase extrahiert, deren Gehalt an Zusatzkomponente (Benzol oder Essigsäure) allmählich erhöht wird. Copolymere haben Verteilungskoeffizienten, die zwischen denjenigen der Homopolymeren liegen.

In dieser Arbeit geben wir als vorläufige Mitteilung ein Beispiel, wie ein Polymethylmethacrylat nach dem Molekulargewicht fraktioniert werden kann. Ein Beispiel einer Fraktionierung nach chemischer Zusammensetzung ist bei anderer Gelegenheit veröffentlicht worden<sup>6</sup>.

## 2. Die multiplikative Verteilung

Liegen die Verteilungsschwerpunkte zweier Komponenten in verschiedenen Phasen und beträgt das Verhältnis ihrer Verteilungskoeffizienten mehr als etwa 10, so lassen sie sich im Scheidetrichter trennen. Ist das Verhältnis größer als etwa 2 und liegt ein Verteilungskoeffizient zwischen etwa 0,2 und 5, so gelingt die Trennung noch mit multiplikativer Verteilung. Hierzu wird die mobile Phase eines Phasenpaares, in dem das Gemisch gelöst ist, in ein neues zweites Verteilelement mit stationärer Gegenphase transferiert und im ersten Glas die mobile Phase ersetzt. Nach dem Einstellen des Verteilungsgleichgewichtes und Scheidenlassen der Phasen kann der Prozeß mit beiden Phasenpaaren wiederholt werden. Für jeden Verteilungsschritt ist ein neues Verteilelement erforderlich, es sei denn, man stelle nach einer Anzahl von

<sup>1</sup> J. N. BRÖNSTED, *Z. physik. Chem. (Bodenstein-Band)* 1931, 257.

<sup>2</sup> K. E. ALMIN, *Acta Chem. Scand.* 11 (1957) 936; *ibid.* 13 (1959) 1263, 1278, 1287, 1293.

<sup>3</sup> J. WALTHER, Dissertation, Bern 1952.

<sup>4</sup> P. V. TAVEL, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 1576; *ibid.* 51 (1968) 1526.

<sup>5</sup> V. BIERI, Dissertation, Bern 1972; *Makromol. Chem.* 149 (1971) 63.

<sup>6</sup> P. V. TAVEL, *Chimia* 26 (1972) 187, und V. BIERI, Dissertation, Bern 1972.

Verteilungsschritten jeweils die mobile Spitzenphase als «Fraktion» beiseite. Die Trennung des Komponenten-gemisches schreitet proportional zur Wurzel aus der Transferzahl fort. Die Lösungen verdünnen sich aber mit jedem Verteilungsschritt, weshalb die Gemischerlegung nicht beliebig fortgesetzt werden kann. Zur Durchführung multiplikativer Verteilungen verwendet man Craigsche Apparate oder Verteilkolonnen, in welchen der Phasentransport schrittweise bzw. kontinuierlich erfolgt. Fast kritische Phasenpaare, wie sie bei der Trennung hochmolekularer Stoffe verwendet werden müssen, scheiden nach dem Mischen zur Gleichgewichtseinstellung oft nur langsam in klare Schichten, weil diese ähnliche Dichte und Oberflächenspannung aufweisen und zuweilen ziemlich viskos sein können. In diesen Fällen erfordern die üblichen Gegenstromverteilungsapparate sehr lange Versuchszeiten. Zweckmäßiger sind dann Verteilkolonnen nach R. SIGNER und H. ARM<sup>7</sup>, in denen die Phasen zum Substanzausgleich nicht vermischt werden, sondern durch Rotation der Kolonne bei großer Phasengrenzfläche schonend gerührt werden. P. V. TAVEL und W. BOLLIGER<sup>8</sup> haben für die multiplikative Verteilung langsam scheidender Phasenpaare eine Verteilzentrifuge gebaut, mit welcher die Phasenscheidung durch Zentrifugieren in wenigen Minuten erzwungen wird. Die Verteilgefäße sind radial auf einer senkrechten Scheibe angeordnet. Bei langsamer Drehung (12 U/min) werden die Phasen gemischt, bei rascher Drehung (1000 U/min) getrennt. Beide Verteilapparate eignen sich für die multiplikative Verteilung von Polymethacrylaten im Aceton-Hexan-Wasser-System, das sich relativ schnell in klare Phasen scheidet. Für diese Versuche waren beide Apparate gegenüber den früheren Beschreibungen so modifiziert, daß die Lösungsmittel nur noch mit Stahl, Glas und PTFE-Kunststoff (Teflon) in Berührung kamen. Bei der Signerschen Kolonne waren außerdem die Ringe aus Stahl, welche die Kammerwand bilden, durch solche aus Glas ersetzt worden, so daß der Kammerinhalt ständig beobachtet werden konnte.

Die Versuchsbedingungen einer repräsentativen Fraktionierung mit der Verteilzentrifuge sind nachfolgend beschrieben.

**Phasenpaare:** Aceton 70% v/v  
 n-Hexan 22% v/v  
 Wasser 8% v/v  
 dazu 0,6% Benzol  
 Temperatur  $21 \pm 1^\circ\text{C}$

Die Mischung zerfällt in zwei Phasen von ungefähr gleichem Volumen; die obere ist hexan-, die untere wasserhaltig. Der Phasendichteunterschied betrug 0,051 g/ml. Der Dichteunterschied der Phasen ist ein praktisches Maß dafür, wie weit die Systemzusammensetzung vom kritischen Punkt entfernt ist<sup>4</sup>. Mit dem Phasenvolumenverhältnis definiert er das 3-Komponenten-System eindeutig und wird mit einem Tauchkörper gemessen. Das Benzol wurde zugefügt, um die Verteilungskoeffizienten näher an 1 zu bringen (vgl. Tabelle 1), d. h. die Verteilung zugunsten der mobilen Phase zu verschieben. Um die Phasengrenzfläche besser beobachten zu können, wurde die untere Phase mit einer Spur alizarinsulfosaurem Natrium leicht angefärbt.

Die 60 Gläser zu 27 ml der Zentrifuge wurden mit 9 ml unterer, stationärer und 18 ml oberer, mobiler Phase beschickt, da sich das Polymere mehr in die untere Phase begibt.

**Das Ausgangsgemisch;** Das Polymethylmethacrylatpräparat,  $\bar{M}_n = 168\,000$ , wurde in einem Phasenpaar (Dichteunterschied 0,036 g/ml) zu 1,5% gelöst. Der geringere Dichteunterschied ermöglicht eine höhere Anfangskonzentration an Polymerem. Von diesem System wurden je 9 ml untere und 18 ml obere Phase in die ersten 4 Gläser gegeben.

**Multiplikative Verteilung.** Mit jedem Verteilungsschritt wurden 12 ml, d. h.  $\frac{2}{3}$  des Volumens der oberen Phase, transferiert. Die Phase aus dem 60. Verteilgefäß wurde als Fraktion aufgefangen. Total wurden 300 Transfers ausgeführt, das entspricht 200 theoretischen Verteilungsschritten, in welchen jeweils das ganze mobile Phasenvolumen transportiert worden wäre.

**Untersuchung der Fraktionen.** In jeder 10. Fraktion wurde der Polymergehalt als Trockenrückstand bestimmt, wobei ein geringer Blindwert von 0,3 mg/25 ml oberer Phase in Abzug kam. Die Molekulargewichte konnten aus der Viskosität über die Staudinger-Beziehung ermittelt werden. Die Staudinger-Indizes wurden nach G. V. SCHULZ und F. BLASCHKE<sup>9</sup> berechnet, die Molekulargewichte mit den Konstanten  $K = 4,85 \cdot 10^{-6}$  und  $a = 0,8$  nach G. V. SCHULZ und G. MEYERHOFF<sup>10</sup>. Es mußten stets mehrere Fraktionen zur Viskositätsmessung im Ostwald-Viskosimeter (0,5 ml) zusammengefaßt werden, um genügende Mengen für exakte Bestimmungen zu erhalten.

Das Resultat ist in Abb. 1 zusammengestellt. Auf der Abszisse sind die Fraktionsnummern aufgetragen. Die Ordinaten geben die Polymermengen pro Fraktion und das Molekulargewicht an.

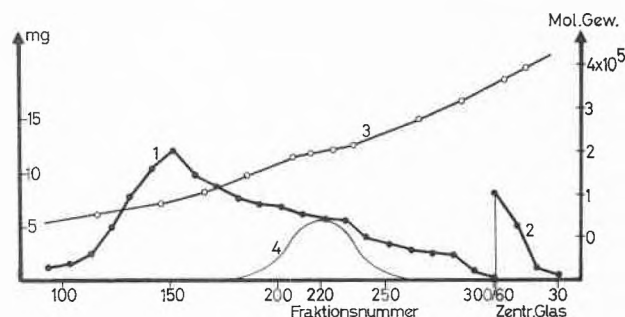


Abb. 1. Gegenstromverteilung des Polymethylmethacrylates, Versuchsbedingungen siehe Text. Kurve 1: Menge pro Fraktion zu 12 ml. 2: Menge pro Phasenpaar in den Verteilgefäßen auf der Zentrifuge (27 ml), vorwiegend in der unteren Phase. 3: Molekulargewicht. 4: Berechnete Idealverteilung für eine reine einheitliche Komponente mit Maximum in Fraktion 220

### 3. Diskussion der Ergebnisse

1. Die Fraktionierung zeigt eine breite Verteilung des Materials mit einem Schwerpunkt in den frühen Fraktionen. Das Molekulargewicht steigt stetig von 35 000 bis 420 000, über einen Bereich von mehr als 1:10. Außerhalb dieser Grenzen sind noch kleine Mengen von niedrigerem und höherem Molekulargewicht zu vermuten, die sich aber der quantitativen Bestimmung entzogen. Da eine stete Beziehung zwischen Fraktionsnummer und Molekulargewicht besteht, läßt sich aus Abb. 1 die eigentliche Molekulargewichtsverteilungskurve nach Abb. 2 übertragen. Die Wellen zwischen den Fraktionen 180 bis 240 sind vermutlich auf mangelhafte Verteilung zurückzuführen. Die Mo-

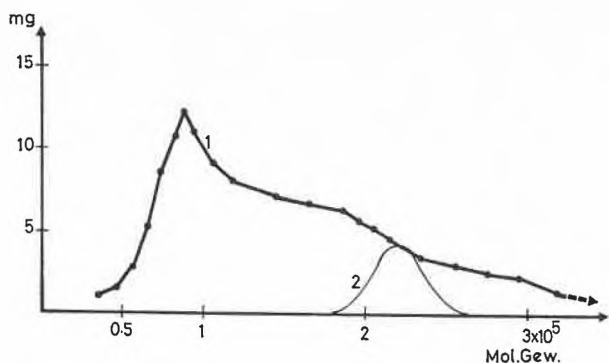


Abb. 2. Molekulargewichtsverteilung, übertragen aus Abb. 1. Kurve 1: Molekulargewichtsverteilung. 2: Berechnete Idealverteilung für eine einheitliche Komponente, Übertragung der Kurve 4 aus Abb. 1. Die Molekulargewichtsverteilung ist beim Molekulargewicht etwa 350 000 abgebrochen. Das höhermolekulare Methacrylat, das in der Zentrifuge verblieb (Abb. 1, Kurve 2) würde, wenn es vollständig eluiert würde, die Kurve nach sehr hohen Molekulargewichten ausklagen lassen

lekulargewichtskurve zeigt an, daß hier Komponenten die Batterie vorzeitig verlassen haben, deren Molekulargewicht über dem Sollwert liegen. Die Fraktionierung erforderte eine Laufzeit der automatischen Verteilzentrifuge von etwa 50 Stunden, wobei etwa 1 g Polymethylmethacrylat zerlegt wurde.

- Obschon der große Molekulargewichtsunterschied zwischen den ersten und letzten Fraktionen für ein gutes Auflösungsvermögen des Verfahrens spricht, läßt sich dieses erst beurteilen, wenn die Molekulargewichtsverteilung einzelner Fraktionen bekannt ist. Sie ist wegen ihres großen Arbeitsaufwandes experimentell noch nicht überprüft. Der Gegenstromverteilungsprozeß und die bestenfalls zu erwartende Molekulargewichtsverteilung einzelner Fraktionen lassen sich aber berechnen.

Die Verteilung einer einheitlichen Komponente mit einem konzentrationsabhängigen Verteilungskoeffizienten kann nach L. C. CRAIG<sup>11</sup> berechnet werden, wenn vorausgesetzt werden darf, daß der Verteilungsprozeß physikalisch ideal verläuft, d. h. der Verteilungskoeffizient durch den Prozeß gleichbleibt, die Verteilungsgleichgewichte stets vollständig eingestellt werden und die Phasenvolumen quantitativ überführt werden. Die Kurve zeigt eine Gaußsche Verteilung, deren Maximum in der Fraktion  $F_{\max} = B \frac{1 + KV}{KV}$  liegt.

$F_{\max}$  ist zugleich die Anzahl theoretischer Verteilungsschritte  $n$ , die erforderlich sind, damit die Komponente mit dem Verteilungskoeffizienten  $K$  die Batterie zu  $B$  Verteilungselementen verläßt.  $V$  ist das Phasenvolumenverhältnis der Phasenpaare in einem Verteilelement. Die Gaußsche Kurve ist durch den Ausdruck

$$Y_x = \frac{1}{\sqrt{2\pi n/KV}} \cdot e^{-(x^2 KV/2n)}$$

beschrieben.  $Y_x$  ist die Menge Komponente in der Fraktion ( $F_{\max} \pm x$ ). Eine solche Kurve ist für Frak-

tion 220 in Abb. 1 gezeichnet und nach Abb. 2 übertragen.

Für eine polymerhomologe Reihe mit gleichen Anteilen von jedem Polymerisationsgrad müßte sich die Gesamtverteilungskurve aus der Summe der Verteilungskurven für jeden Polymerisationsgrad zusammensetzen, die schrittweise verschoben sind und sich weitgehend überlappen würden. Die Molekulargewichtsverteilung einer einzelnen Fraktion müßte daher wieder eine solche Gaußsche Verteilungskurve sein, wie sie in Abb. 2 dargestellt ist, wobei die Fläche unter der Gauß-Kurve proportional der Substanzmenge der Fraktion ist. Variiert diese, so ändern die Ordinatenwerte, nicht aber diejenigen der Abszisse, so daß die mittlere Abweichung der Verteilung gleich bleibt.

Bei diesem Versuch ist die Molekulargewichtsverteilung einzelner Fraktionen breiter, denn 1. mußte das Polymergemisch in die ersten 4 Gläser gegeben werden, da bei der beschränkten Löslichkeit im Phasenpaar (etwa 1,5%) in einem Glas allein nicht genügend Material zur Fraktionierung hätte gebracht werden können; 2. weicht der angewandte Verteilungsprozeß vom Craigschen dadurch ab, daß mit jedem Schritt nur  $\frac{2}{3}$  des mobilen Phasenvolumens transferiert werden konnten (vgl. <sup>8</sup>), wodurch die Gaußsche Verteilung einzelner Fraktionen leicht verbreitert wird; 3. sind die Verteilungskoeffizienten für das Methacrylat nicht ganz konzentrationsunabhängig; 4. variiert das Phasenvolumenverhältnis eines Phasenpaares mit der Polymerkonzentration.

Die experimentelle Messung der Polydispersität einzelner Fraktionen mit der Ultrazentrifuge oder durch Wiederverteilung ist beabsichtigt.

- Mittlere Molekulargewichte:** Aus der gewonnenen Verteilung lassen sich die Gewichts-, Viskositäts- und das numerische Molekulargewichtsmittel  $\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_\eta$ ,  $\bar{M}_n$  berechnen.

$$\bar{M}_w \text{ ist definiert durch } \frac{\sum(w_i \cdot M_i)}{\sum w_i},$$

$$\bar{M}_\eta \text{ durch } \left( \frac{\sum w_i M_i^a}{\sum w_i} \right)^{1/a}.$$

Für  $a = 0,8$ , dem Wert für Polymethylmethacrylat<sup>10</sup>, ist  $\bar{M}_w$  nur wenig größer als  $\bar{M}_\eta$ .

$$\bar{M}_n \text{ ist } \frac{\sum w_i}{\sum (w_i/M_i)}.$$

$w_i$  bedeutet den Gewichtsanteil an Species  $i$  mit dem Molekulargewicht  $M_i$ .

<sup>7</sup> R. SIGNER und H. ARM, *Chemiker-Ztg.* 95 (1971) 519.

<sup>8</sup> P. V. TAVEL und W. BOLLIGER, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 278.

<sup>9</sup> G. V. SCHULZ und F. BLASCHKE, *J. prakt. Chem. NF* 158 (1941) 130.

<sup>10</sup> G. MEYERHOFF und G. V. SCHULZ, *Makromol. Chem.* 7 (1951) 294.

<sup>11</sup> L. C. CRAIG and D. CRAIG, *Separation and Purification*, Part I, 2nd edition, in A. WEISSBERGER (ed.), *Technique of Organic Chemistry*, p. 149-332, Interscience Publishers, New York 1956.

Die bestimmten Werte betragen:

$$\bar{M}_w = 160\,000, \bar{M}_\eta = 155\,000 \text{ und } \bar{M}_n = 117\,000.$$

Das unfraktionierte Präparat zeigte ein viskosimetrisch bestimmtes mittleres Molekulargewicht von  $\bar{M}_\eta = 168\,000$ . Das Verhältnis  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,37$ .

4. Der Versuch zeigt, daß durch multiplikative Gegenstromverteilung in geeigneten Phasenpaaren die Molekulargewichtsverteilung polymerhomologer Reihen ermittelt werden kann. Für jede hochmolekulare Verbindung muß freilich das geeignete Phasenpaar ex-

perimentell gesucht werden. Für die Polymethacrylate und Polyacrylate eignet sich das verwendete Phasenpaar aus Aceton, *n*-Hexan und Wasser. Es ist anzunehmen, daß für Polymere mittlerer Polarität brauchbare zweiphasige Systeme gefunden werden können, nicht aber für unpolare (z. B. Polyäthylene).

Der Lonza AG, Fribourg, danken wir für die Polymethacryl-Präparate, Herrn Prof. Dr. R. SIGNER für seine Anregungen und sein Interesse an der Fraktionierung hochmolekularer Stoffe mit flüssigen Phasenpaaren, ferner für die zur Verfügung gestellte Verteilkolonne, mit welcher dieselbe Fraktionierung durchgeführt werden konnte.

## Computer-controlled potentiometric acid-base titrations\*

By URS KELLER, JÜRGE PADEL, HEINZ GAMSJÄGER, and PAUL W. SCHINDLER

Institut für anorganische Chemie der Universität Bern, Freiestraße 3, CH-3000 Bern (Switzerland)

*Dedicated to Professor Rudolf Signer*

### Summary

A system has been developed for computer-controlled potentiometric acid-base titrations consisting of a HP 2114 B computer, a DM 2022 S digital voltmeter and further peripheral devices. Additions of acid and base were made with the aid of a coulometer. The actual concentrations of hydrogen ions were measured using a hydrogen electrode. The equipment is particularly suited for investigations of equilibria involving proton transfer reactions. Programs for titration control and real time evaluation of data are outlined and typical applications are briefly discussed.

### Introduction

Apart from their wide analytical applications potentiometric acid-base titrations are frequently used in studies of equilibria involving proton transfer reactions. As far as aqueous systems are concerned the proton transfer is very fast. It is remarkably often experienced, however, that the electrode response is sluggish. Under unfavorable conditions, observation times of up to several hours are required until stable readings of potential are obtained. This is especially true for poorly buffered solutions and for heterogeneous systems. It has also been observed in the case of biopolymers, if the proton transfer gives rise to changes in conformation. In such cases the accomplishment of a complete titration curve exceeds by far the normal laboratory period. According to our experience it is difficult in the case of shift work to retain a constant standard of both precision and reliability. The availability of low cost laboratory computers offers an interesting opportunity for eliminating these problems.

On-line computers have already been used for automation of various analytical standard procedures<sup>1</sup>. The

present report describes a system particularly suited for investigations of equilibria involving proton transfer reactions. Programs including titration control and real-time evaluation of the pertinent data are outlined. Typical applications and preliminary results are discussed.

### Titration equipment

A block diagram of our titration equipment is shown in Fig. 1. The individual parts have the following functions:

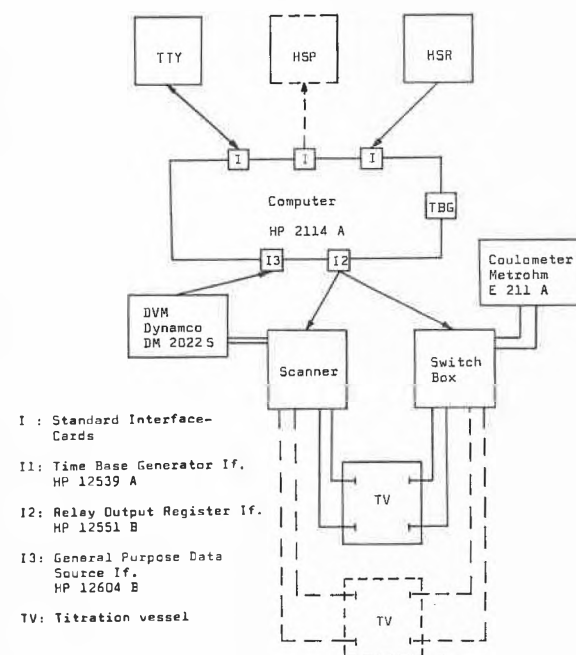
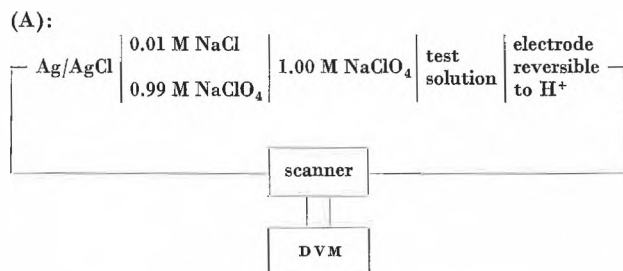


Figure 1. Block diagram of the titration equipment

\* Received December 22, 1972.

**Titration vessel.** Commercial titration vessels thermostated by a water jacket were used. In special cases, e.g. the presence of large amounts of  $\text{OH}^-$  or  $\text{F}^-$  respectively, the glass vessels were replaced by Teflon beakers.

Two pairs of electrodes namely *A* for e.m.f. measurements and *B* for coulometric generation of  $\text{H}^+/\text{OH}^-$  were inserted into the vessel. The electrode system for e.m.f. measurements is depicted by scheme (A).



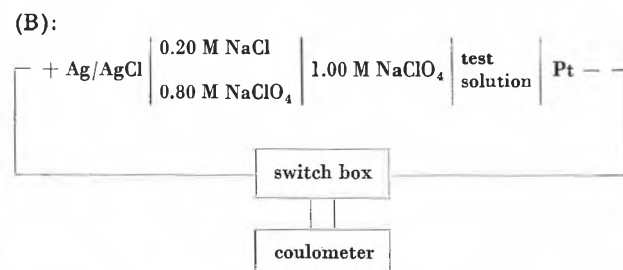
The test solutions were kept at a constant  $\text{ClO}_4^-$  molarity by adding  $\text{NaClO}_4$  as an inert electrolyte. Under this condition the measured e.m.f.  $E$  is given by the equation

$$E = E^0 + k \log [\text{H}^+] + E_j, \quad (1)$$

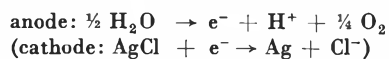
$$(k = RT \ln(10)/F).$$

$E^0$  denotes a constant to be determined with solutions of known hydrogen ion concentration. Regarding the comparatively low concentrations of the reacting species, the term  $E_j$ , which includes the liquid junction potentials and correcting terms for changes in activity coefficients, could generally be neglected.

The  $\text{H}^+/\text{OH}^-$  generating system is shown by scheme (B).



Hydrogen ions are produced by the following reactions



Reversing the sign of the current allows generation of  $\text{OH}^-$  ions.

The Ag/AgCl-electrodes and the connecting WILHELM-type salt bridges, both being outside the titration vessel, were air-thermostated.

**HSR:** The high speed reader was used to read in the pertinent programs. (Generally these were absolute programs in Fortran II on paper tape.)

**TTY:** The teletype serves as a general input/output unit for data. Within the scope of our work the TTY was used to input starting conditions requested by the program. Similarly the data obtained are printed by the TTY. By a slight change of the program, the data can be punched on paper tape.

**TBG:** The time base generator effects waiting loops of definite length within the program.

**Switch box:** This serves as a link between coulometer and the  $\text{H}^+/\text{OH}^-$  generating cell (B). It operates in three different states to be called by the program.

State I: disconnection of coulometer and generating system,

State II: connection to produce  $\text{H}^+$

State III: connection to produce  $\text{OH}^-$

The connection time is controlled by the TBG.

**DVM:** The digital voltmeter indicates the prevailing e.m.f. This value is read into the memory of the computer by the program. Appropriate reading intervals are generated by the TBG.

**Scanner:** This connects the DVM with the sensing electrode (A) of the vessel chosen.

## Evaluation

The evaluation of the titration curves obtained is based on GRAN's method<sup>2</sup>. Its application to the present work can be outlined as follows.

### a) Titration of a strong acid

Let us start with a test solution of the composition

$$[\text{H}^+] = H_i M,$$

$$[\text{Na}^+] = (1.00 - H_i) M,$$

$$[\text{ClO}_4^-] = 1.00 M,$$

which may also contain a small amount,  $P$ , of protolytic impurities (weak acids).

$B$  is the concentration of the coulometrically generated base. The actual concentration of hydrogen ions is given by the equation

$$[\text{H}^+] = H_i - B + [\text{OH}^-]. \quad (2)$$

**Acid range:**  $[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$

Equations (2) simplifies to

$$[\text{H}^+] = H_i - B. \quad (2a)$$

Equations (2a) and (1) result in

$$F_1 = 10^{E/k} = H_i \cdot 10^{E_0/k} - B \cdot 10^{E_0/k}. \quad (3)$$

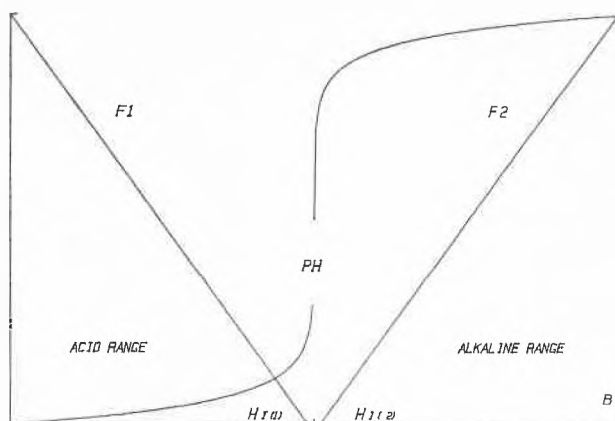
A plot of the experimental data  $F_1$  against  $B$  (Fig. 2a) gives a straight line. The endpoint ( $H_i = B$ ) of the titrations is defined by the intercept of  $F_1$  with the  $B$ -axis ( $F_1 = 0$ ).

The  $E^0$ -value of the cell (A) is obtained from the slope

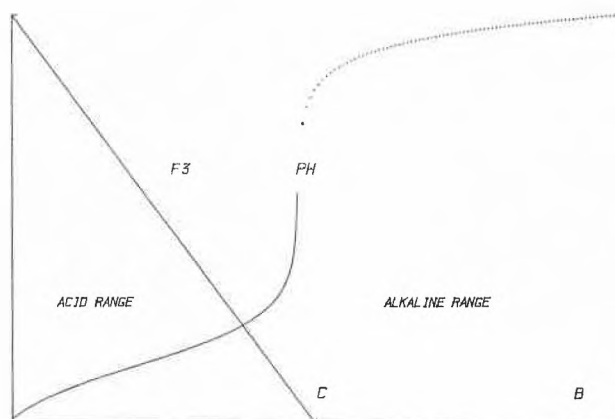
$$\frac{dF_1}{dB} = -10^{E_0/k}.$$

<sup>1</sup> F. B. STEPHENS, F. JAKOB, L. P. RIGDON, and J. E. HARRAR, *Anal. Chem.* 42 (1970) 764; T. ANFÄLT, and D. JÄGNER, *Anal. Chim. Acta* 57 (1971) 177; D. JÄGNER, and K. ARÉN, *Anal. Chim. Acta* 57 (1971) 185.

<sup>2</sup> G. GRAN, *Analyst* 77 (1952) 661; W. STUMM, and J. J. MORGAN, *Aquatic Chemistry*, Wiley/Interscience, New York 1970, p. 155.



a



b

Figure 2

- a) Titration of a strong acid presented by conventional titration curve and GRAN plot  
 b) Titration of a weak acid presented by conventional titration curve and GRAN plot

By GRAN's method the endpoint of the titration can be calculated from  $E$ -readings in sufficiently buffered solutions, which is a great advantage over the more conventional methods of endpoint determination. In practice it is sufficient to perform the titration until approximately 90% of the strong acid is neutralized. Under these conditions ( $pH < 4$ ) the protolysis of the impurity  $P$  can safely be neglected.

*Alkaline range:*  $[H^+] \ll [OH^-]$

Eq. (2) simplifies to

$$[OH^-] = B - H_i \quad (2b)$$

In this case the e.m.f. measured is related to the  $OH^-$ -concentration by

$$E = E^{0'} - k \log [OH^-], \quad (4)$$

where  $E^{0'} = E^0 + k \log Kw$  ( $Kw = [H^+][OH^-]$ ). (5)

Equations (2b) and (4) lead to

$$F_2 = 10^{-E/k} = B \cdot 10^{-E^{0'}/k} - H_i \cdot 10^{-E^{0'}/k}. \quad (6)$$

Again a plot of  $F_2$  against  $B$  (Fig. 2a) gives a straight line from which  $H_i$  and  $E^{0'}$  can be calculated.

Empirically it is often found that  $H_i$  from the alkaline branch of the GRAN plot is slightly higher than  $H_i$  from the acid branch. This is easily understood since within the alkaline range ( $pH > 10$ ), the protolytic impurity is completely deprotonated. Hence,  $P$ , the amount of hydrogen ions originating from the impurities is calculated by

$$P = H_{i(\text{alk})} - H_{i(\text{acid})}.$$

A sensitive test for the accuracy of a titration is the calculation of the pertinent  $Kw$ :

$$\log Kw = \frac{E^{0'} - E^0}{k}.$$

Literature data for  $Kw$  of the most common ionic media are available<sup>3</sup>.

#### b) Titration of a weak acid HA

The general composition of the test solution is

$$[HA]_i = CM \quad (C \ll 1),$$

$$[Na^+] = 1.00 \text{ M},$$

$$[ClO_4^-] = 1.00 \text{ M}.$$

The acid constant of HA is defined by

$$Ka = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}. \quad (7)$$

Within the buffer range of the weak acid, the added base  $B$  generates an equivalent amount of  $A^-$  ions. Hence

$$[A^-] = B; \quad [HA] = C - B. \quad (8)$$

From equations (1), (7), (8) one obtains

$$F_3 = B \cdot 10^{(E-E_0)/k} = Ka \cdot C - Ka \cdot B. \quad (9)$$

A plot of  $F_3$  against  $B$  gives a straight line (Fig. 2b).  $C$  can be calculated from the intercept

$$F_3 = 0: \quad C = B. \quad (10)$$

$Ka$  is obtained from the slope

$$\frac{dF_3}{dB} = -Ka. \quad (11)$$

As can be seen from eq. (9) the calculation of  $Ka$  demands prior knowledge of  $E^0$ , thus requiring a preceding titration of strong acid.  $E^0$  and  $Ka$  can be simultaneously obtained, however, from a titration of weak acid in the presence of approximately equivalent amounts of strong acid.

The evaluation is then performed by iteration. (In the following description small corrections originating from  $P$  are omitted.)

After addition of base, the charge condition requires

$$[H^+] = H_i - B + [A^-] + [OH^-]. \quad (12)$$

In the case of weak acids of medium strength ( $pK_a < 7$ ) the  $OH^-$  concentration is negligible within the buffer range of HA. Hence

$$[H^+] = H_i - B + [A^-]. \quad (12a)$$

The calculation starts by splitting the titration curve into two parts.

The first part (corresponding predominantly to the neutralization of the strong acid) is used to estimate preliminary values of  $H_i$  and  $E^0$ , taking  $[A^-] = 0$  as a first approximation. From the second part, values for  $C$  and  $K_a$  are then approximated. With these parameters better values for  $[A^-]$  are accessible

$$[A^-] = \frac{K_a(C - [A^-])}{[H^+]}$$

This in turn leads to improved values for  $H_i$  and  $E^0$ . The iteration usually converges after about ten cycles. (In the case of very weak acids [ $pK_a > 7$ ] no iteration is necessary since the titration curve is clearly separated in two parts.)

### Programs and applications

A survey of the programs developed is given in Table 1.

TITR is the general control program for coulometric addition of both acid and base and subsequent e.m.f. measurement (Fig. 3). This addition of reagents requires a logical step. In conventional potentiometric titrations it is the laboratory worker who decides from his e.m.f. readings whether the potential is already constant. In the program TITR this decision is made by two stability criteria based on  $(n+1)$  e.m.f. measurements:

1.  $|E_{n+1} - E_n| \leq |\delta E|$ .
2.  $\left| E_{n+1} - \frac{\sum E}{n+1} \right| \leq |\delta E|$ .

The appropriate value of  $|\delta E|$  is read in at the beginning of the titration. In the course of most titrations, a range of low buffer capacity is passed and in such regions the stability criteria will never be fulfilled. To avoid inconveniently long titrations, the period for e.m.f. reading after the addition of reagent must be limited. Further addition of acid/base is then performed regardless of the unstable potentials. These essential parts of TITR are included in all subsequent programs.

Table 1. Outline of programs

<b>TITR:</b>	General control program for optional and/or alternative addition of acid/base with simultaneous e.m.f. measurement.
<b>System:</b>	Any kind of protolyte solution.
<b>Input:</b>	Time intervals for acidising/alkalising steps; frequency of e.m.f. readings; stability criteria; maximum time interval for e.m.f. observation.
<b>Output:</b>	$E$ , time required to obtain stable e.m.f.
<b>TITAU:</b>	Control and evaluation program for titration of strong acid.
<b>System:</b>	Inert salt solution with small amount $H_i$ of strong acid contaminated with protolytic impurity $P$ .
<b>Input:</b>	TITR + number of alkalising steps, current, temperature, volume of test solution.
<b>Output:</b>	$H_i$ , $E^0$ , $K_w$ , $P$ .
<b>TITAS:</b>	Modified version of TITAU; real time evaluation of e.m.f. data with subsequent adjusting of the time intervals for alkalising steps.
<b>System:</b>	see TITAU.
<b>Input:</b>	see TITAU.
<b>Output:</b>	see TITAU.
<b>TITIT:</b>	Control and evaluation program for titration of weak acid ( $pK_a < 7$ ).
<b>System:</b>	Inert salt solution with small amounts of weak acid ( $C$ ), strong acid ( $H_i$ ) and protolytic impurity $P$ .
<b>Input:</b>	TITAU + $K_w$ , $P$ , $K_a$ ( $P$ ), even number of alkalising steps.
<b>Output:</b>	$E^0$ , $H_i$ , $C$ , $\log K_a$
<b>TWEST:</b>	Control and evaluation program for titration of very weak acid ( $pK_a > 7$ ).
<b>System:</b>	see TITIT: ( $pK_a > 7$ ).
<b>Input:</b>	TITAU + $K_w$ , $P$ , $K_a$ ( $P$ ), number of alkalising steps, range of $E$ -values for evaluation of $H_i$ , $E^0$ , $C$ and $K_a$ .
<b>Output:</b>	$E^0$ , $H_i$ , $C$ , $K_a$ .

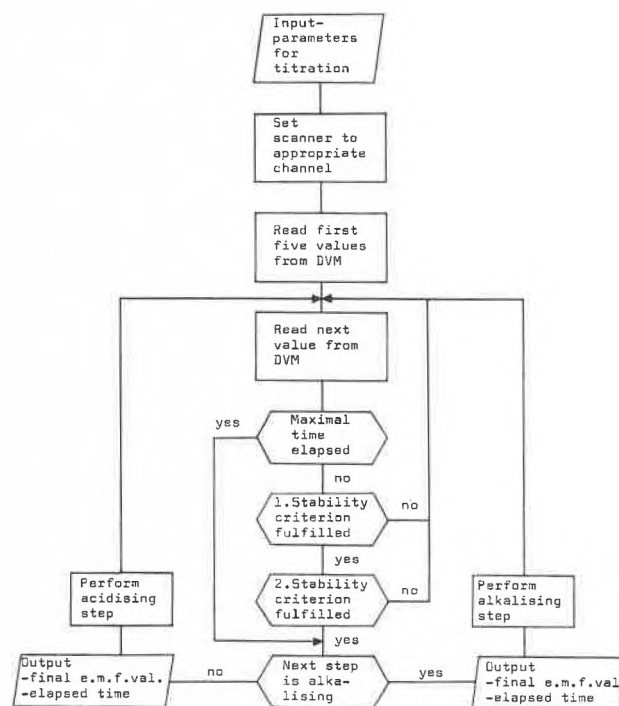


Figure 3. Simplified flow chart of TITR

Table 2. Survey of data

1. Problem:	$K_w$ in 1 M $\text{NaClO}_4$ (25°)
Program:	TITAU, TITAS
Result:	$\log K_w = -13.77 (\pm 0.01)^a$
Literature data <sup>3</sup> :	$\log K_w = -13.77$ , 1 M $\text{NaClO}_4$ (25°)
2. Problem:	$K_a$ of $\text{CH}_3\text{-COOH}$ in 1 M $\text{NaClO}_4$ (25°)
Program:	TITIT
Result:	$\log K_a = -4.58_2 (\pm 0.00_7)^b$
Literature data <sup>3</sup> :	$\log K_a = -4.55$ to $-4.61$ , 1 M $\text{NaClO}_4$ (20°) $\log K_a = -4.30$ , 1 M $\text{NaClO}_4$ (30°)
3. Problem:	$K_a$ of $\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{-COOH}$ in 1 M $\text{NaClO}_4$ (25°)
Program:	TITIT
Result:	$\log K_a = -3.96_1 (\pm 0.01_2)^b$
Literature data <sup>4</sup> :	$\log K_a = -3.99_6$ , $I = 0.01$ to $0.5$ (25°) $\log K_a = -4.09_7$ , $I = 0$ (18°)
4. Problem:	$K_a$ of $\text{H}_4\text{SiO}_4$ in 1 M $\text{NaClO}_4$ (25°)
Program:	TWEST
Result:	$\log K_a = -9.47_1 (\pm 0.004)^a$
Literature data <sup>3</sup> :	$\log K_a = -9.46$ , 0.5 M $\text{NaClO}_4$ (25°) $\log K_a = -9.43$ , 3 M $\text{NaClO}_4$ (25°)

<sup>a</sup> Determined by P. SANTSCHI

<sup>b</sup> Determined by K. SINGH

TITAU is a control and evaluation program for titrations of strong acids. The program demands the input of both number and time of the alkalisng steps to be performed. As a result,  $H_i$ ,  $K_w$ ,  $E^0$  and  $P$  are obtained. For statistical reasons an equipartition of data pairs in the acid and alkaline range is desirable. TITAU is therefore only convenient in cases where  $H_i$  is approximately

known. For systems with completely unknown  $H_i$  a modified version of TITAU, TITAS, was developed. Let us assume that  $n$  data pairs are required; from the first two points of the acid branch,  $H_i$  is approximated in real time. Subsequently the appropriate length of the following alkalisng steps is evaluated in such a way that  $n/2$  points fall on both the acid and alkaline branch.

TITIT is a control and evaluation program for the titration of weak acid ( $pK_a < 7$ ) in the presence of strong acid. The parameters of interest,  $H_i$ ,  $E^0$ ,  $C$  and  $K_a$  are calculated by iteration as shown in the previous section. The simpler version TWEST applies for very weak acids ( $pK_a > 7$ ).

First results obtained with our equipment are summarized in Table 2. The examples were partially chosen to test programs and equipment. Since both accuracy and precision of the  $\log K_a$ -values obtained is satisfactory it can be expected that the method developed is also adaptable to more complicated systems such as those mentioned in the first section.

Dr. OTTAWAY was kind enough to revise the English of the text. This work was financially supported by the Swiss National Foundation (Project No. 2.404.70).

*Addendum:* After completion of this manuscript a paper by S. GOBOM and J. KOVACS, *Chem. Scripta* 2 [1972] 103, appeared. This deals with the on-line application of a digital computer in studies of complex formation. The titration system is very similar to that described in the present article.

<sup>3</sup> L. G. SILLÉN, and A. E. MARTELL, *Stability Constants*, Special Publication 17, The Chemical Society, London 1964; *Stability Constants*, Special Publication 25, The Chemical Society, London 1971.

<sup>4</sup> G. KORTÜM, W. VOCEL, and K. ANDRUSOV, *Dissociation Constants of Organic Acids in Aqueous Solutions*, Butterworths, London 1961

## The solvent deuterium isotope effect on the dissociation constant of iodic acid\*

By H. GAMSJÄGER and F. GERBER

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern

and O. ANTONSEN

Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung, 5303 Würenlingen

*Dedicated to Professor Rudolf Signer*

### Summary

The solubilities of hydrated and deuterated copper (II) iodate in  $\text{HClO}_4\text{-H}_2\text{O}$  and  $\text{DClO}_4\text{-D}_2\text{O}$  solutions respectively, were measured at 1, 15, 25 and 35°C, the perchloric acid concentrations ranging from 0 to 1.0 m. These experimental results were used to calculate the solvent deuterium isotope effect,  $\Delta pK$ , on the dissociation constants of  $\text{HIO}_3$  and  $\text{DIO}_3$ . At ionic strength  $I = 1.0$  m (Li)  $\text{ClO}_4$  the following values were obtained,  $\Delta pK = pK(\text{D}_2\text{O}) - pK(\text{H}_2\text{O})$ :  $0.359 \pm 0.027$  (1°),  $0.323 \pm 0.015$  (15°),  $0.323 \pm 0.047$  (25°),  $0.380 \pm 0.025$  (35°).

\* Received December 22, 1972.

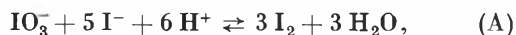
### Introduction

The equilibrium isotope effect on acid constants, resulting from a replacement of  $\text{H}_2\text{O}$  by  $\text{D}_2\text{O}$  as a solvent, is usually defined as follows:

$$\Delta pK = pK(\text{D}_2\text{O}) - pK(\text{H}_2\text{O}). \quad (1)$$

The values observed experimentally for acids weaker than the hydrated proton are always positive and cover a range<sup>1</sup> of  $0.2 < \Delta pK < 0.9$ . This well-known fact, which is at least qualitatively predicted by statistical mechanics<sup>2</sup>,

has an important application to the study of reaction mechanisms. It can be shown that inverse solvent isotope effects on reaction rates,  $k(\text{D}_2\text{O})/k(\text{H}_2\text{O}) > 1$ , are generally indicative of acid-base equilibria prior to the rate determining step<sup>2</sup>. A remarkably high value of  $k(\text{D}_2\text{O})/k(\text{H}_2\text{O}) = 9.8$  has been reported<sup>3</sup> for reaction (A) between iodate and iodide



which proceeds according to the rate law (2)<sup>4</sup>

$$v = k[\text{H}^+]^2 [\text{IO}_3^-] [\text{I}^-]^2. \quad (2)$$

The fraction of the overall kinetic isotope effect originating in  $\Delta pK$  of iodic acid can be estimated only if the relevant  $K$  values are known for the same conditions as for the kinetic investigation.

The protolysis of  $\text{HIO}_3$  has been investigated very carefully<sup>5</sup>; however, no accurate method has been developed so far for extrapolation from the "thermodynamic"  $pK$  to  $pK$  values valid at the high ionic strengths usually employed in kinetic work. The dissociation constant of  $\text{DIO}_3$  has been determined by conductimetric measurements. The actual reliability of the value reported is hard to estimate, however, since it can not be recalculated from the information given<sup>1</sup>.

In the present work an attempt was made to determine the acid constants of  $\text{HIO}_3$  and  $\text{DIO}_3$  at high ionic strengths in  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{D}_2\text{O}$  respectively, using the attractively simple copper iodate solubility method described by RAMETTE<sup>6</sup>.

## Experimental

### Materials

Copper iodate hydrate and deuterate were prepared according to the procedure described by RAMETTE and BROMAN<sup>7</sup>. The X-ray powder diffraction pattern of the hydrate form was found to be identical with bellingite,  $\text{Cu}_3(\text{IO}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>8</sup>. The X-ray powder diffraction pattern of the deuterate form is quite similar, so we concluded that it is  $\text{Cu}_3(\text{IO}_3)_6 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ .  $\text{DClO}_4$  standard solution (approx. 1 m  $\text{DClO}_4$ ) was prepared by an ion exchange method. An exchange resin (Dowex 50 W  $\times$  8, 20/50 mesh) was deuterated by upflow passage of  $\text{D}_2\text{O}$  through the column containing the resin in the  $\text{H}^+$ -form. The progress of deuteration was followed by measuring the density of the effluent. Then,  $\text{NaClO}_4$ , dried at 180°, was dissolved in  $\text{D}_2\text{O}$  and passed down through the  $\text{D}^+$ -form of the resin. The breakthrough of  $\text{Na}^+$  ion was monitored by flame photometry. The resulting  $\text{DClO}_4$  solution contained less than 0.01% Na and less than 0.2% H.

Lithium perchlorate was prepared from lithium carbonate and perchloric acid and purified by several recrystallizations. Deuterium oxide (> 99.8% D) was obtained from the E. I. R. Würenlingen. All chemicals used were reagent grade. Light water for solution preparation was double-distilled using an all quartz apparatus.

### Procedures

Stock solutions of 1.0 m  $\text{LiClO}_4$  and 1.0 m  $\text{HClO}_4$  in  $\text{H}_2\text{O}$  and 1.0 m  $\text{DClO}_4$  in  $\text{D}_2\text{O}$  were prepared. Mixtures of these solutions

with varying  $\text{H}^+$  and  $\text{D}^+$  concentrations were made on a weight basis so as to maintain the molal ionic strength constant ( $I = 1.0 \text{ m}$ ).

An excess of solid copper iodate in the hydrated or deuterated form respectively, was placed in glass ampoules and the appropriate solutions were added. The ampoules were sealed off and shaken in a water-thermostat kept at 1, 15, 25 or 35° within  $\pm 0.1^\circ$ . After equilibration the saturated solutions were separated from the solid phase by millipore filtration. The time interval required for equilibration was estimated from preliminary experiments. The amount of copper iodate dissolved was determined iodometrically. X-ray powder diffraction patterns obtained from the solid phase before and after the equilibration process showed no significant differences. Random samples of the heavy water experiments were taken to check the dilution with ordinary water during the course of manipulations. The  $\text{D}_2\text{O}$  content determined photometrically<sup>9</sup> was always larger than 98%.

### Calculation of results

Assuming constant activity coefficients and negligible  $\text{CuIO}_3^+$  formation the calculations of the iodic acid constants were based on the equations

$$[\text{H}^+] [\text{IO}_3^-] = [\text{HIO}_3] \cdot K_a. \quad (3)$$

$$[\text{Cu}^{2+}] [\text{IO}_3^-]^2 = K_{so}. \quad (4)$$

$$[\text{IO}_3^-] + [\text{HIO}_3] = 2[\text{Cu}^{2+}]. \quad (5)$$

$$[\text{H}^+] + [\text{HIO}_3] = [\text{H}^+]_i. \quad (6)$$

$[\text{H}^+]_i$  indicates the initial  $\text{H}^+$  ( $\text{D}^+$ )-concentration, whereas the other bracketed terms refer to equilibrium concentrations. Combining equations (3), (4) and (5) leads to

$$2[\text{Cu}^{2+}]^{3/2} = K_{so}^{1/2} + K_{so}^{1/2} K_a^{-1} [\text{H}^+]. \quad (7)$$

The actual  $\text{H}^+$ -concentration,  $[\text{H}^+]$ , was not directly available from the experiments, but was determined by a series of successive approximations. A preliminary value of  $K_a$  was obtained by neglecting  $[\text{HIO}_3]$  in eq. (6). This  $K_a$  value was used to calculate an improved  $\text{H}^+$ -concentration with the aid of eq. (8).

$$[\text{H}^+] = ([\text{H}^+]_i - K_a)/2 - [\text{Cu}^{2+}] + \sqrt{K_a [\text{H}^+]_i + \{([\text{H}^+]_i - K_a) / -2[\text{Cu}^{2+}]\}^2}. \quad (8)$$

Now,  $K_a$  was recalculated and so on, until after 3 to 5 cycles the results converged.

<sup>1</sup> A. O. McDOUGALL, and F. A. LONG, *J. Physic. Chem.* 66 (1962) 429.

<sup>2</sup> J. F. DUNCAN, and G. B. COOK, *Isotopes in Chemistry*, Clarendon Press, Oxford 1968.

<sup>3</sup> E. ABEL, and F. FABIAN, *Monatsh.* 71 (1938) 153.

<sup>4</sup> A. F. M. BARTON, and G. A. WRIGHT, *J. Chem. Soc. (A)* 1968, 2096.

<sup>5</sup> A. D. PETHYBRIDGE, and J. E. PRUE, *Trans. Faraday Soc.* 63 (1967) 2019.

<sup>6</sup> R. W. RAMETTE, *J. Chem. Educ.* 36 (1959) 191.

<sup>7</sup> R. W. RAMETTE, and R. F. BROMAN, *J. Physic. Chem.* 67 (1963) 942.

<sup>8</sup> K. NASSAU, and J. W. SHIEVER, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 2553.

<sup>9</sup> R. KEIL, *Z. Anal. Chem.* 249 (1970) 289.

Table 1. Solubility product of copper iodate and dissociation constant of iodic acid in D<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O respectively

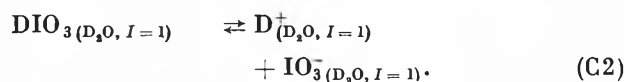
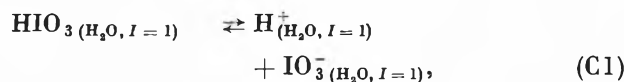
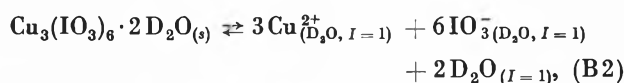
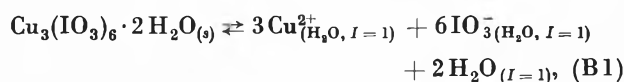
The values were calculated on the basis of molal concentrations. Errors given for *pK* values are 2σ, for Δ*H* and Δ*S* are σ (σ is the standard deviation)

Temperature (°C)	<i>pK</i> <sub>so</sub> (D <sub>2</sub> O)	<i>pK</i> <sub>so</sub> (H <sub>2</sub> O)	Δ <i>pK</i> <sub>so</sub>	<i>pK</i> <sub>a</sub> (D <sub>2</sub> O)	<i>pK</i> <sub>a</sub> (H <sub>2</sub> O)	Δ <i>pK</i> <sub>a</sub>
1	6.821 ± 0.036	6.366 ± 0.025	0.455 ± 0.044	0.574 ± 0.020	0.215 ± 0.018	0.359 ± 0.027
15	6.588 ± 0.019	6.207 ± 0.015	0.381 ± 0.024	0.602 ± 0.011	0.297 ± 0.010	0.323 ± 0.015
25	6.411 ± 0.080	6.083 ± 0.030	0.328 ± 0.085	0.629 ± 0.043	0.306 ± 0.020	0.323 ± 0.047
35	6.293 ± 0.021	5.978 ± 0.035	0.315 ± 0.041	0.731 ± 0.011	0.351 ± 0.023	0.380 ± 0.025

Reaction	copper iodate (H <sub>2</sub> O) dissolution (B 1)	copper iodate (D <sub>2</sub> O) dissolution (B 2)	iodic acid (H <sub>2</sub> O) dissociation (C 1)	iodic acid (D <sub>2</sub> O) dissociation (C 2)
Δ <i>H</i> <sub>298</sub> (kcal)	13.3 ± 0.3	18.2 ± 0.7	-1.50 ± 0.09	-1.64 ± 0.55
Δ <i>S</i> <sub>298</sub> (e.u.)	-38.7 ± 1.1	-26.7 ± 2.3	-6.5 ± 0.3	-8.5 ± 1.9

Once *K*<sub>so</sub> and *K*<sub>a</sub> are known for different temperatures Δ*H* and Δ*S* for reactions (B1), (B2), (C1) and (C2) can be evaluated by standard procedures



An HP 2114 B computer was used for the data processing.

### Results and discussion

According to eq. (7)  $2[\text{Cu}^{2+}]^{3/2}$  was plotted against  $[\text{H}^+]$  and  $[\text{D}^+]$  respectively (see Fig. 1 and 2). Each data pair is the average of 3 to 9 independent determinations<sup>10,11</sup>. As shown in Fig. 1 and 2, the experimental data fell on straight lines, thus the assumption of constant activity coefficients is valid in the whole range of solvent compositions. This effect is due to the similarity of lithium and hydrogen ions<sup>6,12</sup>.

The thermodynamic data computed from the slopes and intercepts of the straight lines are summarized in the Table 1. Since the measurements were made in a limited temperature range,  $\delta \ln K / \delta(1/T)$  was taken to be constant.

The Δ*pK* value of iodic acid obtained at 25° (see Table) agrees reasonably well with the value given by McDougall and F. A. Long<sup>1</sup>. It can be concluded that apart from the protolysis of iodic acid, other acid base equilibria are contributing to the extremely high kinetic solvent isotope effect of reaction (A). Even a rate law with a third order dependence on hydrogen ion concen-

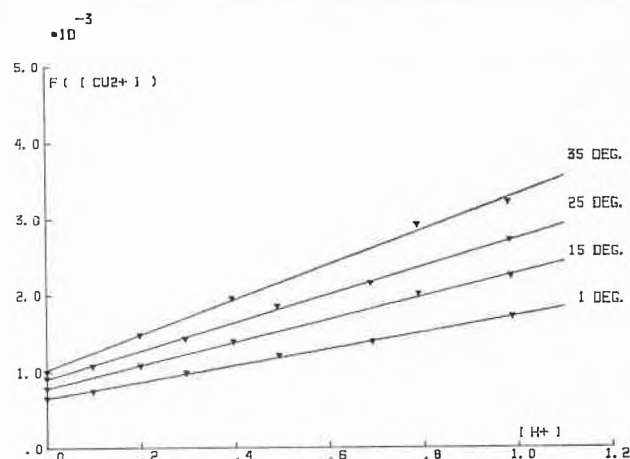


Fig. 1. Solubility of  $\text{Cu}_3(\text{IO}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{HClO}_4\text{-H}_2\text{O}$  ( $I = 1.0 \text{ m [LiClO}_4]$ ). On the ordinate  $F([\text{Cu}^{2+}]) = 2[\text{Cu}^{2+}]^{3/2}$  was plotted according to eq. (7). On the abscissa the actual hydrogen ion concentration,  $[\text{H}^+]$ , was plotted

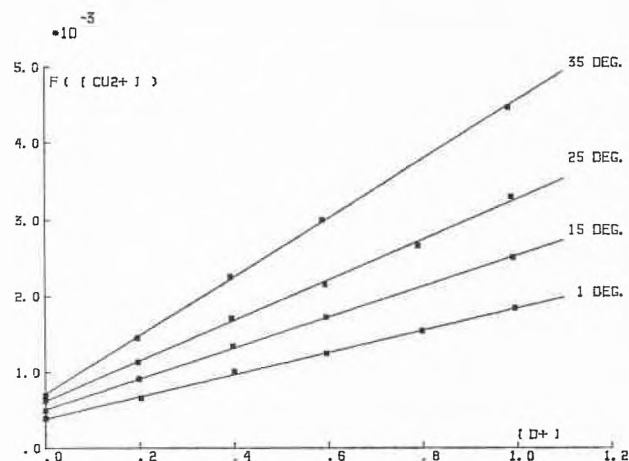


Fig. 2. Solubility of  $\text{Cu}_3(\text{IO}_3)_6 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$  in  $\text{DClO}_4\text{-D}_2\text{O}$  ( $I = 1.0 \text{ m [LiClO}_4]$ ). On the ordinate  $F([\text{Cu}^{2+}]) = 2[\text{Cu}^{2+}]^{3/2}$  was plotted according to eq. (7). On the abscissa the actual deuterium ion concentration,  $[\text{D}^+]$ , was plotted

<sup>10</sup> M. RÖTHLISBERGER, Lizentiatsarbeit, Bern 1972.

<sup>11</sup> F. GERBER, Lizentiatsarbeit, Bern 1972.

<sup>12</sup> H. S. HARNED, and B. B. OWEN, *The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions*, 3rd ed., Reinhold Publishing Corp., 1958, p. 598.

tration would be consistent with  $k(D_2O)/k(H_2O) = 9.8$ , however, none of the rate laws containing  $[H^+]^3$  have been firmly established so far<sup>4</sup>.

Similar to previous results<sup>7</sup>, the solubility of copper iodate has been found to be lower in  $D_2O$  than in  $H_2O$ . This can be attributed to an unfavorable enthalpy effect of reaction (B2) as compared to reaction (B1).

#### Acknowledgements

We thank Prof. Dr. P. W. SCHINDLER and PD Dr. P. BAERTSCHI (E. I. R.) for valuable discussions. We are also indebted to Mrs. M. RAMSEYER, Miss E. ROHRBACH, and Mr. M. RÖTHLISBERGER for carrying out parts of the experiments in the early steps of this work.

The financial support of the Swiss National Foundation is gratefully acknowledged (project Nr. 2.404.70).

## $\alpha$ -Rhodinol und $\alpha$ -Citronellol aus optisch aktivem *cis*-Pinan\*

Von R. RIENÄCKER

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim-Ruhr

Professor Rudolf Signer zum 70. Geburtstag gewidmet

#### Summary

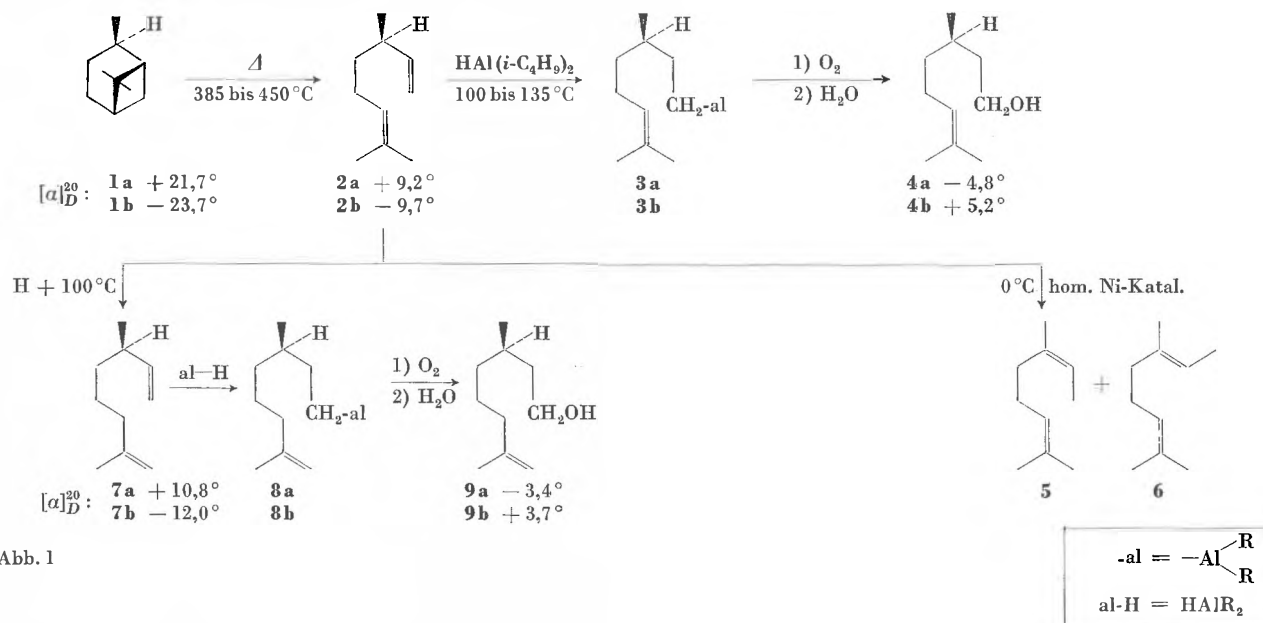
Acid catalyzed isomerisation of the 3,7-dimethyl-1,6-octadienes **2a** and **2b** affords the enantiomeric 2,6-dimethyl-1,7-octadienes **7a** and **7b** respectively in practically quantitative yield. Hydroalumination of the vinylgroup in **7a** and **7b** followed by oxygenation and hydrolysis gives rise to  $\alpha$ -rhodinol **9a** and (+)- $\alpha$ -citronellol **9b** of high optical purity.

$\beta$ -Rhodinol [(−)- $\beta$ -Citronellol] (**4a**) und (+)- $\beta$ -Citronellol (**4b**) hoher optischer Reinheit sind durch eine ergebige Synthese ausgehend von (+)-*cis*-Pinan (**1a**) bzw. seines Antipoden **1b** leicht zugänglich geworden<sup>1</sup>. Wir fanden nun, daß man von **1** über die bisher unbekanntenen 2,6-Dimethyl-1,7-octadiene **7a** und **7b** mit guten Ausbeuten auch zu den enantiomeren  $\alpha$ -Citronellolen **9a** ( $\alpha$ -Rhodinol) und **9b** gelangen kann.

Nach Y.-R. NAVES scheint im Rosenöl etwas  $\alpha$ -Rhodinol vorhanden zu sein<sup>2</sup>. (+)- $\alpha$ -Citronellol wurde auch durch längeres Erhitzen von (+)- $\beta$ -Citronellol mit Benzoylchlorid<sup>3</sup> sowie durch Reduktion des Dehydratisierungsproduktes von Hydroxycitronellal<sup>4</sup> erhalten.

Während man aus **2a** und **2b** katalytisch mit Hilfe von löslichen Nickelkatalysatoren<sup>5</sup> quantitativ ein 1:1-Gemisch der nichtchiralen 2,6-Dimethyl-2,6-octadiene **5** und **6** erhält<sup>6</sup>, führt die säurekatalysierte Isomerisierung bei 105°C selektiv und ohne Racemisierung zu einem Gleichgewicht zwischen **2** (88%) und **7** (12%).

Erhitzt man **2a** oder **2b** nach Zugabe von 0,5 Gew.-% *para*-Toluolsulfonsäure in einer Destillationsblase und nimmt nach etwa einer Stunde das leichter siedende Iso-



\* Eingegangen am 23. Dezember 1972.

<sup>1</sup> R. RIENÄCKER und C. OHLOFF, *Angew. Chem.* 73 (1961) 240.

<sup>2</sup> Y.-R. NAVES, *Perfum. Record* 48 (1957) 118.

<sup>3</sup> M. D. SUTHERLAND, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 2385, 74 (1952) 2688.

<sup>4</sup> H. E. ESCHINAZI, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 3072.

<sup>5</sup> G. WILKE und B. BOGDANOVIC, DOS 1924628, offengelegt am 26. November 1970.

<sup>6</sup> B. BOGDANOVIC, H. G. KARMANN und R. RIENÄCKER, unveröffentlicht.

merisat bei einem Druck von 40 Torr über eine wirksame Kolonne kontinuierlich ab, dann erhält man **7a** bzw. **7b** in nahezu quantitativer Ausbeute.

Die Hydroaluminierung von **7** führt nicht zu einem einheitlichen Produkt. Anders als bei **2**, aus dem durch Anlagerung von al-H ausschließlich **3** entsteht<sup>1</sup>, beobachten wir bei **7** eine Addition sowohl an die Vinyl- als auch an die Vinylidengruppe.

Bei Umsatz mit einem Äquivalent al-H erhalten wir daher neben **8** und **10** auch etwa 20% **11** durch zweifache Addition von al-H. Fast ausschließlich zu Monoadditionsprodukten gelangt man durch Umsetzung eines 10fachen Überschusses von **7** mit Aluminiumdiäthylhydrid bei 20°C. Das überschüssige Dien läßt sich anschließend leicht bei 40°C im Vakuum (0,1 Torr) vom Reaktionsprodukt abdestillieren. Aus einem analogen Versuch, bei dem jedoch das Reaktionsgemisch vor Abdestillieren des überschüssigen **7** 3 h auf 110°C erhitzt wurde, ergibt sich ein deutlicher Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Produktverteilung.

Aufgrund der gaschromatographisch ermittelten Zusammensetzung der durch Hydrolyse erhaltenen C<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoffe ergibt sich für die aluminiumorganischen Additionsprodukte folgende Verteilung:

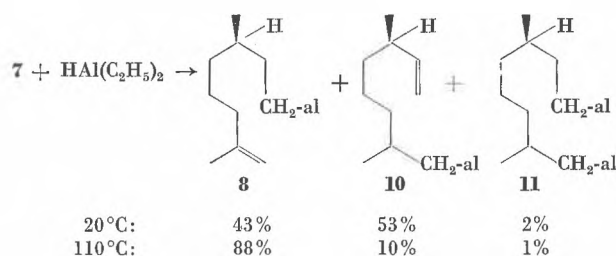


Abb. 2

Die Anlagerung von al-H erfolgt hier unter milden Bedingungen in kinetisch kontrollierter Reaktion wider Erwarten etwas bevorzugt an der verzweigten Doppelbindung von **7**. Beim Erwärmen auf 100°C kann sich dann über Abspaltung und Wiederanlagerung von al-H das thermodynamische Gleichgewicht zwischen **8** und **10** einstellen, in dem **8** deutlich überwiegt\*.

Zur Darstellung von  $\alpha$ -Rhodinol (**9a**) wird **7a** bei 100 bis 130°C mit Aluminiumdiisobutylhydrid umgesetzt, bis keine Entwicklung von Isobuten mehr beobachtet wird.

Durch nachfolgende Oxidation mit Luft in Hexan bei 0 bis 30°C und anschließende Hydrolyse erhält man **9a** in einer Ausbeute von 55%.

\* KARL ZIEGLER und Mitarbeiter<sup>7</sup> fanden für die Konkurrenzreaktion 1-Octen + 2-Äthyl-1-hexen + al-H die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{[\text{al-}n\text{-C}_8\text{H}_{17}] \cdot [\text{Isoocten}]}{[\text{al-iso-C}_8\text{H}_{17}] \cdot [n\text{-Octen}]} = 38.$$

Es ist daher wahrscheinlich, daß nach 3 h bei 110°C das Gleichgewicht noch nicht erreicht war.

<sup>7</sup> K. ZIEGLER, W.-R. KROLL, W. LARBIG und O.-W. STEUDEL, *Liebigs Ann. Chem.* 629 (1960) 53.

Außerdem erhält man über **10a** 4% 2,6-Dimethyl-7-octen-1-ol (**12a**), bei dem es sich wahrscheinlich um ein Gemisch der beiden möglichen Stereoisomeren handelt.

**9a** und **9b** lassen sich destillativ leicht von **12** abtrennen und sind nicht durch  $\beta$ -Citronellol verunreinigt.

## Experimenteller Teil

(Mitbearbeitet von R. SANDER)

*Allgemeines.* Bei allen metallorganischen Reaktionen mit Ausnahme der Oxidationen wurde Argon als Schutzgas verwendet.

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektralphotometer Modell 125 vermessen. Die gaschromatographischen Analysen wurden mit einem Perkin-Elmer-Gerät Modell F20 unter Verwendung von 50-m-Glaskapillarsäulen (PFC und DC 200) durchgeführt. Für die Bestimmung der Drehwerte wurde ein Polarimeter OLD-5 der Firma Carl Zeiß AG benutzt. Die Berechnung von  $[\alpha]_D^{20}$  erfolgte nach der Drudeschen Näherungsgleichung aus den für Hg-Linien gefundenen Werten. Alle Siedepunkte sind unkorrigiert.

## Ausgangsmaterialien

Aluminiumdiäthylhydrid und Aluminiumdiisobutylhydrid der Firma Schering AG, Werk Bergkamen, wurden vor Gebrauch im Vakuum destilliert. Die Darstellung der enantiomeren *cis*-Pinane (**1**) und 3,7-Dimethyl-1,6-octadiene (**2**) wurde bereits beschrieben<sup>1</sup>.

## 2,6-Dimethyl-1,7-octadien (**7**)

1000 g 3,7-Dimethyl-1,6-octadien (**2**) werden mit 5 g *para*-Toluolsulfonsäure versetzt und im Destillationskolben einer 2-m-Füllkörperkolonne bei 40 Torr auf 100°C (Badtemperatur) erhitzt.

Man betreibt die Kolonne zunächst 1 h unter Totalrückfluß und beginnt dann mit der Abnahme (A : R = 1 : 80). Als Destillat werden 950 g (95%) **7** erhalten. Reinheit laut GC-Analyse 99,8%.

Sdp.: 69° / 40 Torr;  $n_D^{20} = 1,4330$ ;  $d_4^{20} = 0,7458$

IR 910 und 993 cm<sup>-1</sup> (Vinylgruppe) 885 cm<sup>-1</sup> (Vinylidengruppe) 1640 cm<sup>-1</sup>

**7a**  $[\alpha]_D^{20} = +10,8^\circ$  aus **2a**  $[\alpha]_D^{20} = +9,2^\circ$

**7b**  $[\alpha]_D^{20} = -12,0^\circ$  aus **2b**  $[\alpha]_D^{20} = -9,7^\circ$

**7a** und **2a** ergeben bei der katalytischen Hydrierung (Raney-Nickel) (-)-2,6-Dimethyloctan  $[\alpha]_D^{20} = -8,6^\circ$ .

Erhitzt man reines **2** oder **7** in einer Ampulle unter Argon 12 h auf 105°C mit 0,5 Gew.-% *para*-Toluolsulfonsäure, erhält man in beiden Fällen ein Gemisch von **2** und **7** im Verhältnis von etwa 88 : 12.

## Addition von Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> an **7**

34 g **7a** werden mit 2,12 g Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> gemischt. Nach einer Reaktionszeit von 48 h bei 20°C destilliert man im Vakuum einer Ölpumpe bei 40°C 31 g **7** ab. Der Rückstand wird mit 30 ml Äther verdünnt und dann bei -20°C langsam mit verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrolysiert, bis kein Äthan mehr entweicht und sich zwei klare Phasen bilden. Die obere Phase wird neutral gewaschen, an einer Drehbandkolonne bis auf etwa 10 ml eingengt und dann gaschromatographisch untersucht.

Analog wird in einem zweiten Versuch verfahren, nur daß nach einer Reaktionszeit von 48 h bei 20°C weitere 3 h auf 110°C erhitzt wird.

*$\alpha$ -Rhodinol 9a und  $\alpha$ -Citronellol 9b*

138 g (1 Mol)  $7[\alpha]_D^{20} = +10,8^\circ$  und 53 ml (0,3 Mol) HAI ( $i\text{-C}_4\text{H}_9$ )<sub>2</sub> werden in einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Thermometer im Ölbad auf einer Heizplatte mit Magnetrührwerk erhitzt. Bei 115°C setzt eine lebhafte Entwicklung von Isobuten ein. Nach 0,5 h werden 30 ml absolutes Benzol als «Schleppmittel» zugegeben, und die Reaktionstemperatur wird langsam auf 130°C gesteigert. Nach insgesamt 1,5 h ist die Gasentwicklung beendet (31 g Isobuten = 92% der Theorie).

Nach Abkühlen auf 10°C werden 600 ml absolutes Hexan zugegeben. Dann wird unter lebhaftem Rühren über eine Sinterglasfritte getrocknete Luft eingeleitet. Dabei muß zunächst stark gekühlt werden.

Nach drei Stunden läßt man die Temperatur auf 40°C ansteigen und leitet weitere 8 h Luft ein. Anschließend hydrolysiert man mit Methanol/H<sub>2</sub>O und unterwirft das Reaktionsgemisch einer Wasserdampfdestillation. Die wäßrige Phase wird zweimal mit Hexan ausgeschüttelt und dann das Hexan von der organischen Phase abdestilliert. Es werden 130 g zurückbehalten, die laut gaschromatischer Analyse 38% C<sub>11</sub>-Kohlenwasserstoffe, 58% **9** und 4% **12** enthalten.

Destillation an einer Drehbandkolonne ergibt reines **9a**. Analog verfährt man zur Darstellung von **9b** aus

$$7b [\alpha]_D^{20} = -12,0^\circ$$

$$9: \text{Sdp.}: 114^\circ/20 \text{ Torr}; n_D^{20} = 1,4461; d_4^{20} = 0,8546$$

$$\text{IR: } 885 \text{ und } 1648 \text{ cm}^{-1} \text{ (Vinylidengruppe) } 1055 \text{ und } 3320 \text{ cm}^{-1} \text{ (prim. -OH)}$$

$$9a [\alpha]_D^{20} = -3,4^\circ; 9b [\alpha]_D^{20} = +3,7^\circ$$

## Vergleich der Dissoziationskonstanten von 2-Amino-thiazol- und 2-Amino-oxazol-Derivaten\*

Von U. STAUSS, H. P. HÄRTER und O. SCHINDLER

Forschungsinstitut Wander AG, 3001 Bern

*Professor Rudolf Signer zum 70. Geburtstag gewidmet*

### Summary

A description is given for the synthesis by standard methods of 2-Amino-4-phenyl- and 2-Amino-5-phenyl-thiazoles having different *para*-substituents together with the 2-Amino-4-phenyl-oxazole analogues. The  $pK_a$ -values were determined for the compounds in alcohol-water-(1:1) at 25°. Of the three classes, the oxazole-derivatives are the least basic and the 5-substituted thiazoles are the most basic. The  $pK_a$ -values for all members of the three classes are linearly correlated with the  $\sigma_{para}$ -values of the substituents in the phenyl-ring.

Zur quantitativen Erfassung der Unterschiede zwischen Azolen mit verschiedenen Heteroatomen liegen einige Berechnungen von Bindungsordnungen und Elektronendichten in solchen Fünfring-Heterozyklen vor (z.B. [1]). Im folgenden wird über den Einfluß des Heteroatoms (O bzw. S) auf die Basenstärke in Thiazol- und Oxazol-Derivaten sowie die Änderung des  $pK_a$ -Wertes, die der Stellungswechsel eines Substituenten in 2-Amino-thiazolen bewirkt, berichtet. Um vergleichbare Werte in der Thiazol- und Oxazol-Reihe zu erreichen, boten sich vom präparativen Gesichtspunkt aus die 2-Amino-Derivate an, für die in beiden Gruppen brauchbare Synthesewege bekannt sind. Als Substituenten wurden *p*-substituierte Phenylreste gewählt; mit den Hammett- $\sigma$ -Konstanten standen somit Kennzahlen des elektronischen Effektes zur Verfügung.

Die nicht in der Literatur beschriebenen Vertreter der 2-Amino-4-phenyl-thiazol-Derivate (II, III, IV, Tabelle 1) wurden durch Kondensation von Thioharnstoff mit den entsprechend im Phenylkern substituierten

Phenacylbromiden hergestellt [2]. Zur Bereitung der 5-Phenyl-substituierten Vertreter XII bis XVII (Tabelle 1) diente die von HURD und WEHRMEISTER [3] beschriebene Methode. Es hat sich dabei als vorteilhaft erwiesen, die als Ausgangsmaterialien benötigten Diäthylacetale der Phenylacetaldehyde aus den Benzylchloriden durch Grignard-Reaktion mit Orthoameisensäureäthylester herzustellen. Durch Chlorierung dieser Acetale mit Sulfurylchlorid und Reaktion mit Thioharnstoff im Eintopfverfahren wurden die in Stellung 5 phenylsubstituierten 2-Aminothiazole erhalten<sup>1</sup>.

Für die Synthese der Oxazol-Derivate XVIII bis XXV (Tabelle 1) hat sich die von R. GOMPPER und O. CHRISTMANN [4] angegebene Methode durch Reaktion von Harnstoff mit einem Phenacylbromid in Dimethylformamid bei 105° als brauchbar erwiesen. In den rohen Reaktionsprodukten ließ sich regelmäßig eine im Dünnschichtchromatogramm<sup>2</sup> rascher als das betreffende 2-Amino-oxazol-Derivat laufende Komponente nachweisen. Aus den Ansätzen zur Bereitung von XIX und XXIII wurde diese Begleitsubstanz durch Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rein isoliert und mit den 2-Dimethyl-amino-Derivaten von XIX bzw. XXIII<sup>3</sup> identifiziert.

Die Dissoziationskonstanten wurden UV-spektrometrisch in 50 prozentigem Alkohol bei 20° ( $\mu = 0,05$ , Puf-

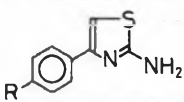
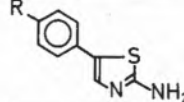
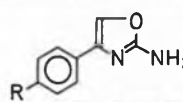
<sup>1</sup> XII und XIII wurden durch Oxydation mit Perphthalsäure bzw. Natriumperodat aus XVI gewonnen.

<sup>2</sup> System: Heptan-Chloroform-Alkohol-(1:1:1) auf Silicagel-Platten.

<sup>3</sup> Das N,N-Dimethyl-Derivat von XXIII ist von GOMPPER und CHRISTMANN [4] auf eindeutigen Wege synthetisiert worden.

\* Eingegangen am 26. Dezember 1972.

Tabelle 1. Smp. und  $pK_a$ -Werte von 2-Amino-thiazol- und 2-Aminooxazol-Derivaten

R															
	$\sigma_{para}$	Lit.	Smp.	$\lambda$ (nm)	$pK_a$	Lit.	Smp.	$\lambda$ (nm)	$pK_a$	Lit.	Smp.	$\lambda$ (nm)	$pK_a$		
-NO <sub>2</sub>	0,778	I [5]	291° (Zers.)	330 370	3,00 ± 0,05 3,00 ± 0,07					XVIII	249-253°	295 310	2,37 ± 0,07 2,33 ± 0,06		
-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0,72	II	247-255°	275	3,12 ± 0,06	XII	260-262°	335 304	3,53 ± 0,07 3,52 ± 0,05	XIX	239-242°	258 275	2,52 ± 0,07 2,57 ± 0,03		
-SO CH <sub>3</sub>	0,49	III	231-234°	275 285	3,39 ± 0,02 3,38 ± 0,05	XIII	242-245°	300 325	3,86 ± 0,03 3,83 ± 0,01						
-CF <sub>3</sub>	0,54	IV	187-188°	272	3,36 ± 0,05										
-Br	0,232	V [6]	185-187°	239 272	3,71 ± 0,04 3,67 ± 0,04					XX	185-186°	251 263	3,13 ± 0,05 3,14 ± 0,05		
-Cl	0,227	VI [7]	166-168°	237 270	3,71 ± 0,03 3,66 ± 0,05	XIV	200-201°	320 315	4,08 ± 0,04 4,07 ± 0,04	XXI	170-172°	250 261	3,10 ± 0,02 3,13 ± 0,05		
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-0,01	VII [8]	210-212°	282 293	3,97 ± 0,05 3,98 ± 0,05					XXII	234-236°	247 283	3,42 ± 0,08 3,39 ± 0,06		
-H	0	VIII [9]	143-145°	266 229	4,05 ± 0,04 4,10 ± 0,03	XV [3]	204-205°	310 315	4,40 ± 0,07 4,40 ± 0,05	XXIII [4]	139-142°	246 253	3,49 ± 0,05 3,51 ± 0,04		
-SCH <sub>3</sub>	0,00	IX [8]	173-180°	297	4,01 ± 0,07	XVI	242-243°	340 325	4,41 ± 0,03 4,41 ± 0,07						
-CH <sub>3</sub>	-0,17	X [7]	115-120°	234 269	4,29 ± 0,03 4,24 ± 0,06	XVII	205-208°	315 320	4,56 ± 0,04 4,58 ± 0,05	XXIV	159-166/ 169°	246 255	3,67 ± 0,03 3,71 ± 0,03		
-OCH <sub>3</sub>	-0,268	XI [7]	197-200°	243 273	4,29 ± 0,03 4,28 ± 0,04					XXV	189-191°	262 266	3,72 ± 0,02 3,67 ± 0,05		

ferkonzentration 0,025 M) ermittelt. Wenn die Bestimmung an zwei verschiedenen Wellenlängen ausgeführt wurde, so sind die betreffenden Werte in der Tabelle vermerkt. Für einen Versuch zur Diskussion der gefundenen Werte sind zwei Befunde von Bedeutung: die untersuchten Aminoazole haben eine sehr geringe Tendenz, in die Iminoform zu tautomerisieren [10-13], und die Salz- bildung erfolgt bevorzugt durch Protonierung am Ring- N-Atom [14]. Für die hier untersuchten Azole wurde dies im UV-Spektrum sichergestellt (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2. Absorptionsmaxima im UV-Spektrum von VIII, XV und XXIII im Vergleich zu *p*-Chloranilin als freie Base und in protonierter Form

	Alkohol	0,01-N HCl / Alkohol
XV	306 nm (17'125) 223 nm (5800)	290 nm (16'625) 217 nm (6875)
VIII	282 nm (7350) 255 nm (7150) 229 nm (21'800)	268 nm (15'100) 215 nm (15'300)
XXIII	268 nm (7150)	253 nm (10'700)
<i>p</i> -Chloranilin	298 nm (7800) 244 nm (2400)	274 nm (196) 244 nm (950) 216 nm (9700)

Die Dissoziationskonstanten der drei Gruppen von Aminoazolen sind vom Substituenten im Phenylkern abhängig, und die  $pK_a$ -Werte stehen in linearer Beziehung zu den  $\sigma_{para}$ -Konstanten von HAMMETT [15], vgl. Abb. 1.

Die Ausgleichsgeraden für die drei Gruppen entsprechen den folgenden Gleichungen mit den angegebenen Korrelationskoeffizienten:

$$\begin{aligned} \text{I bis XI:} & \quad pK_a = 3,9996 - 1,2445 \cdot \sigma_{para}; \quad r = 0,9960 \\ \text{XII bis XVII:} & \quad pK_a = 4,3769 - 1,1177 \cdot \sigma_{para}; \quad r = 0,9925 \\ \text{XVIII bis XXV:} & \quad pK_a = 3,4284 - 1,2876 \cdot \sigma_{para}; \quad r = 0,9893 \end{aligned}$$

Als Ergänzung wurde unter den gleichen experimentellen Bedingungen die Beziehung für *para*-substituierte Aniline ermittelt. Die Regressionsgerade ist wie folgt definiert:

$$pK_a = 4,17884 - 3,17997 \cdot \sigma_{para}; \quad r = 0,9920^4.$$

Der geringe Unterschied der  $\rho$ -Werte für die beiden stellungsisomeren Amino-thiazole ( $\rho_{4\text{-subst.}}/\rho_{5\text{-subst.}} = 0,9$ ) ist bemerkenswert. In den Derivaten XII bis XVII (Phenylsubstituent in Stellung 5) ist der das Dissoziationsgleichgewicht beeinflussende Substituent durch zwei C-Atome, die Teil einer Ringdoppelbindung sind,

<sup>4</sup> Als  $\rho$ -Wert für dieses Gleichgewicht bei 25° in Alkohol gibt JAFFÉ [16] den Wert 3,535 an.

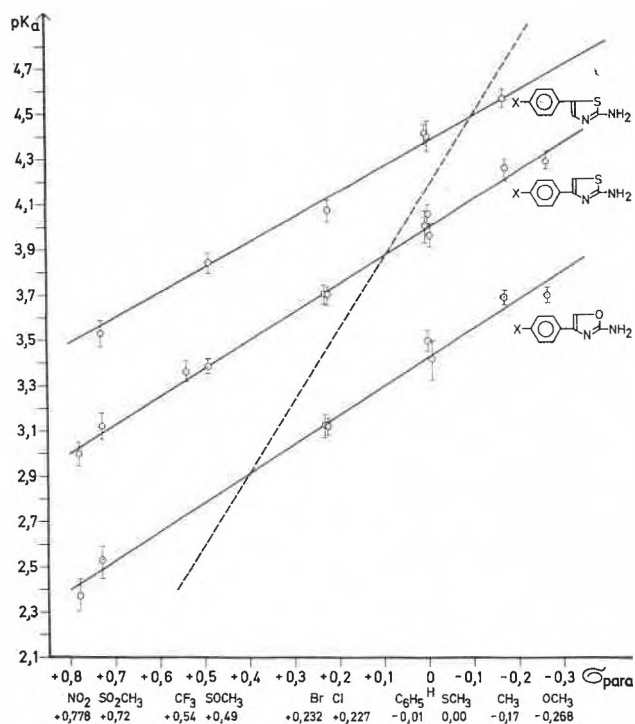


Abb. 1. Beziehung zwischen  $\sigma_{para}$ -Konstanten (Abszisse) und  $pK_a$  Werten (Ordinate); ---- Beziehung für *p*-substituierte Aniline

vom N-Atom entfernt, während bei den entsprechenden 4-substituierten Derivaten der Abstand sich auf ein C-Atom beschränkt. Aus einem solchen Unterschied der Abstände wäre ein Verhältnis der  $\rho$ -Werte von 0,3 bis 0,5 zu erwarten [16]. Wir vermögen keine Begründung für die größere Basizität der 5-phenylsubstituierten Thiazole gegenüber den entsprechenden Derivaten mit dem Phenylkern in Stellung 4 zu geben<sup>5</sup>.

Zum Befund der um etwa 0,6  $pK_a$ -Einheiten geringeren Basizität der Oxazol-Derivate gegenüber den analog substituierten Thiazolderivaten sind in der Literatur einige analoge Beispiele beschrieben [12, 18]. Der Unterschied läßt sich zwanglos mit der größeren Elektronegativität des Sauerstoffes gegenüber dem Schwefel erklären.

Die Bestimmung der  $pK_a$ -Werte verdanken wir dem physikalisch-chemischen Laboratorium (Leitung: Dr. W. MICHAELIS).

#### Experimenteller Teil

Die Smp. wurden auf dem Kofler-Block bestimmt und sind unkorrigiert. Die UV-Spektren wurden auf einem Zeiß-Gerät PMQ-2 (Absorptionsmaxima) und einem Perkin-Elmer-Gerät 137-UV (Gesamtspektren) ausgemessen.

**2-Amino-4-phenyl-thiazol-Derivate:** Die Herstellung dieser Substanzen aus substituierten Phenacylbromiden und Thioharnstoff erfolgte nach üblicher Methode [2].

<sup>5</sup> Das Fehlen eines Substituenten an den C-Atomen 4 und 5, 2-Aminothiazol, hat ein Ansteigen des  $pK_a$ -Wertes auf 5,39 zur Folge [17].

Die in der Literatur nicht beschriebenen Vertreter II, III und IV (Tabelle 1) gaben die folgenden Analysenwerte:

		% C	% H	% N	% S
II	$C_{10}H_{10}N_2O_2S_2$	Ber. 47,2	4,0	11,0	25,2
	(254,3)	Gef. 47,2	4,2	11,0	25,5
III	$C_{10}H_{10}N_2OS_2$	Ber. 50,4	4,2	11,8	26,9
	(238,3)	Gef. 50,1	4,2	11,7	27,0
IV	$C_{10}H_7F_3N_2S$	Ber. 49,2	2,9	11,5	13,1
	(244,2)	Gef. 49,4	3,0	11,7	13,8

**2-Amino-5-(4-methylthio-phenyl)-thiazol (XVI):** In einem mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter ausgerüsteten Dreihalskolben wurden 2,7 g Magnesium mit 40 ml abs. Äther überschichtet. Nach Aktivierung mit einem Kristall Jod wurde zum Sieden erwärmt und unter Rühren langsam 17,3 g *p*-Methylthio-benzylchlorid zugetropft. Nach beendetem Eintragen wurde während 1 Std. weiter gekocht. Nach dem Abkühlen ließ man langsam 15 g Orthoameisensäureäthylester zufließen und kochte unter Rühren während 17 Std. Der Ansatz wurde auf Eis gegossen und mit 2 N HCl (3 mal), 10-prozentiger  $KHCO_3$ -Lösung (2mal), Wasser und Sole gewaschen, über  $Na_2SO_4$  getrocknet und eingedampft. Der Rückstand, 18,5 g gelbes Öl, wurde im Claisen-Kolben bei 13 Torr destilliert. Nach einem zwischen 77 und 148° übergehenden Vorlauf ging die Hauptmenge, 7,8 g, zwischen 150 bis 158° über; zur Analyse wurde im Claisen-Kolben redestilliert; Kp. 156 bis 160°/13 Torr (4-Methylthio-phenylacetaldehyd-diäthylacetal).

$C_{13}H_{20}O_2S$  Ber. C 65,0 H 8,4 O 13,3 S 13,3;  $OC_2H_5$  37,5% (240,34) Gef. C 64,9 H 8,3 O 13,0 S 14,3;  $OC_2H_5$  34,6%

Zu einer im Eisbad gerührten Suspension von 3,8 g fein pulverisiertem Thioharnstoff und 6,0 g des oben beschriebenen Acetals wurden innerhalb von 45 Min. 3,7 g Sulfurylchlorid zugetropft. Anschließend wurde 16 Std. bei 100° gehalten. Zur Reaktionsmischung wurden 40 ml Wasser zugesetzt und 15 Min. auf 100° erhitzt. Die trübe Suspension wurde durch ein Hyflo-Filter filtriert und das Filtrat 2mal mit Äther ausgeschüttelt (Ätherlösungen verworfen). Nach dem Alkalisieren mit Ammoniak der wässrigen Lösung extrahierte man erschöpfend mit Äther. Die zweimal mit Wasser und Sole gewaschenen Ätherauszüge lieferten 1,4 g Basen als Rückstand, die an 38 g basischen  $Al_2O_3$  chromatographiert wurden. Aus den mit Benzol-Äther (2:8) abgelösten Fraktionen wurden aus Aceton-Äther 280 mg farblose Blättchen, Smp. 242 bis 245°, erhalten.

$C_{10}H_{10}N_2S$  Ber. C 54,0 H 4,5 N 12,6 S 28,9% (222,30) Gef. C 53,7 H 4,6 N 12,5 S 29,0%

**2-Amino-5-(4-methylsulfonyl-phenyl)-thiazol (XII):** Eine auf -5° abgekühlte Lösung von 100 mg XVI in 85 ml Chloroform wurde mit 3,0 ml einer 5,6-prozentigen Perphthalsäurelösung in Chloroform (entsprechend 2 relative Mole) versetzt und 24 Std. bei -5° gehalten. Die Lösung schüttelte man 4mal mit je 20 ml 2 N  $Na_2CO_3$  und 2 mal mit Wasser aus, trocknete über  $Na_2SO_4$  und dampfte ein. Der Rückstand, 104 mg, lieferte aus Methanol 93 mg gelbe Blättchen, Smp. 257 bis 261°; aus Methanol umkristallisiert Smp. 260 bis 267°.

$C_{10}H_{10}N_2O_2S_2$  Ber. C 47,2 H 4,0 N 11,0 S 25,2% (254,32) Gef. C 47,2 H 4,0 N 11,0 S 25,1%

**2-Amino-5-(4-methylsulfinyl-phenyl)-thiazol (XIII):** Eine Lösung von 190 mg XVI in 35 ml Alkohol und 0,30 ml Eisessig versetzte man mit 190 mg Natrium-*meta*-perjodat (entsprechend 1,05 relativem Mol) gelöst in 2 ml Wasser. Nach 20 Std. Stehen bei 20° wurde im Vakuum eingedampft und der Rück-

stand nach üblicher Methode in basische und neutrale Anteile zerlegt. Die Basen, 116 mg, lieferten aus Methanol 70 mg farblose Klötze, Smp. 242 bis 245°.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>2</sub> Ber. C 50,4 H 4,2 N 11,8 S 26,9%  
(238,3) Gef. C 50,5 H 4,3 N 11,9 S 26,8%

Die Vertreter XIV und XVII wurden nach dem für XVI beschriebenen Verfahren hergestellt. Analysenresultate:

		% C	% H	% N	% S
<b>XIV</b>					
C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ClN <sub>2</sub> S	Ber.	51,3	3,4	13,3	15,2
(210,7)	Gef.	51,8	3,3	13,3	15,2
<b>XVII</b>					
C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> S	Ber.	63,1	5,3	14,7	16,9
(190,3)	Gef.	63,0	5,1	14,6	16,7

2-Amino-4-(4-methylsulfonyl-phenyl)-oxazol (XIX): 45,4 g p-Methylsulfonylphenacylbromid und 50 g Harnstoff gelöst in 150 ml Dimethylformamid wurden während 63 Std. auf 105° erhitzt. Die Lösung wurde im Vakuum eingedampft, in 500 ml Chloroform-Äther (1:4) aufgenommen und ausgeschüttelt, mit je 70 ml 2 N HCl (4 mal), Wasser (1 mal) und 2 N HCl (1 mal). Die wässrigen Lösungen passierten einen zweiten Scheidetrichter, wo sie mit 400 ml Chloroform-Äther (1:4) nachextrahiert wurden; Rückstand der Chloroform-Äther-Lösungen: 140 mg (verworfen). Aus den vereinigten wässrigen Lösungen wurden nach üblicher Methode die Basen gewonnen: 4,9 g. Aus Aceton 0,37 g, Smp. 225 bis 235°; aus Methanol umkristallisiert unregelmäßig geformte Plättchen, Smp. 239 bis 242°.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S Ber. C 50,4 H 4,2 N 11,8 S 13,5%  
(238,3) Gef. C 50,3 H 4,3 N 11,7 S 13,6%

Die Mutterlaugen, 4,5 g, wurden an 150 g basischem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert. Dabei wurden aus den mit Benzol-Chloroform (1:1) abgelösten Fraktionen noch 0,27 g XIX, Smp. 233 bis 242°, gewonnen. Die Fraktionen, die unmittelbar vor XIX abgelöst wurden, lieferten aus Aceton-Hexan gelbe Platten, Smp. 119 bis 121°; aus Aceton-Hexan umkristallisiert Smp. 123 bis 125°; 2-Dimethylamino-4-(4-methylsulfonyl-phenyl)-oxazol.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S Ber. C 54,1 H 5,3 N 10,5 S 12,0%  
(266,3) Gef. C 54,0 H 5,4 N 10,6 S 12,0%

Die übrigen Oxazol-Derivate wurden nach analogem Verfahren bereitet. Die Analysen der nicht in der Literatur beschriebenen Vertreter sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

		% C	% H	% N	
<b>XVIII</b>					
C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	Ber.	52,7	3,4	20,7	
(205,2)	Gef.	53,2	3,6	20,7	
<b>XX</b>					
C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> BrN <sub>2</sub> O	Ber.	45,2	3,0	11,7	Br 33,4
(239,1)	Gef.	45,1	3,0	11,1	Br 32,8
<b>XXI</b>					
C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ClN <sub>2</sub> O	Ber.	55,5	3,6	14,4	Cl 18,2
(194,6)	Gef.	55,6	3,9	14,3	Cl 18,0
<b>XXII</b>					
C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	Ber.	76,3	5,1	11,9	
(236,3)	Gef.	76,3	5,2	11,8	
<b>XXIV</b>					
C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	Ber.	69,0	5,8	16,1	
(174,3)	Gef.	69,1	5,9	16,2	
<b>XXV</b>					
C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ber.	63,2	5,3	14,7	O 16,8
(190,2)	Gef.	63,3	5,4	14,7	O 17,3

### Literaturverzeichnis

- [1] E. J. VINCENT, R. PHAN-TAN-LUU, J. METZGER und J. M. SURZUR, *Bull. Soc. Chim. France* 1966, 3524; B. ZURAWSKI, *Bull. Acad. Pol. Sci.* 14 (1966) 481; R. PHAN-TAN-LUU, L. BOUSCASSE, E. J. VINCENT und J. METZGER, *Bull. Soc. Chim. France* 1967, 3283; M. GELUS, P. M. VAY und G. BERTHIER, *Theoret. Chim. Acta* 9 (1967) 182; W. ADAM und A. GRIMISON, *ibid.* 7 (1967) 342.
- [2] R. H. WILEY, D. C. ENGLAND und L. C. BEHR, *Org. Reactions VI* (1951) 367, J. Wiley & Sons, New York.
- [3] CH. D. HURD und H. L. WEHRMEISTER, *J. Amer. Chem. Soc.* 71 (1949) 4007.
- [4] R. GOMPPER und O. CHRISTMANN, *Chem. Ber.* 92 (1954) 1944.
- [5] K. D. KULKARNI, S. S. SABNIS und B. S. KULKARNI, *J. Sci. & Ind. Res. (India)* 19C (1960) 6; *Chem. Abstr.* 54 (1960) 22576c.
- [6] G. N. MAHAPATRA, *J. Indian Chem. Soc.* 33 (1956) 527; G. VERNIN und J. METZGER, *Bull. Soc. Chim. France* 1963, 2498.
- [7] G. VERNIN und J. METZGER, *Bull. Soc. Chim. France* 1963, 2498.
- [8] L. C. KING und R. J. HLAVACEK, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 3722.
- [9] M. T. BOGERT und M. CHERTCOFF, *J. Amer. Chem. Soc.* 46 (1924) 2864.
- [10] S. J. ANGYAL und C. L. ANGYAL, *J. Chem. Soc.* 1952, 1461.
- [11] R. GOMPPER und F. EFFENBERGER, *Chem. Ber.* 92 (1959) 1928.
- [12] H. NAJER, J. ARMAND, J. MENIN und N. VORONINE, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 260 (1965) 4343; H. NAJER, R. GIUDICELLI und J. MENIN, *Bull. Soc. Chim. France* 1967, 2040.
- [13] W. LOOP, H. J. MAY und H. BAGANZ, *Chem. Ber.* 102 (1969) 230.
- [14] J. M. SPRAGUE und A. H. LAND, in R. C. ELDERFIELD, *Heterocyclic Compounds*, Band 5, S. 591, New York 1957.
- [15] Werte von D. H. MCDANIEL und H. C. BROWN, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 420.
- [16] H. H. JAFFÉ, *Chem. Rev.* 53 (1953) 191.
- [17] A. ALBERT, R. GOLDACRE und J. PHILLIPS, *J. Chem. Soc.* 1948, 2240.
- [18] V. A. BREN, V. I. MINKIN, A. D. GARNOVSKII, E. V. BOTKINA und B. S. TENAISECHUK, *Reakts. Sposobnost Org. Soedin* 1968, 651; *Chem. Abstr.* 70 (1969) 77 168 p.

Die Trennung von Carotinoidgemischen durch Gegenstromextraktion (II)\*<sup>1</sup>

Von H. PFANDER, F. HALLER und K. BERNHARD

Institut für Organische Chemie, Länggäßstraße 7, 3007 Bern

und H. THOMMEN

F. Hoffmann-La Roche &amp; Co. AG, Basel

Professor Rudolf Signer zum 70. Geburtstag gewidmet

## Summary

Countercurrent distribution has been used for the separation of  $\beta$ -carotene and its epoxides without rearrangement reactions. The separation of an extract from *Carica papaya* shows that this method is suitable for the detection of carotenoids which occur in very low concentrations.

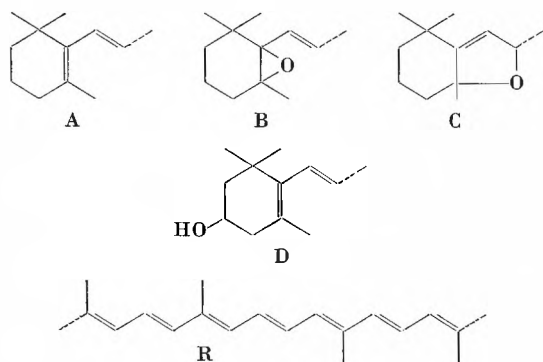
Wie unsere früheren Untersuchungen<sup>1</sup> zeigten, können mit Hilfe der von SIGNER<sup>2,3</sup> entwickelten Verteilungsapparatur, welche nach dem Prinzip der dauernden Bewegung zweier flüssiger Phasen ohne Zerteilung ineinander arbeitet, Gemische von Kohlenwasserstoff-, Monoketo-, Diketo-, Monohydroxi- und Dihydroxicarotinoiden schonend getrennt werden.

Im Hinblick auf eine präparative Trennung der Carotinoide aus pflanzlichem Material und aus Reaktionsgemischen sind einerseits weitere Modellversuche, andererseits Trennversuche an Pflanzenextrakten durchgeführt worden.

## a) Trennung von Carotinoid-Epoxiden

Carotinoid-Epoxide stellen eine wichtige Pigmentklasse dar.

Die 5,6-Epoxide (Abb. 1) lagern sich unter Einwirkung von Säurespuren, bei Belichtung oder bei der chro-



- A-R-A:  $\beta$ -Carotin (I),  $\beta$ , $\beta$ -Carotin  
 A-R-B:  $\beta$ -Carotinmonoepoxid (II), 5,6-Epoxi-5,6-dihydro- $\beta$ , $\beta$ -carotin  
 A-R-C: Mutatochrom (III), 5,8-Epoxi-5,8-dihydro- $\beta$ , $\beta$ -carotin  
 B-R-B:  $\beta$ -Carotindiepoxid (IV), 5,6,5',6'-Diepoxi-5,6,5',6'-tetrahydro- $\beta$ , $\beta$ -carotin  
 B-R-C: Luteochrom (V), 5,6,5',8'-Diepoxi-5,6,5',8'-tetrahydro- $\beta$ , $\beta$ -carotin  
 C-R-C: Aurochrom (VI), 5,8,5',8'-Diepoxi-5,8,5',8'-tetrahydro- $\beta$ , $\beta$ -carotin  
 A-R-D: Kryptoxanthin (VII),  $\beta$ , $\beta$ -Carotin-3-ol  
 D-R-D: Zeaxanthin (VIII),  $\beta$ , $\beta$ -Carotin-3,3'-diol

Abb. 1

matographischen Trennung sehr leicht in die entsprechenden 5,8-Epoxide um, weshalb ihre Isolierung oft sehr schwierig ist.

Aus diesen Gründen führten wir als Modellversuche die Trennung der 5,6- und 5,8-Epoxide von  $\beta$ -Carotin durch. Die Epoxide wurden nach KARRER<sup>4</sup> dargestellt.

In einem ersten Versuch wurde die Verteilungsapparatur mit einem Gemisch von  $\beta$ -Carotin (I),  $\beta$ -Carotinmonoepoxid (II) und  $\beta$ -Carotindiepoxid (IV) beschickt (Abb. 2).

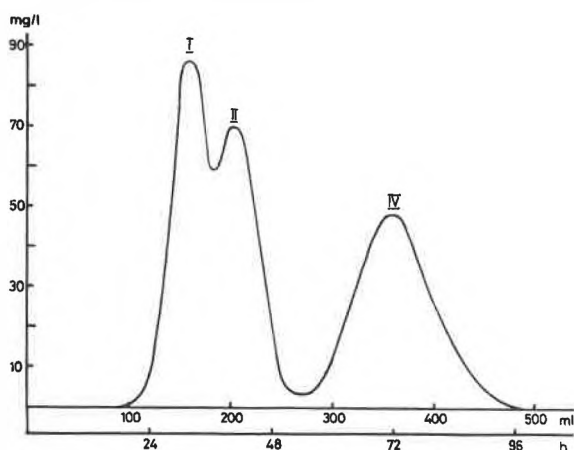


Abb. 2. Ruhende Phase: 98% wässriges Methanol; bewegte Phase: Petroläther, Strömungsgeschwindigkeit: 5 ml/h. Komponenten: 4,4 mg  $\beta$ -Carotin, 4,4 mg  $\beta$ -Carotinmonoepoxid, 4,3 mg  $\beta$ -Carotindiepoxid. Verteilung der Komponenten:

	I:	II:	IV:
Epiphase	100	90	85
Hypophase	0	10	15

Die Verteilungskoeffizienten von I und II liegen so eng beieinander, daß eine vollständige Trennung unter den vorliegenden Bedingungen nicht möglich ist. Allerdings liegen bei den entsprechenden Konzentrationsmaxima die Komponenten rein vor, und nur 50 ml des Eluats sind ein Gemisch derselben. Das Diepoxid IV konnte vollständig abgetrennt werden. 5,8-Epoxide, welche durch Umlagerung aus den entsprechenden 5,6-Epoxiden entstanden sind, konnten nicht festgestellt werden.

\* Eingegangen am 27. Dezember 1972.

<sup>1</sup> (I) siehe: E. C. GROB, H. PFANDER, U. LEUENBERGER und R. SIGNER, *Chimia* 25 (1971) 332.<sup>2</sup> R. SIGNER und H. ARM, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 46.<sup>3</sup> R. SIGNER und H. ARM, *Chemiker-Ztg.* 95 (1971) 519.<sup>4</sup> P. KARRER und E. JUCKER, *Helv. Chim. Acta* 28 (1945) 427.

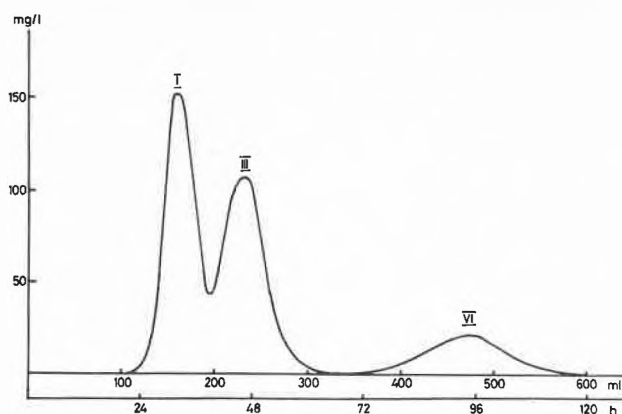


Abb. 3. Ruhende Phase: 98% wässriges Methanol; bewegte Phase: Petroläther, Strömungsgeschwindigkeit: 5 ml/h. Komponenten: 5,0 mg  $\beta$ -Carotin, 5,0 mg Mutatochrom, 2,5 mg Aurochrom. Verteilung der Komponenten:

	I:	III:	VI:
Epiphase	100	88	76
Hypophase	0	12	24

In einem zweiten Versuch trennten wir ein Gemisch von  $\beta$ -Carotin (I), Mutatochrom (III) und Aurochrom (VI): Abb. 3.

Die Trennung von I und III kann als befriedigend bezeichnet werden, da nur innerhalb von 15 ml Eluat ein Gemisch dieser Komponenten auftritt. VI ist vollständig abgetrennt.

Unter den gewählten Bedingungen war eine vollständige Abtrennung sämtlicher 5,6-, 5,8-Epoxide und  $\beta$ -Carotin nicht möglich, jedoch ist eine weitgehende Anreicherung erreichbar.

#### b) Trennung eines Pflanzenextrakts

Ein verseifter Extrakt aus *Carica papaya* wurde in Epiphase gelöst und auf die Verteilungsapparatur gegeben (Abb. 4).

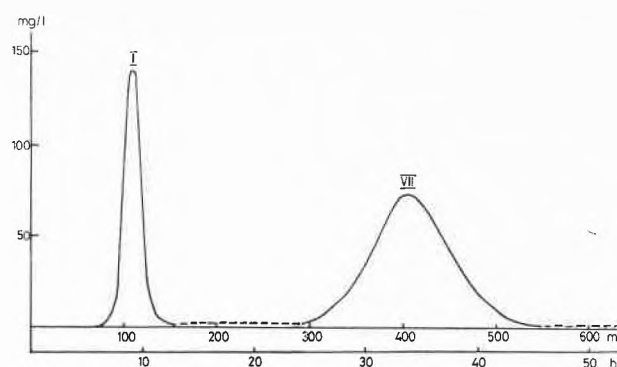


Abb. 4. Ruhende Phase: 95% wässriges Methanol; bewegte Phase: Petroläther, Strömungsgeschwindigkeit: 12 ml/h. Gemisch: verseifter Extrakt aus *Carica papaya*

Nachdem die Hauptkomponenten  $\beta$ -Carotin (I), Kryptoxanthin (VII) und Zeaxanthin (VIII) – letztere nach Ausspülen mit Methanol – abgetrennt waren, konnten in den Zwischenfraktionen (Abb. 4, gestrichelte Linie) durch Dünnschichtchromatographie 10 Nebenkomponenten isoliert werden. Die Isolierung dieser Nebenkomponenten durch chromatographische Methoden ohne vorhergehende Abtrennung der Hauptkomponenten bereitet meist große Schwierigkeiten, da diese Hauptpigmente die Nebenkomponenten oft überdecken.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Modellversuche zeigten, daß während der Trennung an den Epoxiden keine Umlagerungen auftreten. Im weiteren wurde ersichtlich, daß für eine Identifikation aller Carotinoidkomponenten eines Pflanzenextrakts eine selektive Abtrennung der Hauptpigmente von Nutzen ist.

Weitere Versuche zur Trennung von hydroxylierten Carotinoidepoxiden, von Carotinoiden mit gleichen funktionellen Gruppen sowie von anderen Pflanzenextrakten sind im Gange.

## Zur Chemie phylogenetischer und ontogenetischer Adaptations- und Lernprozesse (informationstheoretisch-quasimolekulares Modell)\*

Von HERMANN SCHALTEGGER

Institut für organische Chemie der Universität Bern, Erlachstraße 9a, CH-3000 Bern 9

Professor Rudolf Signer zum 70. Geburtstag gewidmet

**Redaktionelle Bemerkung:** Die nachfolgende Arbeit von H. SCHALTEGGER richtet sich eigentlich mehr noch als an Chemiker und Biochemiker an Biologen und stößt über die Gebiete hinaus, auf die sich das Programm der *Chimia* sonst beschränkt. Ausgehend von kybernetischen Betrachtungen und unter Anwendung thermodynamischer Begriffe und Ansätze auf sehr verschiedenartige, komplexe Wechselwirkungssysteme entwickelt der Autor neue, unorthodoxe Auffassungen und Hypothesen. Die Redaktion betrachtet die Abhandlung nicht zuletzt als eine Aufforderung zur Diskussion und fügt sie als eine besondere Blüte dem bunten Geburtstagsstrauß für Professor RUDOLF SIGNER bei, dessen Interessen stets sehr weit gespannt waren.

\* Mitgeteilt an der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 14. Oktober 1972 in Luzern.

## Summary

On the chemistry of phylogenetic and ontogenetic adaptation and learning processes: an information theoretical-quasimolecular model.

Together the organism and its close environment are a closed system with molecular characteristics and can be considered as quasichemical reaction partners. In an animal organism the life processes can be differentiated into controlling and working ones. Here only the controlling systems will be considered. The environment as well represents a controlling system and these two systems can be considered to be reversible in the chemical thermodynamical sense. Furthermore, each adaptation and learning process corresponds to a specific environment. The receptive area of the nerves is called the signal room.  $x_1$  and  $x_2$  are the signal densities before and after the adaptation. The adaptation and learning processes are governed by the following two principles:

1. Principle of information minimums (dominant control)  
 $\Delta I = \Delta I_{as} - \Delta I_{or} = R \cdot \ln x_2/x_1$ .
2. Principle of entropy (information) controlled reversible production of the controlling molecule  $St_{en} + St_{or} \rightleftharpoons St_{ad}$ .

From the principle of information minimums it follows that, as a result of its interaction with the environment, an organism increases its information content. The result of the adaptation process is an «Organism/Environment Associate». In equilibrium the information content of the associate  $\Delta I_{as}$  is zero, and the entropy reaches a maximum. All adaptation and learning processes occur spontaneously and voluntarily in spite of the energy-consuming synthesis of the controlling molecule. The information content (adapted controlling molecules  $St_{ad}$ ) of the organism increases constantly:  $I_{or} > 0$ . Here information appears as the inverse thermodynamical function of the entropy.  $I$  and  $S$  are distribution functions for the energy. Entropy is known to be a measure of the unavailability of energy through dispersal. Accordingly, the information is a measure of the unavailability of energy through consolidation. The total biological physical world can be conceived as information-dispersing potential energy. The entropy maximum ( $S_{max} = I_{min}$ ) is indicated by many Organism/Environment Associates by a highest possible interaction (information or energy exchange) between the elements in the system. An examination of this mechanism of the adaptation process in nature seems to confirm this theory. The dissociation of the Organism/Environment Associates leads to deficiencies which can have, according to the particular system, far-reaching consequences.

The two principles (information minimum and reversible production of the controlling molecule) also furnish foundations for the self organization of matter and for the mechanism of evolution. The two principles thus approach a universal meaning in that all chemical, biological and sociological processes appear to be controlled by them. Therefore, it is necessary to reconsider the present conceptions about the mechanism of mutation being the responsible factor for the structural growth during evolution.

## 1. Einleitung

Wir sind kürzlich davon ausgegangen, Organismus und Umwelt als gleichberechtigte und definierte Reaktionspartner im Sinne der Chemie zu betrachten, welche miteinander Gleichgewichtssysteme bilden können<sup>1</sup>. Von diesem Konzept und vom informationstheoretischen Schwerpunkt aus gesehen, haben wir das Prinzip auf die Carcinogenese angewendet<sup>1,2</sup>. In dieser Mitteilung wird

die Anwendung dieses Konzeptes auf die im Titel genannten Prozesse beschrieben.

Für die theoretische Behandlung von Vorgängen in Organismen hat man von biologischer Seite<sup>3</sup> her eine Zelle oder einen mehrzelligen Organismus als sogenanntes offenes System betrachtet, und die Physikalische Chemie hat dann versucht, mit Hilfe der irreversiblen Thermodynamik diese sogenannten «Fließgleichgewichte» theoretisch zu erfassen. Unserer Ansicht nach ist es nur eine technische Verfahrensfrage, ob man ein chemisches oder biologisches System im kontinuierlichen oder im Chargenbetrieb führt. Die «Chemie» der Reaktion wird dabei nicht berührt. Biologische Systeme lassen sich nämlich genauso als Gleichgewichte betrachten, wie sie von der Chemie her bekannt sind; oder umgekehrt: Eine typische Gleichgewichtsreaktion (z. B. eine Veresterung) läßt sich apparativ kontinuierlich führen, d. h. mit Stoffein- und -ausgängen als offenes System betrachten.

## 2. Differenzierung biologischer Vorgänge in Steuer- und Arbeitsprozesse<sup>4</sup>

Um überblickbare Verhältnisse zu erhalten, haben wir versucht, die biologischen Vorgänge in Steuerprozesse und in Arbeitsprozesse einzuteilen<sup>4</sup> (Abb. 1). Für unsere Betrachtungen lassen wir nun die Arbeitsprozesse weg.

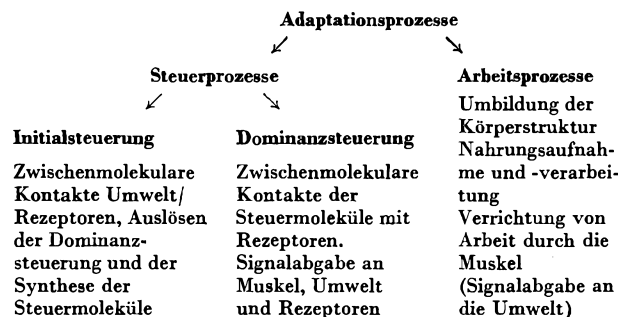


Abb. 1. Schematische Gliederung der Teilvorgänge in Adaptationsprozessen<sup>5</sup>. Initialsteuerung: lokalisiert in den Sinnesorganen. Dominanzsteuerung: lokalisiert in Neuronen und Muskel

<sup>1</sup> *Chimia* 26 (1972) 303.

<sup>2</sup> *Chimia* 20 (1966) 197, 237, 389, 23 (1969) 185.

<sup>3</sup> L. v. BERTALANFFY, *Theoretische Biologie*, 2. Band, Verlag Francke, Bern 1951, siehe besonders Band 2, S. 49 ff.

<sup>4</sup> Wie wir an anderen Orten näher ausführen werden, besteht an sich kein prinzipieller Unterschied zwischen Steuer- und Arbeitsvorgängen. Steuerprozesse würden wir zwar in der Entropiedimension formulieren und Arbeitsprozesse in der Energiedimension. Es ist aber viel einfacher und auch korrekter, die Arbeit, z. B. die Freie Enthalpie, als ihren Temperaturkoeffizient, d. h. also in der Entropiedimension, zu verwenden. Arbeit ist Energie, die, einem System zugeführt bzw. vom System abgegeben, stets dessen Informationsinhalt erhöht bzw. vermindert. Man kann daher einfacher diese Energie als «kinetische Information» und den durch sie erhöhten bzw. verminderten Informationsinhalt eines Systems als «potentielle Information» bezeichnen<sup>1</sup>. Somit hätte nichts anderes stattgefunden, als daß kinetische Information in potentielle Information übergegangen ist oder umgekehrt.

<sup>5</sup> Wir werden in einer ausführlichen Mitteilung auf die einzelnen Teilvorgänge eingehen. Für das erste Verständnis dürfte die Abb. 1 ausreichen.

Die Steuerprozesse nehmen wir als reversibel im Sinne der chemischen Thermodynamik an. Die vor ihr geforderten Bedingungen für Reversibilität und Gleichgewicht lassen sich ohne Schwierigkeiten erfüllen. Die Unterscheidung zwischen einer Initialsteuerung und einer Dominanzsteuerung hat sich aus der Analyse der Informationsübertragungsvorgänge sowie aus den anatomischen Strukturen und ihrer Zuordnung zu den einzelnen Funktionen ergeben<sup>6</sup>. Die Initialsteuerung löst die Kette der Wechselwirkungen aus<sup>6</sup>. Die Dominanzsteuerung wäre dafür verantwortlich, daß es überhaupt zu einer Adaptation mit der jeweiligen Umwelt kommt.

Die anatomischen Substrate, in welchen diese Teilvorgänge vor sich gehen, sind stets die Neuron-Muskel-Einheiten<sup>7</sup>. Die Nervenrezeptoren empfangen die Impulse aus der Umwelt (Initialsteuerung) und von der Dominanzsteuerung, d.h. vom Organismus *via* Muskel. Die biologischen Steuervorgänge würden darin bestehen, daß die chemisch gespeicherte Information als Steuerproteine über elektrische Impulse in mechanische Bewegung der Muskel «übersetzt» wird<sup>1,2</sup>. Jeder Steuervorgang – so hat sich aus unseren theoretischen Untersuchungen ergeben – durchläuft die Codesequenz: chemisch – elektrisch – mechanisch<sup>2</sup>. In den Neuronen vollzieht sich ein intensiver Proteinumsatz, wie sich aus Arbeiten der Neurochemie und Neurophysiologie schließen läßt. Dieser Proteinumsatz entspricht zudem einer thermodynamischen Forderung, wie im folgenden ausgeführt wird. In den Neuronen würde somit – wenn die vorgelegte Theorie zutrifft – die Produktion der Steuerproteine für die Tätigkeit der Muskel stattfinden ( $St_{ad}$  = «adaptierte Steuerproteine» in Abb. 2).

Als Steuersystem bezeichnen wir die DNS und ihre nachgeordneten Strukturen, die RNS und die Proteine (Enzyme, Hormone und auch die sogenannten Strukturproteine). Diese Informationsträger fassen wir unter dem Oberbegriff Steuer- oder Codemoleküle zusammen. Das andere Steuersystem als *Reaktionspartner des Organismus* ist die Umwelt (siehe Abb.2).  $x_1$  und  $x_2$  in der Informa-

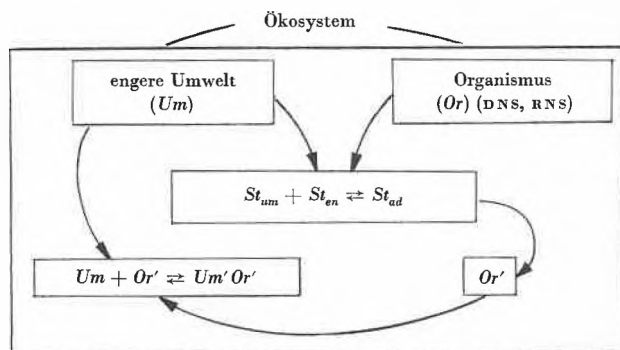


Abb. 2. Wechselwirkung zwischen zwei Steuersystemen ergibt als Reaktionsprodukt ein neues Steuersystem (bzw. einen neuen Organismus).  $St$  = Steuermoleküle: DNS, RNS, Proteine.  $St_{um}$  = Steuermoleküle durch die Umwelt induziert.  $St_{en}$  = endogene Steuermoleküle (Nukleotidsequenzen von der DNS stammend).  $St_{ad}$  = adaptierte Steuermoleküle.  $Um'$  und  $Or'$  veränderte Umwelt bzw. veränderter Organismus: bilden zusammen ein Assoziat

tionsgleichung  $I_r = G_2/T - G_1/T = R \cdot \ln x_2/x_1$ <sup>8</sup> sind die Signaldichten vor bzw. nach der Adaptation. Dabei muß wegen der Gleichgewichtsbedingung (siehe später)  $x_2 < x_1$  sein. Unser Vorgehen, nur von Steuersystemen (Abb.2) auszugehen, können wir auch damit begründen, daß beim Befruchtungsvorgang als Steuersysteme die beiden haploiden Chromosomensätze der Geschlechtspartner miteinander «reagieren». Dabei entsteht ein neues Steuersystem, die befruchtete Eizelle. Auch Virusinfektionen sind «Reaktionen» zwischen Steuersystemen. Man sieht übrigens auch, daß nur adäquate Strukturen so miteinander in Wechselwirkung treten können, daß eine weitere Prozeßsequenz ausgelöst wird<sup>9</sup>. Da nun die Dinge noch sehr im Fluß sind, machen wir noch keinen Unterschied zwischen Adaptations- und Lernprozessen, Gewöhnung und Suchterzeugung. Diese Phänomene dürften wahrscheinlich den gleichen Ursprung haben.

Zur Orientierung, welche Vorgänge bei einem Adaptationsprozeß zu unterscheiden sind und hier im Vordergrund der Diskussion stehen, möge die Abb.2 dienen. Die beiden Steuersysteme Organismus und Umwelt würden die Synthese der «adaptierten» Steuerproteine ( $St_{ad}$ ) veranlassen. Daraus würde schließlich der «angepaßte» Organismus  $Or'$  hervorgehen. Er enthält nach dem Adaptationsvorgang das «chemische Steuerprogramm», welches den Organismus auf seine spezifische Umwelt richtig reagieren läßt. Der so in seinen Steuerproteinen veränderte Organismus bildet nämlich mit seiner unmittelbaren Umwelt ein «Organismus/ Umwelt-Assoziat»  $Um' Or'$  mit einem Informationsinhalt  $\Delta I_{as} = \Delta G_2/T = 0$ . Die nun folgenden Ausführungen befassen sich in erster Linie mit den bemerkenswerten Eigenschaften dieses «Reaktionsproduktes», das ein Analogon zu den zwischenmolekularen Assoziaten auf der chemischen Ebene darstellt.

### 3. Der Mechanismus der Adaptations- und Lernprozesse: das Organismus/ Umwelt-Assoziat

Die Lern- und Adaptationsprozesse vollziehen sich nun in folgender Weise. Abb.3 zeigt die «Struktur» eines

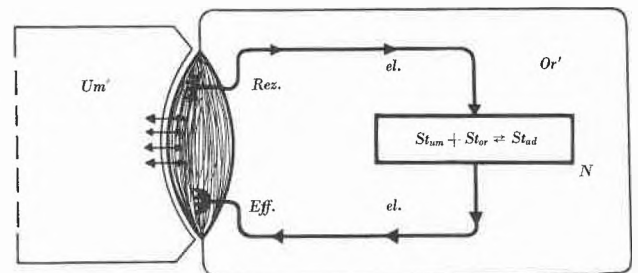


Abb. 3. Organismus/ Umwelt-Assoziat als «Reaktionsprodukt» eines Adaptations- oder Lernprozesses.  $Or'$  ist der um die adaptierten Steuermoleküle  $St_{ad}$  vermehrte Informationsinhalt des Organismus.  $Rez.$  (Rezeptor, z.B. Muskelspindel),  $Eff.$  (Effektor, z.B. motorische Endplatte/Muskel),  $Um'$  (adaptierte Umwelt),  $N$  (Nervenzelle, z.B. sensible und motorische Neuronen im Rückenmark)

«Quasireaktionsproduktes», hervorgegangen aus einem Adaptations- oder Lernprozeß (z. B. Gehen-, Schreiben-, Musizierenlernen oder sportliches Training usw.). Das Schema stellt dünn umrandet mit einem stilisierten Muskel an seiner Stirnseite den Organismus ( $Or'$ ) und die Umwelt ( $Um'$ ) dar. Das Steuersystem ist mit dicker Linienführung markiert.  $N$ , das Neuron, steht für das gesamte beteiligte Nervensystem. Die afferenten und efferenten Nervenleitungen verbinden das Muskelsystem mit den korrespondierenden Neuronen. Die vollzogene Adaptation ist symbolisiert durch die parallele Linienführung zwischen angepaßter Umwelt und dem adaptierten Organismus.

Unter Verwendung der chemischen Terminologie ergibt sich die Bildung des Assoziates, wie sie Abb. 2 zeigt.  $Um'Or'$  ist die neuentstandene «quasichemische Verbindung». Wir nennen sie «Organismus/Umwelt-Assoziat» oder «Assoziationskomplex». Weder der Organismus noch die Umwelt dürfen hier gesondert betrachtet werden. Sie sind im Idealfall so aneinander angepaßt, daß man von einem «neuen Stoff» im chemischen Sinne sprechen kann. Für die Bildung des Assoziates gelte die bereits früher publizierte Informationsgleichung<sup>1,8</sup> mit  $I_r$  als Reaktionsinformation  $I_r = I_{as} - I_{or}$  bzw.  $I_r = G_2/T - G_1/T = R \cdot \ln x_2/x_1$ .  $G_2/T = I_{as}$  sei der Informationsinhalt des Assoziates und  $G_1/T = I_{or}$  derjenige des Organismus vor Beginn des Lernprozesses.  $x_2$  sei die Signaldichte bei Beginn der Kannphase und  $x_1$  diejenige bei Beginn des Lernens. Im Gleichgewicht muß  $I_{as} = 0$  sein, d. h.  $x_2 < x_1$ . Es kommt das überraschende Resultat heraus, daß die Reaktion, in unserem Fall also die Adaptation, spontan ablaufen muß. Die Bildung des Assoziates ist also mit einer Zunahme von Entropie (= Abnahme der Information) verbunden. Es entsteht die scheinbar paradoxe Situation, daß das Umwelt/Organismus-Assoziat durch Informationsabgabe entsteht. Dieser scheinbare Widerspruch des Verschwindens von Information bei der Bildung des Assoziates und der Entstehung von Information in einem Teil des Assoziates (Organismus) findet seine Erklärung darin, daß wir selbst Bestandteil des Lernprozesses sind und uns daher subjektiv nur selbst empfinden und nicht als integrierten Bestandteil des Reaktionsproduktes, das als Organismus/Umwelt-Assoziat überhaupt nicht bewußt in Erscheinung tritt<sup>8,10</sup>. Wenn unsere Informationsgleichung aussagt, die Information nimmt während der «Reaktion» ab, so heißt dies, das gebildete Assoziat liefert nach außen hin keine Information. Es ist ein in sich geschlossenes Gleichgewichtssystem (siehe die späteren Beispiele). Das Schema stellt im Prinzip auch den Mechanismus der Selbstorganisation dar (siehe Abschnitt 6).

Im Zusammenhang mit unserer Informationsgleichung müssen wir noch darauf hinweisen, daß bei unseren Diskussionen Information als inverse thermodynamische Zustandsfunktion zur Entropie  $I_{\min} = S_{\max}$  in Erscheinung tritt. Wir werden in einem anderen Zusammenhang genauer darauf eingehen. Die vorliegenden Ausführun-

gen und die angeführten Beispiele zeigen auch unschwer den Zusammenhang zwischen Entropie und Information, insbesondere die Diskussion der Abb. 4 und der Beispiele (Abb. 5, 6 und 7).

#### 4. Die Entropie des Organismus/Umwelt-Assoziates und ihre Eigenschaften

Die Abnahme der Information bedeutet, daß die Entropie des Systems bei der Bildung des Reaktionsproduktes zunimmt und im Gleichgewicht ein Maximum erreicht. Mit diesem Entropiezustand hat es eine besondere Bewandnis. Dies soll Abb. 4 zeigen. Nach unseren Ergebnissen scheint es nun, daß es zwei Arten von

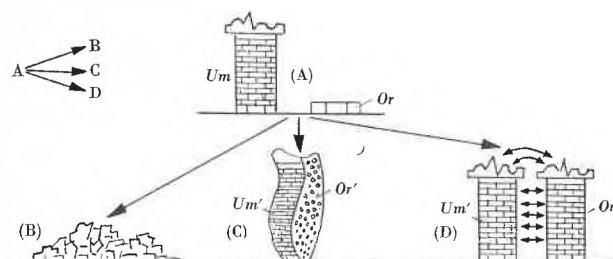


Abb. 4. Entropie und Information bei der Bildung des Organismus/Umwelt-Assoziates. Die Bildung der Organismus/Umwelt-Assoziates bei C und D gehen unter Abnahme von  $I_r$  vor sich [Abstand zwischen  $Or$  und  $Um$  in (A) verkleinert sich und ist bei C bzw. D null]. Dabei nehmen Entropie und Kommunikationsmöglichkeiten zu (Doppelpfeile bei D)

<sup>6</sup> Wenn wir von anatomischen Strukturen sprechen, so ist dies nach unserer Auffassung das materielle Erscheinungsbild der potentiellen Information<sup>1</sup>. Somit ist die Analyse der anatomischen Strukturen gleichbedeutend mit einer Analyse des Steuersystems.

<sup>7</sup> Siehe die Lehrbücher der Nerven- und Muskelphysiologie und der Anatomie.

<sup>8</sup> Die Informationsgleichung in der früheren Mitteilung<sup>1</sup> ist in diesem Sinne zu korrigieren (entsprechend den internationalen Vereinbarungen in der Thermodynamik). Ferner war uns in diesem Stadium unserer Untersuchungen<sup>1</sup> noch nicht so klar wie jetzt, daß es sich nicht einfach um eine «einseitige» Informationsaufnahme des Organismus aus der Umwelt handelt, sondern um eine «quasichemische Reaktion» zwischen Umwelt und Organismus. Wir waren genau der herkömmlichen Meinung entsprechend in der Vorstellung befangen, daß der Organismus die Hauptrolle spiele. Daß aber bei der Organismus/Umwelt-Wechselwirkung ein «Reaktionsprodukt» entsteht, bei dessen Bildung Information abgegeben wird, ist uns erst jetzt ganz klar geworden (siehe Abb. 4 und die Ausführungen im Abschnitt 3 «Der Mechanismus der Adaptations- und Lernprozesse: Das Organismus/Umwelt-Assoziat» und Fußnote<sup>10</sup>).

<sup>9</sup> Diese spezifische Reaktionsweise biologischer Systeme läßt sich als weitere Stütze des früher vorgeschlagenen Mechanismus der Carcinogenese<sup>1,2</sup> betrachten, wonach beliebige chemische oder physikalische Cancerogene *via* Nervenrezeptoren über die Bildung einer RNS und DNS mit der endogenen DNS «reagieren».

<sup>10</sup> Daher beziehen sich die Untersuchungen anderer Autoren über die Umwelteinwirkung nur auf den Organismus als einzigen Reaktions-träger. Dieses subjektive Empfinden z. B. bei der Analyse von Lernprozessen dürfte der zweite Grund sein, weshalb Organismus und Umwelt als gleichwertige Reaktionspartner zur Erklärung von Umwelteinwirkungen nicht zum Zuge gekommen sind. Der erste Grund ist der, daß paradoxerweise bis anhin die Chemie mit ganz wenigen Ausnahmen innerhalb der multidisziplinären Kybernetik und Informationstheorie fehlte,

Entropiezuständen gibt. Normalerweise verstehen wir unter Vorgängen, welche unter Entropiezunahme vor sich gehen, solche, welche in der Tabelle 1 als Beispiele bei B aufgeführt sind. Diese Entropie – man könnte sie auch als «externe Entropie» bezeichnen – ist in Abb. 4 durch den Zustand bei B symbolisiert, z. B. wenn das Türmchen bei A im Laufe der Zeit verwittert oder wenn irgendein Konzentrationsausgleich stattgefunden hat. Der andere Entropiezustand, den wir «interne Entropie» nennen möchten, hat auch ein Maximum. Er schließt Endphasen von Vorgängen ein, welche durch die Zeichnungen in C und D angedeutet sind und wie sie unter dem Begriff «interne Entropie» in der Tabelle 1 stehen.

Tabelle 1. Phylogenetische und ontogenetische Adaptations- und Lernprozesse (Beispiele für interne Entropie und zum Vergleich solche für externe Entropie)

B	C und D
Prozesse unter Zunahme der «externen Entropie»	Prozesse unter Zunahme der «internen Entropie»
Wärmeabfluß;	Allgemeine Umweltadaptation;
Gasexpansion (ideales Gas);	Enzym/Substrat-Wechselwirkung;
Reibung;	Resistenzphänomene (z. B. Antibiotika);
Elektrolyse;	Gewöhnung (Arzneimittel usw.);
Korrosion;	Tarnstrukturen (z. B. Insekten);
Konzentrationsausgleich;	Berufsleute, Musiker, Sportler
Mischungsvorgänge;	usw. mit ihren Geräten;
Entmagnetisierung;	Gehen, Sprechen, Schreiben;
Allgemein: Abbauvorgänge	Nachahmung, Lernen, Triebursachen;
wie Verwitterung und	Dozent/Student; Psychiater/Patient;
Verwesung;	Differenzierungsphänomene;
abfließender Stausee;	Tiersozietäten, Verstärkung;
spielendes Orchester (im	Anähnlichungseffekte;
leeren Saal);	Modelle und Simulatoren;
Vorlesung ohne Hörer	usw.
usw.	

Zu Beginn des Lernprozesses bei A ist die Information  $I_r = R \cdot \ln x_2/x_1$ . Da  $x_2 < x_1$ , nimmt die Information durch Wachsen eines neuen Türmchens, z. B. bei D, immer mehr ab, oder anders gesagt, die Entropie nimmt fortwährend zu, bis sie bei D ihr Maximum erreicht, dann ist die Information ein Minimum bzw.  $dI = 0$ . Man kann sich leicht überzeugen, daß die Definition der Entropie sowohl aus der statistischen wie aus der chemischen Thermodynamik aufs beste mit dieser Art von Entropie in Einklang steht. Aus praktischen Gründen und weil sie doch auch besondere Eigenschaften hat, würden wir aber trotzdem zwischen einer «internen» und «externen» Entropie unterscheiden, obwohl je nach System nur graduelle Unterschiede bestehen<sup>11</sup>. Die Vorstellung über die externe Entropie als Maß der Energiezerstreuung bzw. «-vergeudung», ist auf besondere Weise bei der internen Entropie realisiert. Die interne Entropie charakterisiert genauso einen Zustand der «Unordnung» auf das Gesamtsystem bezogen wie bei einem expandierten Gas. Die Gleichverteilung der Energie äußert sich bei der internen Entropie durch einen Zustand maximaler Kommunikation innerhalb der Mikrozustände. Es finden z. B. fortwährend lokale Potentialbildungen und -ausgleiche um die Gleichgewichtslage statt. Sie können mechani-

scher, elektrischer oder chemischer Natur sein. Die Mathematiker und Physikochemiker werden in diesen internen Gleichgewichtssystemen auf der biologischen und soziologischen Ebene ein ideales mathematisches Experimentierfeld vorfinden. Wir müssen uns hier auf rein qualitative Belege beschränken, wie sie die Experimente der Natur liefern; Belege, welche aber nicht weniger einleuchtend sind als etwa eine mathematische Beweisführung.

Es gibt nun verschiedene Typen von Organismus/Umwelt-Assoziaten, genauso wie es alle Übergänge von zwischenmolekularen Assoziaten auf der chemischen Ebene gibt. Organismus/Umwelt-Assoziat vom Typus C der Abb. 4 (stark veränderter Organismus und veränderte Umwelt) und vom Typus D (nur Teile des Steuersystems im Organismus verändert, d. h. der Umwelt angepaßt, z. B. sogenannte «geistige Vorgänge») sind in der Tabelle 1 angeführt. Zum Vergleich finden sich in der Tabelle unter B Vorgänge, welche unter Zunahme der externen Entropie verlaufen. In der Tabelle wird nicht zwischen phylogenetischen<sup>12</sup> und ontogenetischen Adaptationsprozessen unterschieden. Nach unserer Ansicht besteht kein prinzipieller Unterschied zwischen beiden Arten von Anpassungen und Lernvorgängen<sup>12</sup>. Zu Adaptationsprozessen, welche zur Kategorie C gehören, würde man die großen biologischen Anpassungen im Tierreich zählen; Anpassungen an das Leben im Wasser, auf dem Lande und in der Luft. Hiezu würde man auch z. B. die Rückanpassung der Zahnwale an das Leben im Wasser rechnen (s. <sup>14</sup>).

Zur Erläuterung der Prozesse bei D greifen wir das Umwelt/Organismus-Assoziat «Dozent-Student» heraus. Es sei bei (A) eine Gruppe von fortgeschrittenen Studenten, welche den «noch nicht angepaßten Organismus» (*Or*) darstellen. Die unmittelbare Umwelt (*Um*) der Studenten sei ein Vorlesungsstoff, der von einem jungen Dozenten gelesen wird. Im Laufe des Semesters und in einem parallel laufenden Kolloquium sei der Informationsinhalt der Studentengruppe durch Lernen dem des Dozenten angeglichen worden. Es ist das Organismus/Umwelt-Assoziat *Or'Um'* entstanden (aus A wird D in Abb. 4). In bezug auf den Vorlesungsstoff sind nun die Informationsinhalte beider Partner identisch. Das Entropiemaximum bzw. Informationsminimum ist erreicht. Phänomenologisch ist dies leicht erkennbar. Zwischen dem jungen Dozenten und seinen gereiften Studenten besteht bezüglich des vermittelten Stoffes kein Unterschied des Informationsinhaltes. Ein Außenstehender würde ohne zusätzliche Information nicht erkennen können (abgesehen vielleicht vom Altersunterschied als zusätzlicher Information), wer Lehrender oder Lernender war. Bezüglich der internen Entropie gilt folgendes: Mit dem Eintreten in die Kennphase besteht nun bezüglich des dozierten Lehrstoffes maximale Kommunikationsmöglichkeit. Die ganze Gruppe einschließlich Dozent kann ungehindert diskutieren. Jeder versteht jeden. Dies ist von großer Tragweite für die Be-

griffe des «Verstehens», des «Verhaltens» oder mit andern Worten: die interne Entropie kennzeichnet den Zustand eines Systems, der in der Kybernetik und Kommunikationstheorie als semantische Dimension der Information bekannt ist.

Der Makrozustand der Gruppe ist ausgeglichen und uniform. Er hat während des Lernprozesses um sehr viele gleichartige Mikrozustände zugenommen, womit seine Wahrscheinlichkeit stark erhöht wurde. Obwohl alle Mikrozustände sonst sehr verschiedenartig sind (weibliche und männliche Studenten mit ganz verschiedenem Aussehen, Temperament, Wissen und von ganz verschiedener Herkunft, usw.), sind sie in bezug auf eine Eigenschaft vereinigt zu einem Makrozustand. Wesentlich ist, daß man erkennt, daß eine echte Entropiezunahme stattgefunden hat, nur ist das Entropiemaximum durch maximale Wechselwirkungen zwischen den Mikrozuständen gekennzeichnet, ähnlich wie in einem Gas. Man kann, adäquat zu einer «mittleren Geschwindigkeit» im expandierten Gas, von einem mittleren Informationsinhalt bei Studenten und Dozenten nach dem Lernprozeß sprechen. Im Vergleich zur «Ausdehnung und Größe» des Makrozustandes sind die Wechselwirkungen zwischen den in verschiedenen Mikrozuständen vorliegenden Teilchen des Systems nur kleine Verrückungen um die Gleichgewichtslage. Man sieht, daß die interne Entropie mit jener der chemischen und statistischen Thermodynamik identisch ist.

Was hier am Beispiel eines ontogenetischen Lernprozesses gezeigt wurde, würde auch für ähnlich verlaufende Prozesse in der Ontogenese und Phylogenese gelten. So wäre die Verstädterung ein phylogenetischer Adaptationsprozeß, wobei aus dem bisherigen Verlauf und der voraussichtlichen künftigen Entwicklung unschwer zu erkennen ist, daß die interne Entropie fortwährend zunimmt. Sie zeigt die gleichen Eigenschaften, wie sie im vorangegangenen Beispiel beschrieben wurden. Wegen dieser Entropiezunahme ist die Verstädterung ein freiwillig und spontan ablaufender Prozeß. So bilden auch die Tiersozietäten interne Gleichgewichtssysteme mit einem Maximum an interner Entropie. Dies macht auch ihre Existenzfähigkeit und Stabilität aus.

Neben solchen Polyassoziaten («Quasiflüssigkeiten») existieren einfache Organismus/Umwelt-Assoziat wie z. B. das Patient/Psychiater-Verhältnis, Mensch/Maschine-Systeme (Sportgeräte als Maschinen eingeschlossen), Mensch/Berufs-Assoziat usw. Ebenso zahlreich lassen sich solche internen Gleichgewichtssysteme auch auf biologischer und chemischer Ebene finden. So bildet jedes Tier mit seiner engeren Umwelt ein Assoziat (Abschnitt 5). Die große Bedeutung der internen Entropie liegt offenbar in der Beherrschung aller Lebensvorgänge schlechthin, denn die Zunahme der Entropie bewirkt, daß endergonische Prozesse freiwillig ablaufen. Dieser positive Entropieeffekt könnte auch die Ursache für die biologischen Urtriebe sein: Nahrungssuche, Lerntrieb, Sexualtrieb, Nachahmungstrieb usw. Wenn man an den

großen Energieaufwand am Anfang jedes Lernprozesses denkt, so ist offenbar gerade dieser Gegensatz zwischen Energieaufwand und Freiwilligkeit des Ablaufes das Kennzeichen der Eigengesetzlichkeit der Triebe. So liegt wahrscheinlich auch der Tendenz (Trieb) des Menschen zur Invariantenbildung das genannte Entropieprinzip zugrunde. Wenn für eine große Zahl von oft weit auseinanderliegenden Erscheinungen gemeinsame Gesetzmäßigkeiten (Makrozustand) gefunden werden, so erhöht sich die Wahrscheinlichkeit eines solchen Makrozustandes, was nichts anderes bedeutet, als daß die Entropie zunimmt.

Was nun die Experimente zu dieser hypothetischen Theorie angeht, so hat sie die Natur und das tägliche Leben in reichem Maße geliefert.

##### 5. Anwendung des Prinzips der kleinsten Reaktionsinformation bzw. der maximalen Entropie auf Adaptations- und Lernprozesse

Wir machen, wie früher erwähnt, keinen prinzipiellen Unterschied zwischen ontogenetischen und phylogenetischen Adaptations- und Lernprozessen<sup>12</sup>. Abb. 5 zeigt den Sargassum-Fisch (*Histrio pictus*). Er gleicht in Farbe und Form dem braunen Meerestang, seiner engsten Behausung, aus der er sich praktisch nie entfernt. Das Reaktionsprodukt bzw. Organismus / Umwelt-Assoziat ist die Kombination aus Tang und Fisch. Die daraus resultierenden Tarneigenschaften sind ein zufäl-

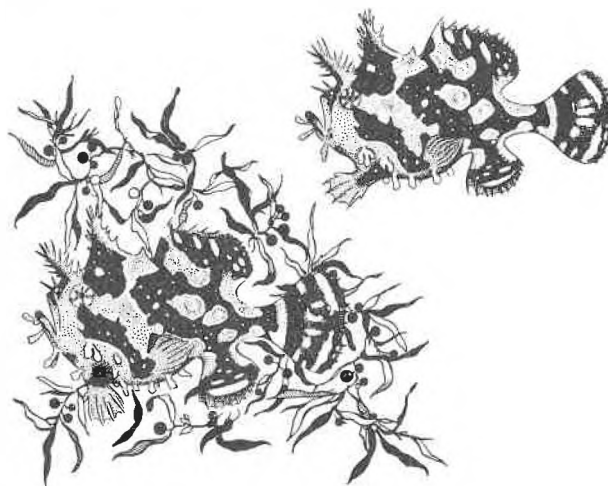


Abb. 5. Sargassum-Fisch (*Histrio pictus*), in den Algenbüschen der atlantischen Sargasso-See lebend (statische Lebensweise) (aus A. PORTMANN: *Tarnung im Tierreich*, Springer, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956). Fisch und Tang bilden ein Assoziat  $\Delta I_{As} = 0$

<sup>11</sup> Der Unterschied zwischen externer und interner Entropie dürfte zur Hauptsache im Kopplungsgrad der Systemteilchen und den spezifischen Eigenschaften des Systems bestehen. So wäre z. B. eine Vorlesung ohne Hörer ein praktisch ungekoppeltes System (siehe Tabelle 1 unter B).

<sup>12</sup> Wir würden die Evolution als eine überlagerte Folge von ontogenetischen und phylogenetischen Lernprozessen ansehen. Für die ersteren wäre die RNS und für die letzteren die DNS verantwortlich.<sup>2</sup>

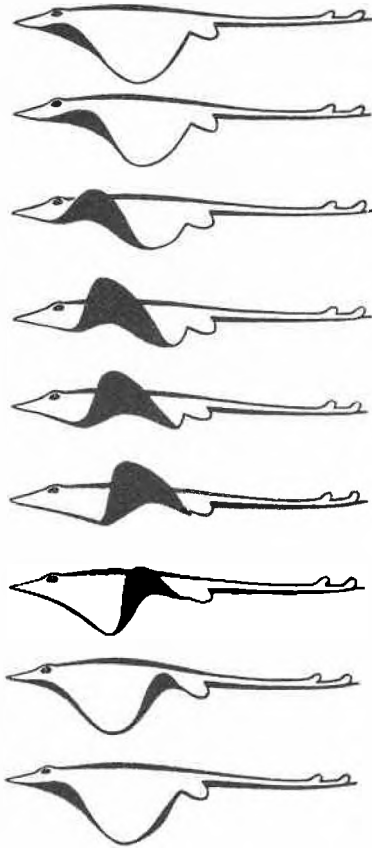


Abb. 6. Flossenbewegungen eines schwimmenden Rochens (dynamische Lebensweise) (aus: K. LORENZ, *Darwin hat doch recht*, Verlag Neske, Pfullingen 1965). Schwimmender Rochen und bewegtes Wasser bilden zusammen ein Assoziat  $\Delta I_{as} = 0$

liger Nebeneffekt, der natürlich als Selektionsfaktor in der Evolution wirkt ( $\Delta I_{as} = 0$ ). Außerhalb seines Wohnbezirkes ist er grell sichtbar ( $I_r = R \cdot \ln x_2/x_1$ ). Eine sehr dynamische Lebensweise im Gegensatz zum Fisch im vorhergehenden Beispiel hat der Rochen in Abb. 6. Die Flossenbewegungen lassen die dynamischen Strukturen der Wasserwellen erkennen. Bewegtes Wasser und schwimmender Rochen zusammen bilden das Gleichgewichtsassoziat. Das Entropiemaximum ist gekennzeichnet durch eine Vielzahl verschiedenartiger Mikrozustände (Wassermoleküle bzw. Cluster und Strukturbestandteile des Rochens, vorwiegend die Flossen betreffend), welche bezüglich Geschwindigkeit und Bewegungsablauf der «Teilchen» zum Makrozustand vereinigt sind.

Das nächste Beispiel stellt eine rosafarbene malaisische Fangschrecke (Abb. 7) dar, welche auf einer rosa Orchidee lebt und darin praktisch unsichtbar ist. Obwohl beide rosa Farbstoffe sowie chemische Zusammensetzung und Mikromorphologie beider Informationspartner grundverschieden sind, vereinigen sie sich zu einem einheitlichen Makrozustand, der das Assoziat kennzeichnet. Dieser Adaptationsprozeß muß sich über viele Generationen vollzogen haben. Auf ihn kann man, wie auf alle Adaptationsprozesse, das Schema mit dem Türm-



Abb. 7. Auf einer roten Orchidee lebende rote Fangschrecke (*Hymenopus coronatus*, Malaya) (aus W. WICKLER, *Mimikry*, Kindlers Universitätsbibliothek, München 1968. Insekt und Orchidee bilden zusammen ein Assoziat  $\Delta I_{as} = 0$

chen anwenden (Abb. 4). In dem Maße, wie sich immer mehr Steuermoleküle bilden (Enzyme und andere Strukturen, welche Gestalt und Farbe der Orchidee «nachahmen»), nimmt die Gesamtentropie zu und die Gesamtinformation  $I_{as}$  ab. Je mehr aber letztere abnimmt, um so mehr wächst das Türmchen (symbolisiert die Menge der Steuermoleküle), d. h. um so mehr nimmt die potentielle Information im Insekt zu. Eine andere Art solcher phylogenetischer Umwelt/Organismus-Gleichgewichte, d. h. ein an seiner spezifischen Umwelt adaptierter Organismus, ist in Abb. 8 dargestellt. Ein Molch bewegt sich in einer Futterspur. Beidseits der Spur herrscht Konzentrationsgefälle, was sich durch die Wahrnehmung von  $I_r$  anzeigt. Aber innerhalb der Spur herrscht auch noch eine Konzentrationszunahme des Stimulus entlang der Spur. Deshalb schwimmt der Molch so lange in ihr, bis er sein Futter verschlungen hat und der Verdauungsprozeß beginnt (Entropiemaximum,  $\Delta I_{as} = 0$ ).

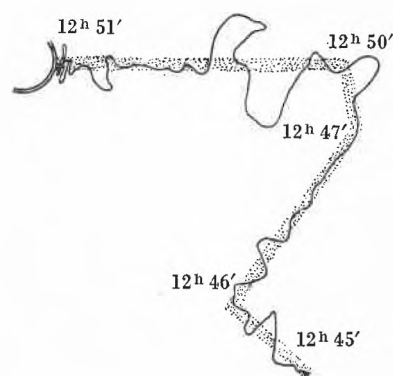


Abb. 8. Spur eines Molches (*Triturus*) auf einer experimentell gelegten Duftfährte eines Regenwurmes (aus *The Chemical Senses and Nutrition*, The John Hopkins Press, ed. by M. R. KARE and O. MALLER; nach K. HERTER, *Amphibia*, in *Handbuch der Zoologie*, Band VI, Verlag de Gruyter, Berlin 1941)

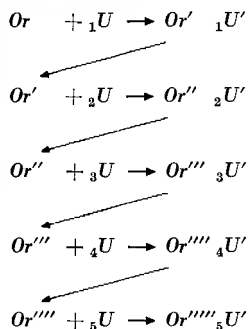
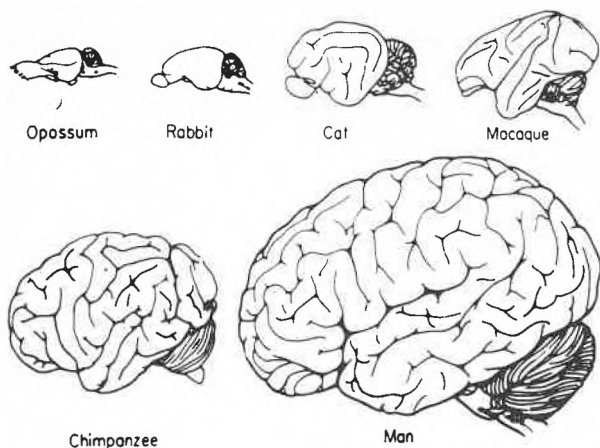


Abb. 10. Gehirnentwicklung der Säuger im Laufe der Evolution<sup>13</sup> als Beispiel für die «Strukturmassenzunahme» (potentielle Information) während der Evolution nach dem Prinzip der kleinsten Reaktionsinformation und der reversiblen Produktion der Steuer-moleküle

Weniger leicht sind Gleichgewichte der folgenden Art zu erkennen: Kunstturner z. B. stellen zusammen mit ihren Turn- und Trainingsgeräten und der übrigen Umwelt (Gravitation) Gleichgewichtssysteme (Organismus/Umwelt-Assoziat) dar. Dem großen Energieaufwand am Anfang des Lernens (Synthese der «Adaptationsstrukturen») steht beim Eintreten in das Gleichgewicht die Leichtigkeit der Bewegungen gegenüber, welche gekonnt und fließender «von der Hand» gehen ( $\Delta G \rightarrow 0$ ). Ganz den gleichen Verlauf würde das Wechselspiel zwischen Aufwand und Effekt z. B. beim Musiker, etwa einem Geigenisten, nehmen. Hier ist die momentan beispiele Geige der Gleichgewichtspartner.

Auf die gleiche Weise lassen sich ganz allgemein Differenzierungsvorgänge als Adaptations- und Lernprozesse verstehen. Man lernt beispielsweise nach einiger Übung noch zwei Gewichte von 800 und 804 g unterscheiden. So mögen auch die erstaunlichen Leistungen von Bildfälschungs-, Antiquitätenexperten usw. zustande kommen, indem sich durch weitgehende Adaptation noch sehr feine Unterschiede herausdifferenzieren lassen.

### 6. Mangelerscheinungen, Selbstorganisation, Evolution

Ein letzter Anwendungsbereich der beiden Prinzipien Informationsminimum und reversible Produktion der

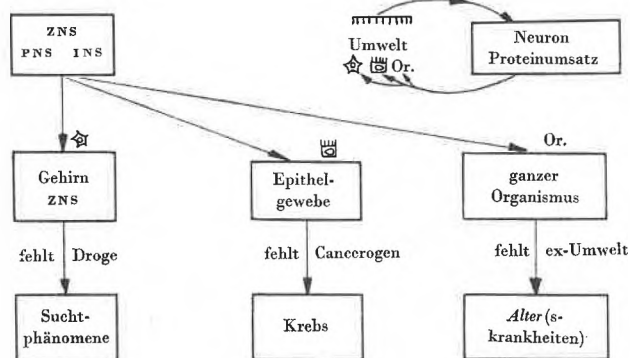


Abb. 9. Mangelerscheinungen wegen Fehlens des Gleichgewichtspartners. Für diese Interpretation sprechen viele Phänomene aus der Humanpathologie (ZNS = Zentralnervensystem, PNS = peripheres Nervensystem und INS = intramullares Nervensystem)

Steuer-moleküle betrifft die Dissoziation des Organismus/ Umwelt-Assoziates und ihre höchst bemerkenswerten Konsequenzen. Diese sind, um es kurz vorwegzunehmen: Hunger, Suchtphänomene, Alter, Krebs, Selbstorganisation und Evolution. Wenn ein Organismus/ Umwelt-Assoziat dissoziiert, entsteht der bemerkenswerte Zustand, daß das encodierte Steuerprogramm dabei nicht verschwindet, sondern es resultiert vorerst ein Organismus, welchem der Gleichgewichtspartner fehlt, und das kann, je nach dem Ort des Mangels, verheerende Folgen haben, indem schwere Mangelerscheinungen (Abb. 9) auftreten. Hunger, Sucht, Krebs, Alter sind solche Mangelerscheinungen, auf die aber hier nicht näher eingegangen werden kann. Auf jeden Fall entsteht durch Wegfall des angepaßten Umweltpartners (Wegnahme des rechten Türmchens in Abb. 4 bei C und D) im Organismus ein hoher Informationsinhalt. Tritt ein so beschaffener Organismus mit einer völlig neuen Umwelt in Kontakt, so kann sofort nach dem Informations-Entropieprinzip die Adaptation einsetzen. Dabei muß durchaus nicht das ursprüngliche Umweltprogramm verschwinden, namentlich dann nicht, wenn die Dissoziation nur temporär ist. Das ist dann der Fall, wenn es sich z. B. um das Erlernen neuer Fertigkeiten (neue Adaptation) handelt. Das neue Umwelt/Organismus-Assoziat enthält dann zwei Steuerprogramme, wobei es dann an zwei Umweltpartner angepaßt ist. Nun kann dieses Assoziat wieder, vorübergehend oder dauernd, dissoziieren, und es entsteht von neuem ein Organismus mit hohem Informationsinhalt, der sich nun erneut an eine neue Umwelt adaptiert, usw. (Abb. 10).

Die einzelnen Gehirne sind in der richtigen Relation zueinander gezeichnet. Sie sollen die echte Zunahme der Steuerstrukturen durch die Zunahme der Hirnmasse bzw. des Hirnvolumens widerspiegeln. Or bis Or''''' stellen dann jeweils einen an eine neue Umwelt  ${}_1U$  bis  ${}_5U$  adaptierten Organismus dar, repräsentiert durch die Gehirnentwicklung der Säuger im Laufe der Evolution.

<sup>13</sup> Diese Abbildung stammt aus einem Aufsatz von J.C. ECCLES, *Naturwiss.* 56 [1969] 525, über die Entwicklung des Kleinhirnes. Wir benützen sie, um die Zunahme der potentiellen Information «Strukturmasse» (Neuronen mit Steuerproteinen) des Steuersystems im Laufe der Evolution zu demonstrieren.

Da jede Dissoziation der Umwelt/Organismus-Komplexe den Aufwand von Bindungsenergie erfordert, wird es so sein, daß eine Umwelt die andere temporär oder permanent verdrängt. Es kann sich aber auch um die gleichzeitige Anpassung an mehrere Umweltsignalgruppen handeln. So scheint es möglich, über die Bildung von Organismus/Umwelt-Assoziaten, ihre anschließende Dissoziation, erneute Bildung von Adaptationskomplexen und so fort die *Selbstorganisation biologischer Strukturen* plausibel zu machen. Der spontane Ablauf und die Steuerung der Selbstorganisation würde durch das Informations-Entropieprinzip verursacht. Mutation und Selektion sind in diesen Mechanismus involviert, nur ist ihr Detailvorgang nicht so, wie man ihn sich seit DARWIN vorstellt. Es wird deshalb notwendig sein, die

heutigen Vorstellungen über den Mechanismus der Mutation<sup>12,14</sup> als verantwortlichen Faktor für den Strukturzuwachs während der Evolution einer strengeren Kritik zu unterziehen.

<sup>14</sup> Nach Fertigstellung des Manuskriptes wurden wir auf das Buch von A. KOESTLER, *Der Fall des Biologen Paul Kammerer*, Molden, 1972 (Titel des englischen Originals: *The Case of the Midwife Toad*, 1971), aufmerksam gemacht. Es geht dabei um den experimentellen Nachweis der Vererbung erworbener Eigenschaften. In der deutschen Ausgabe heißt es auf S. 46 oben: «Es steht fest, daß die erwähnten Farbänderungen nicht durch den direkten chemischen oder photochemischen Einfluß der Umwelt auf die Haut der Tiere» (gemeint ist *Salamandra maculosa*, forma typica) «zustande kommen, sondern vielmehr über das Zentralnervensystem erfolgen, das auf die von den Augen des Tieres wahrgenommene Farbe reagiert.»

## Untersuchungen der Hydratation von Collagen Sorptionsmessungen und Röntgenweitwinkeldiffraktion an Tropocollagen

Von MADELEINE LÜSCHER\*, R. GIOVANOLI und P. HIRTER

Institut für organische Chemie und Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern

*Professor Rudolf Signer zum 70. Geburtstag gewidmet*

### Summary

The amount of structurally sorbed water was determined for calf skin collagen by wide angle X-ray diffraction under defined water vapour pressures and by sorption measurements.

- The intensity of the helical 2,8 Å meridional reflex increases in a sigmoid curve up to a water content of  $260 \pm 40$  mg H<sub>2</sub>O/g dry protein. Sorption of water in helical structures is completed at this water content, while the interfibrillar sorption continues up to 1,2 g H<sub>2</sub>O/g dry protein (*d* values of the 10,6 Å equatorial reflex).
- Heat denaturation was found to decrease the water sorption capacity of tropocollagen. This finding points to a structure dependent water uptake.

Structural and kinetic data seem to indicate a two step sorption mechanism.

### 1. Einleitung

Zahlreiche Untersuchungen, die in den letzten Jahren an Collagen und synthetischen Polypeptiden der Collagen-gruppe ausgeführt wurden, erbringen Evidenz für die Theorie, daß Wasser ein nicht unbedeutender Faktor für die Bildung und Stabilisierung der nativen Collagenstruktur sei.

- HARRINGTON und v. HIPPEL<sup>1</sup> sowie TRAUB und PIEZ<sup>2</sup> geben ausführliche Übersicht über diesen Problemkreis.
- Im folgenden seien nur kurz diejenigen Arbeiten erwähnt, die sich mit einer detaillierteren Untersuchung der Primärhydratation des Collagens befaßten:

Bereits 1944 nahm BULL<sup>3</sup> Sorptionsisothermen von Collagen und andern Proteinen auf. – ROUVIE und BEAR<sup>4</sup> wandten dann vor allem die Methode der Kleinwinkelröntgendiffraktion an zur Abklärung des Einflusses der Hydratation auf die Collagenstruktur. – ESIPOVA *et al.*<sup>5</sup> befaßten sich mit demselben Problem unter Anwendung der Röntgenweitwinkeldiffraktion und Sorptionsmessungen. Diese Autoren untersuchten absolute und relative Intensitätsänderungen der charakteristischen Collagenreflexe. Ohne direkte Bezugnahme auf die Collagenstruktur folgerten sie aus ihren Daten, daß die Wassermolekel sich in gegenseitigen Abständen von je 3 Å kettenförmig – im Abstand von etwa 3 Å – entlang der zentralen Helixachse einlagern.

1968 schlugen RAMACHANDRAN *et al.*<sup>6</sup> ein Collagen-II-Strukturmodell vor mit zwei intercatenaren HOH-Brücken pro Tripeptideinheit im Abstand von 3 Å.

Über NMR-Untersuchungen der Wasserbindung an Collagen geben LALOWICZ *et al.*<sup>7</sup> eine kritische Übersicht. SURI *et al.*<sup>8</sup> untersuchten die Collagenhydratation mit IR-Spektroskopie, HALY und SNAITH<sup>9</sup> mit kalorimetrischen Messungen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Menge des primären Hydratwassers zu ermitteln sowie Hinweise auf den Mechanismus des Wassereinbaues zu erbringen.

\* Autorin, an die Anfragen zu richten sind. Adresse: Institut für organische Chemie, Postfach 89, CH-3000 Bern 9.

## 2. Experimentelles

### 2.1. Material

- Für die Untersuchungen an nativem Tropocollagen wurde ein citratpufferlösliches Präparat verwendet, welches aus frischer Kalbshaut nach der von REICH<sup>10</sup> angegebenen Vorschrift hergestellt wurde. Diese Tropocollagenpräparate weisen einheitliches Molekulargewicht und guten Reinheitsgrad auf<sup>11</sup>.
- Für die Röntgenaufnahmen wurde das frisch ausgefällte Tropocollagen mit Pinzetten zu Faserbündeln gestreckt und bei + 1° luftgetrocknet.
- Denaturiertes Tropocollagen wurde durch 20minütiges Erhitzen der wäßrigen Suspension bei 80 bis 90°C und anschließend sofortiges Einfrieren und Lyophilisieren hergestellt.
- Ferner gelangte ein käufliches Collagenpräparat (Rinder-Achillessehnen-Collagen/Schuchardt) zur Anwendung für Sorptionsmessungen. Dieses Material ist citratpufferunlöslich (Quervernetzungen).

### 2.2. Debye-Guinier-Weitwinkeldiffraktionsmessungen

Es wurde eine fokussierende Guinier-Nonius-Kamera nach DE WOLFF<sup>12</sup> mit Quarzmonochromator und  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -Strahlung verwendet. Ein geschlossener Luftkreislauf versorgte das Kameragehäuse mit Luft definierter Feuchte und Temperatur (25°). - Bei vertikalem Einspannen der Faser in den Präparatehalter dieser Kamera werden Äquatorreflexe abgebildet, bei horizontalem Einspannen Meridianreflexe, eine ausgesprochene Fasertextur vorausgesetzt.

Alle Röntgenfilme wurden unter den gleichen Bedingungen entwickelt und auf einem DD2-Densitometer von Kipp & Söhne densitometriert. Zwei Reflexe waren auswertbar: einer bei etwa 2,8 Å, der andere bei etwa 12 Å. Der erste, ein Meridianreflex, diente zur Intensitätsmessung durch Planimetrieren; vom zweiten, einem Äquatorreflex, wurde die Lage bestimmt.

### 2.3. Sorptionsmessungen

Die Sorptionsisothermen wurden mit Hilfe einer von SIGNER, GÁL und BOLLIGER entwickelten, vollautomatischen Sorptionsapparatur aufgenommen. Für eine eingehende Beschreibung dieser Apparatur und der Meßtechnik sei verwiesen auf BOLLIGER, GÁL, SIGNER<sup>13</sup>.

## 3. Ergebnisse

### 3.1. Ergebnisse der Guinier-Weitwinkelröntgenbeugung

In Abb. 1 sind als Maß für die Intensität des helicalen 2,8-Å-Meridianreflexes\* die Reflexflächen in Funktion des Wassergehaltes (WG)\*\* aufgetragen.

Die Zunahme der Intensität des 2,8-Å-Meridianreflexes bei zunehmender Befeuchtung ist bekannt (ESIPOVA<sup>5a</sup>). Der Verlauf der Intensitätsänderung dieses Reflexes wurde nun von uns systematisch in einem Sorptions/Desorptions-Zyklus zwischen  $p/p_0 = 0$  bis 0,80 untersucht.

- Die absoluten Meßdaten für die Reflexflächen von drei Untersuchungsreihen unterscheiden sich um einen -

\* Für die Zuordnung der Weitwinkelröntgenreflexe zur Collagenstruktur sei verwiesen auf RAMACHANDRAN<sup>14</sup>.

\*\* WG = mg H<sub>2</sub>O/g Trockenprotein.

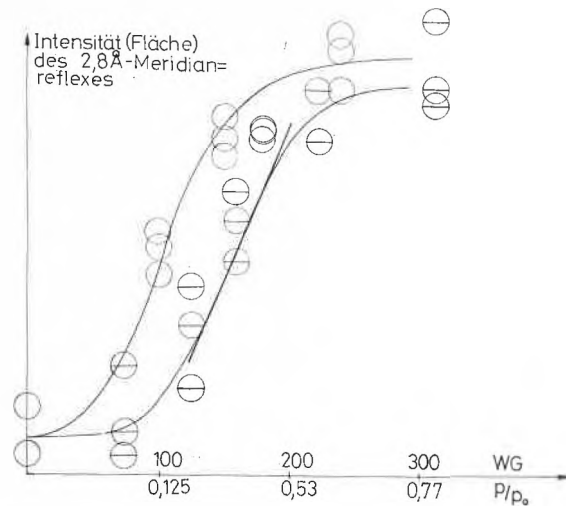


Abb. 1. Ordnung des Procollagens in Funktion des Wassergehaltes. Abszisse: Wassergehalt (WG) in mg Wasser pro g Trockensubstanz. Unter diesen linearen Maßstab sind drei Werte für  $p/p_0$  eingetragen. Diese Funktion verläuft auf der Abszisse jedoch nicht linear. Ordinate: Reflexintensität in willkürlichen Einheiten

für jede Meßreihe konstanten - Betrag, da die Collagenproben in Menge und Ordnungsgrad voneinander verschieden sind. Durch Verschieben längs der Ordinate können die Punkte innerhalb einer gewissen Fehlerbreite zur Deckung gebracht werden.

- Trotz möglicher Standardisierung der Aufnahme- und Auswertungsbedingungen verbleiben verschiedene, nicht kontrollierbare Fehlerquellen. Der relative Fehler der Reflexintensität am oberen Ende der Ordinate in Abb. 1 beträgt  $\pm 10\%$ .
- Innerhalb dieses recht großen Meßfehlers läßt sich jedoch aus Abb. 1 ablesen, daß die Intensität des 2,8-Å-Reflexes von 0 bis 60 mg H<sub>2</sub>O/g Prot. ( $p/p_0 = 0$  bis 0,10) konstant und praktisch gleich Null ist, zwischen 60 und 220 mg H<sub>2</sub>O/g Prot. ansteigt und bei einem WG von 220 bis 300 mg H<sub>2</sub>O/g Prot. (Mittel  $260 \pm 40$  mg), (bzw.  $p/p_0 = 0,58$  bis 0,74; Mittel  $\pm 0,66$ ) innerhalb des Meßfehlers wieder konstant wird.

<sup>1</sup> W. HARRINGTON und H. P. v. HIPPEL, *Adv. Prot. Chem.* 16 (1961) 1.

<sup>2</sup> W. TRAUB und A. PIEZ, *Adv. Prot. Chem.* 25 (1971) 320 f.

<sup>3</sup> H. B. BULL, *J. Amer. Chem. Soc.* 66 (1944) 1499.

<sup>4</sup> M. A. ROUCVIE und R. S. BEAR, *J. Amer. Chem. Leather Assoc.* 48 (1953) 735.

<sup>5</sup> a) N. G. ESIPOVA, N. S. ANDREEVA und T. V. GATOVSKAJA, *Biophysika* 3 (1958) 505. b) N. G. ESIPOVA und YU. N. CHIRGADZE, *Water in Biological Systems*, ed. L. P. KAYUSHIN, New York 1969.

<sup>6</sup> G. N. RAMACHANDRAN und R. CHANDRASEKHARAN, *Biopolymers* 6 (1968) 1649.

<sup>7</sup> Z. F. LALOWICZ und M. REMIN, *Inst. Med. Phys. Cracov* 75 (1971) 85.

<sup>8</sup> H. SUSI, J. S. ARNDT und J. R. CARROLL, *Biopolymers* 10 (1971) 1597.

<sup>9</sup> A. R. HALY und J. W. SNAITH, *Biopolymers* 10 (1971) 1681.

<sup>10</sup> G. REICH, *Kollagen*, Verlag Steinkopff, Dresden 1966.

<sup>11</sup> K. RIEDER, Lizentiatsarbeit, Bern 1971.

<sup>12</sup> P. M. DE WOLFF, *Acta Crystallogr.* 1 (1948) 207.

<sup>13</sup> W. BOLLIGER, S. GÁL und R. SIGNER, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 2659.

– Bei Durchlaufen eines Sorptions/Desorptions-Zyklus tritt Hysterese im helicalen Ordnungsgrad auf: bei Desorption ist die Reflexintensität für gleiche WG-Werte durchwegs größer als bei Sorption\*.

Bei Desorption geht die Gitterordnung stellenweise verloren, ohne daß das Reflexprofil breiter wird: die umgebenden Bereiche beugen durchaus noch in Phase. Der dazwischenliegende, weniger gut geordnete Bereich wird jedoch Anlaß zur Untergrundschwärzung geben. In der Tat nimmt die Untergrundschwärzung der Collagenaufnahmen im oberen Teil der Desorptionskurve stark zu, während die Intensität des 2,8-Å-Reflexes sich nur wenig verändert\*\*.

Damit drängt sich eine Möglichkeit auf, die Hystereschleife mit realen Strukturänderungen zu deuten. Die ungeordnete Collagenfaser besteht aus zahlreichen, nicht kohärent beugenden, sehr kleinen Bezirken mit Nahordnung. Sie erscheint demnach «röntgenamorph». Im gleichen Maße, wie sie Wasser aufnimmt, werden von einem bestimmten Schwellenwert an die geordneten (kohärent beugenden) Bezirke größer.

Umgekehrt kann aus der optimal mit Wasser gesättigten Collagenfaser ein Teil des Wassers abgegeben

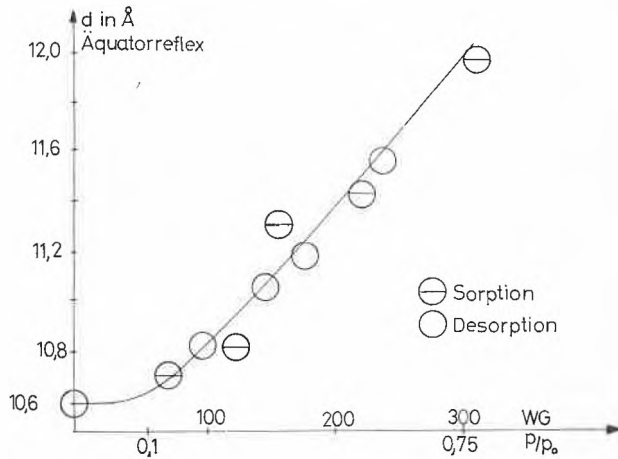


Abb. 2. Lage des 10,6-Ångström-Äquatorreflexes in Funktion des Wassergehalts. Abszisse: Wassergehalt (WG) wie in Abb. 1. Darunter sind zu Vergleichszwecken zwei Werte von  $p/p_0$  eingetragen. Diese Funktion verläuft auf der Abszisse jedoch nicht linear. Ordinate in Ångström

\* In diesem Zusammenhang sei kurz erwähnt, was das Auftreten bzw. Verschwinden der Collagenreflexe in Begriffen von Gitterdimensionen bedeutet: Scharfe Reflexe treten bei Röntgenbeugung auf, wenn 100 bis 400 Gitterabstände kohärent beugen. Darunter erscheinen verbreiterte Reflexe, und wenn weniger als etwa 20 Gitterperioden in Phase beugen, verschwinden die Reflexe in der Untergrundschwärzung. Am oberen Ende der Kurve in Abb. 1 beugen demnach einige Dutzend Gitterabstände in Phase; d. h. die geordneten Bezirke sind einige wenige 100 Å groß.

\*\* Neben der erwähnten Kristallitgrößenverbreiterung, die eine Funktion von  $\tan \theta$  ist, spielt in makromolekularen organischen Stoffen auch die Fehlorderungsverbreiterung (prop.  $1/\cos \theta$ ) eine bedeutende Rolle für die Reflexverbreiterung. Da hier stets ein und derselbe Reflex betrachtet wird, ist die  $\theta$ -Abhängigkeit der Reflexintensität nicht überprüfbar. Wir beschränken uns daher auf die Diskussion der Vorgänge in Begriffen der Kristallitgröße und verwenden den Oberbegriff der Gitterordnung.

werden, ohne daß die geordneten Bezirke vorerst kleiner werden. Der kristallographische Ordnungsgrad hinkt mithin bei einem Sorptions/Desorptions-Zyklus hinter dem Wassergehalt nach.

Abb. 2 zeigt das Verhalten des 10,6-Å-Äquatorreflexes in einem Sorptions-Desorptions-Zyklus.

Der  $d$ -Wert von 10,6 Å dieses Reflexes bleibt bis WG 60 mg  $H_2O/g$  Prot.  $p/p_0 = 0$  bis 0,1) konstant, verschiebt sich dann mit zunehmendem WG auf 12 Å bei 300 mg  $H_2O/g$  Prot. Dieser Befund stimmt befriedigend mit demjenigen von ROUGVIE<sup>4</sup> überein. Mittels Regressionsrechnung wurde für den linearen Teil der Kurve in Abb. 2 ein Korrelationskoeffizient von 0,961 gefunden.

Die Verschiebungen dieses Reflexes zeigen bei Sorption und Desorption keine Hysterese.

### 3.2. Ergebnisse der Sorptionsmessungen

#### 3.2.1. Sorptionsisothermen

Abb. 3 gibt die 25°C-Isothermen wieder von:

- nativen, luftgetrockneten Tropicollagenfasern,
- nativem lyophilisiertem Tropicollagen,
- hitzenaturiertem Tropicollagen,
- Achillessehnen-Collagen der Firma Schuchardt.

Das Trockengewicht aller Proben wurde bei  $p/p_0 = 0,00025$  (= 0,006 Torr) ermittelt.

Von Interesse ist vor allem ein Vergleich der Isothermen von nativem und denaturiertem Tropicollagen (Kurven 2 und 3, Abb. 3): Im ganzen  $p/p_0$ -Bereich 0,1 bis 0,9 bindet die denaturierte Form signifikant weniger Wasser als die native. Bei gleichbleibender Primärstruktur – bei Hitzenaturierung zerfällt die Tripelhelix in einen Knäuel aus Einzelsträngen – äußert sich der Verlust an Sekundär/Tertiär- und Quartär-Struktur in einer Herab-

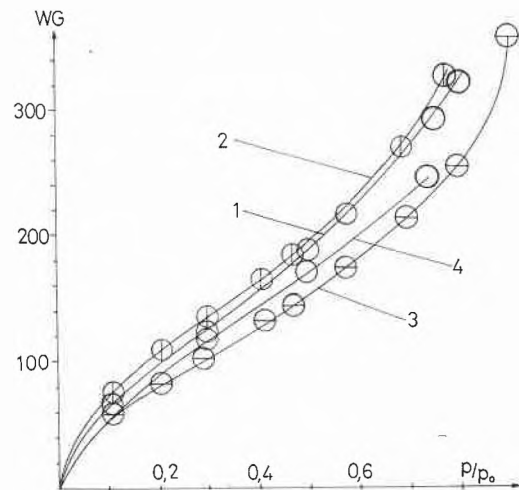


Abb. 3. 25°-Sorptionsisothermen von 1. luftgetrockneten Fasern von nativem Tropicollagen, 2. lyophilisiertem nativem Tropicollagen, 3. denaturiertem Tropicollagen (lyophilisiert), 4. Collagen/Schuchardt

setzung der Wasserbindefähigkeit. Dieser neue Befund weist auf einen strukturabhängigen Wassereinbau hin.

Die Isothermen von nativem, lyophilisiertem und faserluftgetrocknetem Tropocollagen unterscheiden sich nur sehr geringfügig. Diese weitgehende Unabhängigkeit der sorbierten Wassermenge von der inneren Oberfläche des Sorbens wurde von BENSON<sup>15</sup> an Bovin Serum Albumin und Ovalbumin sowie von SIGNER und GÁL<sup>16</sup> an Casein festgestellt.

- Für Proteine (u. a. quellbare Sorbentien) stellt also die Wassersorption eine spezifische molekulare Eigenschaft dar.

Ein Vergleich der Isothermen von nativem, praktisch unvernetztem Tropocollagen mit derjenigen von Achillessehnen-Collagen (Kurve 4, Abb. 3) zeigt, daß die Wasserbindefähigkeit des quervernetzten Collagens im mittleren und höheren  $p/p_0$ -Bereich signifikant geringer ist.

- Der Vernetzungsgrad (Quartärstruktur) bestimmt in diesem Dampfdruckgebiet den Quellungsdruck und somit den Isothermenverlauf.

### 3.2.2. Kinetik der Wassersorption

- Strukturelle Veränderungen im Sorbens bei Wassersorption können sich in einer Beeinflussung der Sorptionskinetik äußern (BRANDT und BUDRYS<sup>17</sup>, CRANK und PARK<sup>18</sup>).

Die Halbwertszeiten\* ( $T_{1/2}$ ) der einzelnen Sorptionsstufen (von je  $\Delta p/p_0 = 0,1$ ) sind in Abb. 4, die Initialgradienten\* ( $\Delta G/\Delta T = 30$  min) derselben Stufen in Abb. 5 aufgetragen, für die native und denaturierte Form des Tropocollagens.

- Der Gang der Kurven 1 (native Form) unterscheidet sich in beiden Darstellungen signifikant von demjenigen der Kurven 2 (denaturierte Form). In Abb. 5 durchlaufen beide Kurven zwischen  $p/p_0$  0,40 und

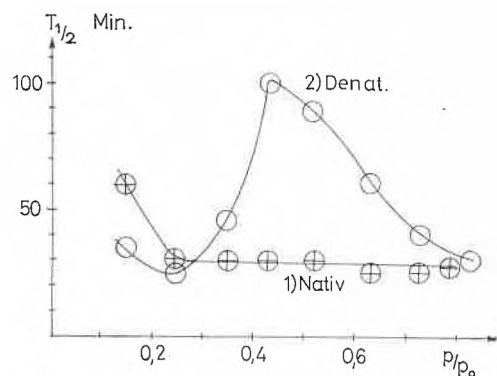


Abb. 4. Halbwertszeiten ( $T_{1/2}$ ) der Sorptionsstufen  $p/p_0$  0,1 → 0,2 ... 0,7 → 0,8. Kurve 1: natives Tropocollagen (lyophilisiert), Kurve 2: denaturiertes Tropocollagen (lyophilisiert)

- \* Beide Größen sind nur innerhalb einer Meßreihe vergleichbar, da sie an verschiedenen Proben ermittelt wurden.

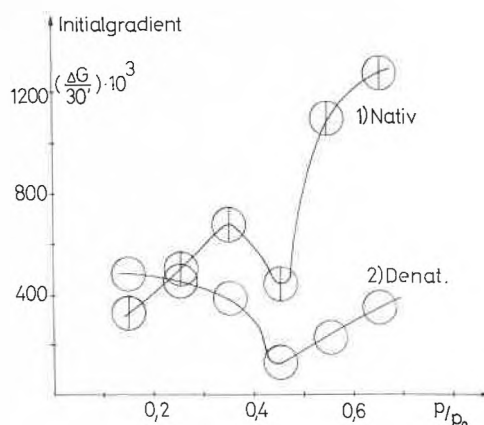


Abb. 5. Initialgradient [initiale Gewichtszunahme pro Zeiteinheit  $\{\Delta G(\text{mg})/\Delta T (= 30 \text{ min})\}$ ] der Sorptionsstufen  $p/p_0$  0,1 → 0,2 ... 0,7 → 0,8. Kurve 1: natives Tropocollagen (lyophilisiert), Kurve 2: denaturiertes Tropocollagen (lyophilisiert)

0,50 ein Minimum. Während die Werte für die denaturierte Form (Kurve 2) oberhalb dieses Dampfdruckgebietes stets unter dem Ausgangswert bleiben, steigt die Sorptionsgeschwindigkeit in der nativen Form auf das 3- bis 4fache des Ausgangswertes an, um zwischen  $p/p_0$  0,5 bis 0,6 wieder abzufallen. Eine Paralleltät in der  $p/p_0$ -Abhängigkeit der Sorptionsgeschwindigkeit zu derjenigen der Intensität des 2,8-Å-Meridianreflexes (Abb. 1) wird hier deutlich.

## 4. Diskussion

Von  $p/p_0$  0 bis 0,10 (WG 60 mg/g) verändert sich weder der 2,8-Å-Meridianreflex noch der 10,6-Å-Äquatorreflex. In diesem Dampfdruckbereich wird das sorbierte Wasser nicht in die geordneten Bezirke der Collagenmolekel eingelagert, sondern in die ungeordneten «Fibrillar bands» (ROUGVIE und BEAR<sup>4</sup>), welche mit der Weitwinkeldiffraktion nicht erfaßt werden, sich aber in variabler Untergrundschwärzung manifestieren (vgl. S. 114).

- Von 60 bis  $260 \pm 40$  mg  $\text{H}_2\text{O}/\text{g}$  ( $p/p_0 = 0,1$  bis 0,75) wird Wasser sowohl in die Tripelhelix als auch interfibrillär in die geordneten Bezirke («interbands») eingebaut. Bei einem WG von etwa 300 mg  $\text{H}_2\text{O}/\text{g}$  Protein sind die helicalen Strukturen voll ausgebildet, und weitere Wasseraufnahme findet nur noch interfibrillär statt.
- Dieser Befund ist in guter Übereinstimmung mit Resultaten aus IR-Messungen (SUSI *et al.*<sup>8</sup>), welche kontinuierliche und charakteristische Verschiebungen der Collagen-IR-Banden (Amid II) im Dampfdruckgebiet von  $p/p_0 = 0$  bis 0,75 zeigen. Kalorimetrische Mes-

<sup>14</sup> G. N. RAMACHANDRAN, *Treatise on Collagen*, Academic Press, London/New York 1967.

<sup>15</sup> S. W. BENSON und D. A. ELLIS, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 2105.

<sup>16</sup> R. SIGNER und S. GÁL, *Makromol. Chem.* 64/66 (1961) 259.

<sup>17</sup> W. W. BRANDT und R. S. BUDRYS, *J. phys. Chem.* 69 (1964) 600.

<sup>18</sup> P. CRANK und G. S. PARK, *Diffusion in Polymers*, Academic Press, London 1968.

sungen von HALY und SNAITH<sup>9</sup> hatten bereits gezeigt, daß in Collagen/Wasser-Systemen bis zu einem WG von 300 mg/g kein ausfrierbares Wasser feststellbar ist.

Bei Durchlaufen eines Sorptions/Desorptions-Zyklus zeigt der helicale Ordnungsgrad Hysterese. Hierzu bietet sich eine strukturelle Deutung an (siehe S. 114). Die Verschiebungen des 10,6-Å-Äquatorreflexes dagegen verlaufen bei Sorption und Desorption ohne Hysterese proportional zu  $\Delta WG$ .

Das in helicale Strukturen eingelagerte Wasser wird zwischen  $p/p_0$  0 bis 0,75 sorbiert; das Energiespektrum der wasseraktiven Haftstellen ist also ein sehr breites. Der sigmoide Verlauf der Kurve in Abb. 1 mit einem Maximum der Neigungstangente zwischen WG 140 und 180 mg H<sub>2</sub>O/g zeigt jedoch, daß im  $p/p_0$ -Bereich 0,35 bis 0,48 (Mittel 0,415) der Wassereinbau in helicale Strukturen der geordneten Bezirke am intensivsten ist.

Denaturiertes Tropocollagen bindet signifikant weniger Wasser als die native Form. – Von Interesse ist die Tatsache, daß neben der Primärstruktur höhere konformative Ordnungszustände die Wasserbindfähigkeit entscheidend beeinflussen können. – Diese Beobachtung weist eher auf einen Wassereinbau in Form von spezifischen inter- oder intracatenaren HOH-Brücken hin als auf Bildung von Wasserketten entlang den Peptidbindungen.

Die Halbwertszeit  $T_{1/2}$  ist oberhalb  $p/p_0 = 0,25$  praktisch unabhängig vom Dampfdruckgebiet bei geordnetem Wassereinbau unter Kristallisation des Proteins, während  $T_{1/2}$  bei Wasseraufnahme in die denaturierte, amorphe Form unter Quellung stark  $p/p_0$ -abhängig ist.

Der Initialgradient durchläuft für beide Formen zwischen  $p/p_0$  0,40 bis 0,50 ein Minimum, zeigt jedoch oberhalb dieses Dampfdruckgebietes einen signifikant unterschiedlichen Verlauf für die native Form (Abb. 5). Hier zeichnet sich eine Parallelität zur Bildung helicaler Strukturen ab (vgl. 3.1).

Im Dampfdruckgebiet  $p/p_0 = 0,4$  bis 0,5 ist approximativ die Hälfte des strukturell gebundenen Wassers sorbiert, durchläuft die Intensitätszunahme des helicalen 2,8-Å-Reflexes vs. WG ein Maximum und beginnt ein signifikanter Anstieg der Sorptionsgeschwindigkeit. Diese Koinzidenz weist auf einen zweistufigen Wassereinbau in die Helix hin.

- Das bereits erwähnte Collagenstrukturmodell von RAMACHANDRAN<sup>6</sup> zeigt, daß zwei unterschiedliche HOH-Brücken pro Tripeptideinheit ( $=O_{1A}HOH \cdot O_{0B}$  und  $=O_{1A}HOH \cdot N_{1B}$ ) stereochemisch möglich sind.
- Experimentelle Evidenz für die Richtigkeit dieses Modelles liegt nur wenig vor.
- Die hier beschriebenen Untersuchungen leisten einen Beitrag zur Abklärung des Mechanismus der Primärhydratation von Collagen und scheinen mit dem Ramachandran-Modell im Einklang zu stehen.

Für wertvollen Rat, Diskussion und Interesse an dieser Arbeit sei Herrn Professor R. SIGNER, Professor HS. NITSCHMANN und Professor E. SCHMIDT der herzlichste Dank ausgesprochen.

Der röntgenographische Teil dieser Arbeit entstammt der Lizentiatsarbeit von P. HIRTER, Bern 1972, unter Leitung von R. Giovanoli.

Die Sorptionsmessungen wurden durch Kredite des Schweizerischen Nationalfonds und der CIBA-GEIGY AG ermöglicht.

## Vergleichende optische Untersuchungen an modifizierten Gelatinen und an Kalbshautkollagen Einfluß der Modifizierung auf das konformative Verhalten

Von A. GARDI, HS. NITSCHMANN\* und K. RIEDER

Institut für organische Chemie der Universität Bern und Zentrallaboratorium des Blutspendedienstes des Schweizerischen Roten Kreuzes in Bern

Professor Rudolf Signer zum 70. Geburtstag gewidmet

### Summary

Results of optical measurements (UV and CD) on gelatin with intracatenar cross-links, on a number of otherwise modified gelatins and on citrate-soluble calf skin collagen in dependence of the temperature are presented. From these results, especially from CD measurements, conclusions as to the amount of helical chain segments in very diluted solutions at low temperature can be drawn. The degree of helicity depends on the average molecular weight as well as on chemical modification.

The strongest inhibition of helix formation in undegraded gelatin resulted from intracatenar cross-linking, as it has been described in a previous paper<sup>2</sup>. Helicity in degraded gelatins depends not only on the average molecular weight ( $M_n$ ) but also on the conditions of degradation (alkaline, acidic, oxydative). Though gel formation of more concentrated gelatin solutions is a result of reforming helical structures, the relation between optically determined helicity in dilute solutions and the gel melting points of 2 to 4% solutions differs with the preparations here investigated. No simple, uniformly valuable correlation between the two values was found.

\* Autor, an den Anfragen zu richten sind. Adresse: Institut für organische Chemie, Erlachstraße 9a, Postfach 89, CH-3000 Bern 9

## 1. Einleitung

Das Gelieren warm zubereiteter Gelatinelösungen beim Abkühlen beruht auf einer unvollständigen, stark gestörten Rückbildung der in nativem Kollagen vorliegenden Tripelhelix durch sich vereinigende Peptidketten-segmente. Es handelt sich also um eine partielle Renaturierung. Erwärmt man das Gel, so erfolgt wieder Denaturierung (Helix-Knäuel-Übergang), beobachtbar als Verflüssigung. Wie alle Denaturierungen erfolgt auch diese Gelverflüssigung in einem engen Temperaturbereich, so daß man von einem Gelschmelzpunkt spricht. Dieser Gelschmelzpunkt hängt von der Herkunft, der Herstellungsart und vom mittleren Molekulargewicht der Gelatine sowie von der Konzentration ab; aber kaum vom Elektrolytmilieu. Transfusionslösungen mit modifizierter Gelatine als Kolloid werden heute in zunehmendem Maße in der Schockbekämpfung als Plasmaersatzmittel eingesetzt<sup>1</sup>. Von den an solche Präparate gestellten Anforderungen betrifft eine, die besonders aus Kreisen der Militärmedizin gestellt wird, den Gelschmelzpunkt. Sie besteht darin, daß diese Gelatinelösungen bei einer Konzentration von 3,5 bis 6,0% und einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel)  $M_n \geq 22000$  bis gegen 0°C flüssig bleiben sollten. Um diese Bedingung zu erfüllen, muß die Gelatine chemisch so modifiziert werden, daß eine Rückbildung der Kollagenhelix sehr erschwert ist. Die heute gebräuchlichste Methode besteht darin, die Peptidketten der Gelatine chemisch oder enzymatisch in kleinere Bruchstücke zu zerlegen und diese Bruchstücke mit geeigneten Reagentien intermolekular zu vernetzen, so daß unter Wiederanstieg der Teilchengröße verzweigte Moleküle entstehen. Die Rückbildung von Tripelhelixsegmenten ist nach dieser Modifikation wegen der kürzeren freien Kettenlänge stark behindert. Bei Anwendung dieser Methode ist es möglich, Produkte zu erhalten, die bei einem  $M_n$  von maximal etwa 25000 in 4,0-prozentiger Lösung bei 0°C flüssig bleiben. Noch größere verzweigte Moleküle lassen sich aber wegen präparativer Schwierigkeiten auf diesem Wege nicht erhalten. Eine weitere Möglichkeit gezielter Modifizierung besteht darin, die Gelatine-Kettenmoleküle in der denaturierten, also in der Knäuel-Form, durch intramolekulare bzw. intracatenare Vernetzung so zu fixieren, daß sich die gelösten Ketten beim Abkühlen nicht mehr in die Helix-Konformation einordnen können. GARDI und NITSCHMANN<sup>2</sup> haben kürzlich gezeigt, daß nach Einführung einer genügenden Zahl intracatenarer Amidbindungen zwischen freien Carboxylgruppen und Aminogruppen mit Hilfe eines wasserlöslichen Carbodiimids eine 4,0-prozentige Gelatinelösung mit  $M_n = 40000$  bis 45000 bei 0°C nicht mehr geliert. Die Analyse hat etwa 7 Brückenbindungen pro Mol Gelatine gemittelt ergeben. Neben dem Gelschmelzpunkt wird die Viskosität drastisch gesenkt. In der Gelchromatographie an Sepharose 6B wird die so modifizierte Gelatine trotz gleichem  $M_n$  stärker retardiert als die Ausgangsgelatine. Dies alles sind Hinweise darauf, daß

die Kettenknäuel in einer relativ dichten Form fixiert wurden.

Zur Abklärung der Frage, wie weit eine derart mit Carbodiimid intracatenar vernetzte Gelatine noch in der Lage ist, temperaturbedingte Konformationsumwandlungen im Sinne einer reversiblen Helixbildung einzugehen, führten wir UV- und CD-Messungen bei verschiedenen Temperaturen durch. Diese Methoden sind besonders geeignet, Konformationsumwandlungen zu verfolgen und den Helixgehalt von Gelatine in Wasser zu ermitteln. Neben dem erwähnten Präparat wurden zu Vergleichszwecken mehrere andere, unterschiedlich hergestellte Gelatinepräparate sowie lösliches Kalbshaut-Kollagen untersucht. Wir berichten im folgenden über optische Untersuchungen an inter- und intracatenar vernetzten sowie an alkalisch und oxidativ abgebauten Gelatinepräparaten in verdünnter Lösung. Solche verdünnte Lösungen zeigen, auch wenn sie nicht mehr gelieren, doch noch temperaturabhängige Konformationsumwandlungen.

## 2. Material und Methoden

Untersuchte Präparate:

- Citratpufferlösliches Kollagen (Tropokollagen) aus Kalbshaut, hergestellt nach REICH<sup>3</sup>, nativ, tripelhelical. MG etwa 300000.
- Rindshautgelatine alkalischer Herstellungsart (Gelatinefabrik Winterthur);  $M_n = 42000$ .
- Rindshautgelatine alkalischer Herstellungsart (Gelatinefabrik Rousselot-Kuhlmann, France);  $M_n = 40000$ .
- Gelatine 7063 A, Schweinshautgelatine saurer Herstellungsart;  $M_n = 43300$ .
- Mit wasserlöslichem Carbodiimid intracatenar vernetztes Gelatinepräparat.  $M_n$  etwa 40000; etwa 7 Brückenbindungen pro Mol. Nähere Beschreibung bei<sup>2</sup>.
- Physiogel®. Vom Blutspendedienst des Schweizerischen Roten Kreuzes hergestelltes Plasmaersatzmittel;  $M_n = 23000$ <sup>4</sup>.
- Haemaccel®. Plasmaersatzmittel der Behringwerke Marburg. Mit Diisocyanat vernetzt;  $M_n = 21000$ <sup>5</sup>.
- Gelifundol®. Plasmaersatzmittel der Firma Biotest, Frankfurt am Main. Mit Glyoxal vernetzt, sogenannte Oxypolygelatine<sup>6</sup>;  $M_n$  etwa 19000.
- Präparate aus zwei Abbaureihen mit Gelatine Winterthur:
  - a) Alkalischer Abbau: eine 8,5-prozentige Gelatinelösung wurde auf pH 10,0 gebracht und im Rührautoklaven bei 2 atü N<sub>2</sub> und 250 UpM abgebaut. Nach 9, 12, 25 und 90 Minuten wurden je 200 ml entnommen, nach Verdünnung auf 400 ml auf pH 7,0 gebracht und durch Ionenaustausch entsalzt.

<sup>1</sup> Modified Gelatins as Plasma Substitutes, *Bibl. haemat.* 33, Karger, Basel/New York 1969.

<sup>2</sup> A. GARDI und Hs. NITSCHMANN, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 2468.

<sup>3</sup> C. REICH, *Kollagen*, S. 26, Verlag Steinkopff, Dresden 1966.

<sup>4</sup> H. R. STOLL und Hs. NITSCHMANN, in *Modified Gelatins as Plasma Substitutes*, *Bibl. haemat.* 33, 81-95, Karger, Basel/New York 1969.

<sup>5</sup> DBF 1 155134 (1964).

<sup>6</sup> L. RÓKA, in *Modified Gelatins as Plasma Substitutes*, *Bibl. haemat.* 33, 75-7, Karger, Basel/New York 1969.

b) Oxidativer Abbau<sup>7</sup>: eine 5,0-prozentige Gelatinelösung wurde bei pH 7,0 während 30 Minuten bei 90°C unter Rühren mit variablen Mengen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> umgesetzt (0,0, 0,25, 0,50, 1,0, 2,0 und 5,0 mMol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pro g Gelatine). Durch zwanzigminütiges Autoklavieren bei 120°C wurde anschließend ein eventueller Reagensüberschuß zerstört. Nach Entsalzen mittels Ionenaustausch wiesen die Lösungen, mit Jodstärkepapier geprüft, kein Peroxid mehr auf.

– Alkalisches abgebaute und mit 25 mMol Bernsteinsäureanhydrid pro 100 g Gelatine succinylierte Gelatine Rousselot.

Messungen:

Die UV-Messungen erfolgten auf einem Beckman-DB-Spektrophotometer, die CD-Messungen auf einem Roussel-Jouan-Dichrographen. Beide Geräte waren mit einem thermostatisierbaren Küvettenraum versehen. Für die Berechnung des Zirkulardichroismus wurde als mittleres Molekulargewicht pro Aminosäurerest für Rindshautgelatine und Tropokollagen 90,5 und für Schweinshautgelatine 91,3 angenommen<sup>8</sup>. Die Konzentrationsbestimmung der Gelatinelösungen erfolgte mit der Biuret-Methode<sup>9</sup> oder nach KJELDAHL; die M<sub>n</sub>-Bestimmungen wurden mit dem Konzentrationsosmometer nach NITSCHMANN *et al.*<sup>10</sup> durchgeführt.

### 3. Resultate

Beim langsamen Aufwärmen einer 0,05-prozentigen Rohgelatinelösung\* (M<sub>n</sub> = 40 000) zeigt die UV-Transmission bei 231 mμ eine deutliche Diskontinuität in Form einer breiten Stufe zwischen 10 und 25°C (Abb. 1). Ähn-

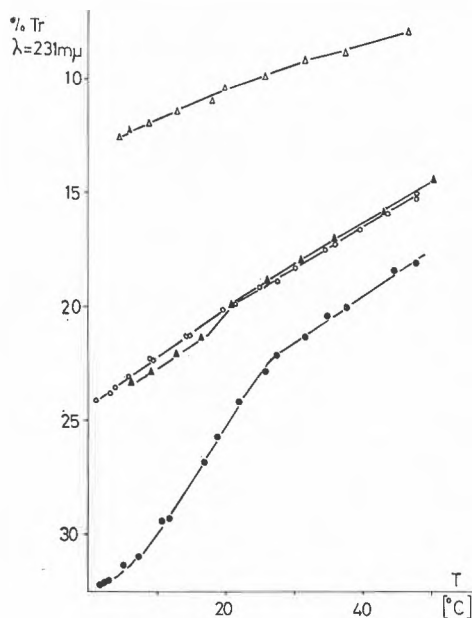


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der UV-Transmission bei 231 mμ von Gelatine Winterthur (●-●), mit Carbodiimid intracatenar vernetzter Gelatine Winterthur (○-○), Physiogel® (▲-▲) und Gelifundol® (△-△). Gelatinekonzentration = 0,05% in 0,02 M Phosphatpuffer und physiologischer Kochsalzlösung, pH 7,2. Die Lösungen wurden vor der Messung während mindestens 24 Stunden bei 0 bis 2°C gealtert. Gelifundol® zeigt stark erniedrigte Transmissionswerte, da die Reaktion von Glyoxal mit Gelatine bei der o.p.c.-Herstellung ein dunkel gefärbtes Produkt mit erhöhter UV-Absorption ergibt

\* Bei dieser Konzentration kann kein eigentliches Gelieren mehr beobachtet werden.

liche Kurven erhält man bei der Messung der Viskosität, der optischen Drehung oder der Lichtstreuung in Abhängigkeit von der Temperatur<sup>11</sup>. Der Mittelpunkt des Übergangs (T<sub>m</sub>) liegt bei 16 bis 18°C. Diese Stufe tritt bei den drei gleichzeitig untersuchten modifizierten Gelatinepräparaten Physiogel® (M<sub>n</sub> = 23 000), Gelifundol® (M<sub>n</sub> = 19 000) und dem mit Carbodiimid intramolekular vernetzten Präparat (M<sub>n</sub> = 40 000) kaum oder überhaupt nicht mehr auf.

Wird das mittlere Teilchengewicht einer Rohgelatine durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Behandlung verkleinert, so erscheint die Stufe weniger ausgeprägt, sie ist jedoch auch bei einem M<sub>n</sub> von etwa 12 000 noch deutlich erkennbar (Abb. 2a). Dies ganz im Gegensatz zu alkalisch abgebauten Gelatinen, wo bereits bei einem M<sub>n</sub> von 25 000 keine Stufe mehr auftritt (Abb. 2b).

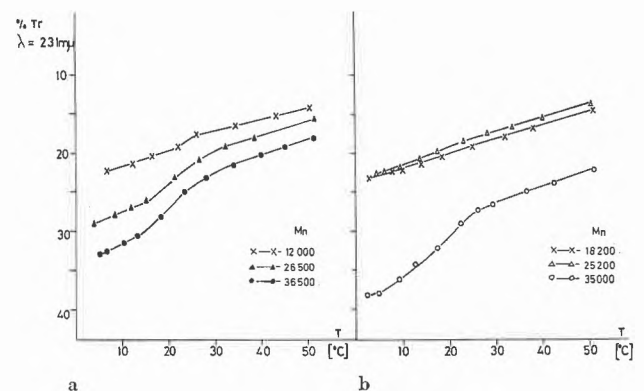


Abb. 2a. Temperaturabhängigkeit der UV-Transmission von oxidativ abgebauter Gelatine Winterthur. Meßbedingungen s. Legende zu Abb. 1

Abb. 2b. Temperaturabhängigkeit der UV-Transmission von alkalisch abgebauter Gelatine Winterthur. Meßbedingungen s. Legende zu Abb. 1

In Abb. 3 sind die CD-Spektren von säurelöslichem Tropokollagen und zwei verschiedenen Rohgelatinen alkalischer Herstellungsart bei 2°C und 38°C dargestellt (bei 38°C darf man mit vollständiger Denaturierung rechnen).

Die gemessenen Δε-Werte für die Helix- und die denaturierte Form sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Zirkulardichroismusparameter von säurelöslichem Kollagen und alkalisch gewonnenen Gelatinen

λ	Δε			
	Tropokollagen nativ	renaturiert	Gelatine Rousselot	Gelatine Winterthur
<i>Helix-Form</i> (4°C)				
198 mμ	-15,4	-11,7	-13,4	-12,9
221 mμ	+ 2,0	+ 1,36	+ 1,22	+ 0,89
<i>Denaturierte Form</i> (34 bis 38°C)				
198 mμ	- 3,4		- 3,0	- 3,7
221 mμ	~ - 0,3	~ - 0,2	~ - 0,2	~ - 0,2

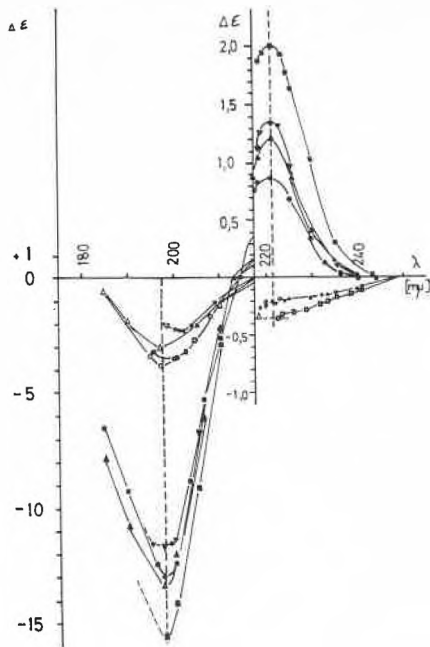


Abb. 3. CD-Spektren von nativem (■-■) und teilweise renaturiertem (▼-▼) Tropokollagen, Gelatine Rousselot (▲-▲) und Gelatine Winterthur (●-●) bei 2°C (ausgefüllte Zeichen) und 38°C (offene Zeichen). Die Meßpunkte sind den Schreiberkurven entnommen. Eiweißkonzentration = 0,20 bis 0,25%, Kollagen in 0,1M Citratpuffer, pH 3,7, Gelatinen in H<sub>2</sub>O, pH 7,0. Die Lösungen wurden vor der Messung während 6 Tagen bei 0°C gealtert. Vorbehandlung des teilweise renaturierten Tropokollagens: eine verdünnte Lösung des nativen Kollagens wurde während 20 Minuten auf 60°C erhitzt und anschließend während zwei Tagen bei +4°C renaturiert

Die an nativem Tropokollagen bei 2°C gemessenen Werte stimmen gut mit den von PIEZ und SHERMAN<sup>12</sup> für Rattenschwanzkollagen angegebenen Werten überein ( $\Delta \epsilon_{197} = -15,6$ ;  $\Delta \epsilon_{221} = +2,18$ ; mit  $\epsilon = \theta/3300$ ). Diese Werte werden beim hitzedenaturierten und durch 48stündiges Aufbewahren bei +4°C renaturierten Tropokollagen begrifflicherweise nicht mehr erreicht; die prozentuale Differenz bei 198 m $\mu$  bzw. 221 m $\mu$  ist jedoch von vergleichbarer Größe (24% bzw. 32%). Hier tritt wiederum ein Unterschied zu den alkalisch behandelten Gelatinen zutage:

Das positive Maximum der Gelatinen bei 221 m $\mu$  ist sehr viel weniger stark ausgebildet als dasjenige des Kollagens (44 bis 61%), während das negative Maximum bei 198 m $\mu$  für alle Präparate ähnliche Werte aufweist. Ein Vergleich mit teilweise renaturiertem Tropokollagen zeigt, daß die  $\Delta \epsilon$ -Werte der alkalisch gewonnenen Gelatinen unerwartet hoch sind: wie es zu erwarten war, sind die  $\Delta \epsilon_{221}$ -Werte der Gelatinen kleiner als derjenige von renaturiertem Kollagen, dagegen sind die negativen Maxima der Gelatinen bei 198 m $\mu$  sogar stärker ausgebildet als das Maximum von renaturiertem Kollagen.

Bei den modifizierten Gelatinepräparaten sind die bei 2°C gemessenen Maxima sehr viel kleiner, als dies bei den Rohgelatinen der Fall ist, dagegen sind die der denaturierten Form zuzuschreibenden, bei 34°C gemessenen Kurven mit denjenigen des Rohmaterials iden-

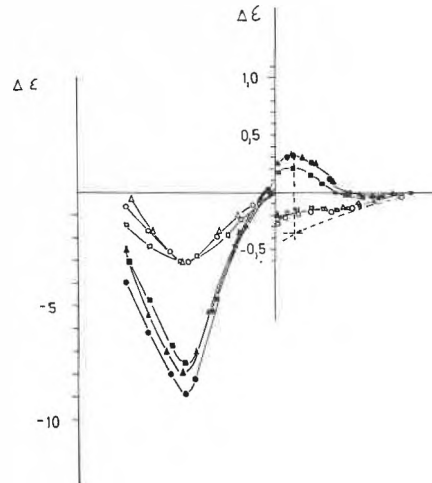


Abb. 4. CD-Spektren von modifizierten Gelatinepräparaten: Physogel® (●-●), alkalisch abgebaute und succinylierte Gelatine Rousselot (■-■) und mit Carbodiimid intracatenar vernetzte Gelatine Winterthur (▲-▲) bei 2°C (ausgefüllte Zeichen) und bei 34°C (offene Zeichen). Die Meßpunkte sind den Schreiberkurven entnommen. Eiweißkonzentration 0,20 bis 0,25%

tisch (Abb. 4). Die Tatsache, daß die CD-Spektren aller untersuchten Gelatinen trotz großer Unterschiede bei 2°C bei 34 bis 38°C praktisch identisch sind, deutet darauf hin, daß alle Präparate bei dieser Temperatur die gleiche denaturierte Konformation einnehmen. Daß diese Konformation nicht vollständig ungeordnet sein kann, wird durch die Existenz eines kleinen Sattels im negativen Bereich bei 220 bis 230 m $\mu$  angedeutet. Dieser Sattel ist bei Tropokollagen bei 40°C weniger stark ausgebildet. TIFFANY und KRIMM<sup>13</sup> fanden an Rattenschwanzkollagen, das während einer halben Stunde bei 40°C denaturiert worden war, in diesem Bereich nur noch einen stetigen Anstieg zum negativen Maximum bei 198 m $\mu$ , wie er durch die gestrichelte Linie in Abb. 4 dargestellt ist. Diese letztere Kurve erst ist nach den genannten Autoren dem vollständig statistisch ungeordneten Knäuel zuzuordnen.

Die Temperaturabhängigkeit der beiden CD-Maxima, dargestellt als Differenz zum Wert für den denaturierten Zustand (Abb. 5 a, 5 b), ergibt ein weiteres, recht überraschendes Resultat. Wie bei der UV-Messung tritt zum Teil auch hier eine Stufe auf, für natives Kollagen in einem sehr engen Temperaturbereich mit  $T_m = 35,5^\circ\text{C}$ , für renaturiertes Kollagen in einem breiten Intervall mit  $T_m = 25$  bis  $27^\circ\text{C}$ . Dieses Bild erhält man sowohl bei 198 m $\mu$  wie bei 221 m $\mu$ . Gemessen bei 221 m $\mu$  tritt die

<sup>7</sup> C. DEASY und SR. MICHELE, *J. Amer. Leather Chem. Assoc.* 60 (1965) 665.

<sup>8</sup> J. E. EASTOE, in *Treatise on Collagen*, Vol. I (G. N. RAMACHANDRAN, Ed.), S. 52, Academic Press, London/New York 1967.

<sup>9</sup> B. LANGE, *Kolorimetrische Analyse*, Verlag Chemie, Weinheim 1956.

<sup>10</sup> HS. NITSCHMANN, H. R. GYGAX, P. MOSER und H. R. STOLL, *Vox Sang.* 12 (1967) 106.

<sup>11</sup> P. H. VON HIPPEL, in *Treatise on Collagen*, Vol. I (G. N. RAMACHANDRAN, Ed.), S. 253, Academic Press, London/New York 1967.

<sup>12</sup> K. A. PIEZ und M. R. SHERMAN, *Biochem.* 9 (1970) 4129.

<sup>13</sup> M. L. TIFFANY und S. KRIMM, *Biopolymers* 8 (1969) 347.

Umwandlungsstufe auch bei den Rohgelatinen und teilweise, wenn auch schwächer ausgebildet, sogar bei den modifizierten Gelatinepräparaten auf. Legt man jedoch die bei 198 mμ gemessenen Werte zugrunde, so ist die

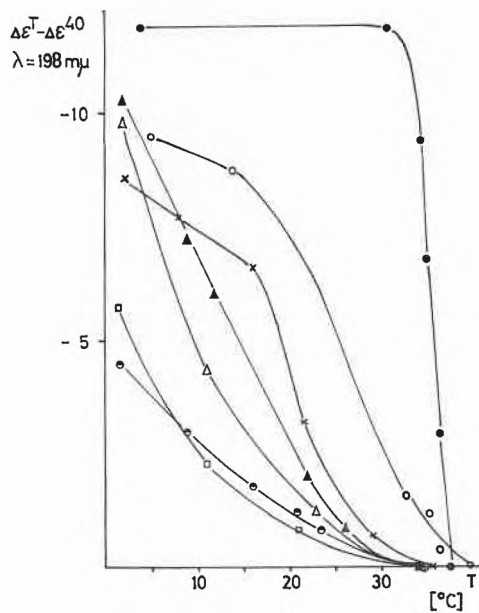


Abb. 5a. Temperaturabhängigkeit der CD-Absorption bei 198 mμ von nativem Tropokollagen (●—●), teilweise renaturiertem Tropokollagen (○—○), Gelatine Rousselot (▲—▲), Gelatine Winterthur (△—△), Gelatine 7063 A (×—×), Physiogel® (□—□) und alkalisch abgebauter und succinylierter Gelatine Rousselot (●—●). Meßbedingungen s. Legende zu Abb. 3. Jeder Meßpunkt wurde nach einer Equilibrierungszeit von 30 Minuten registriert

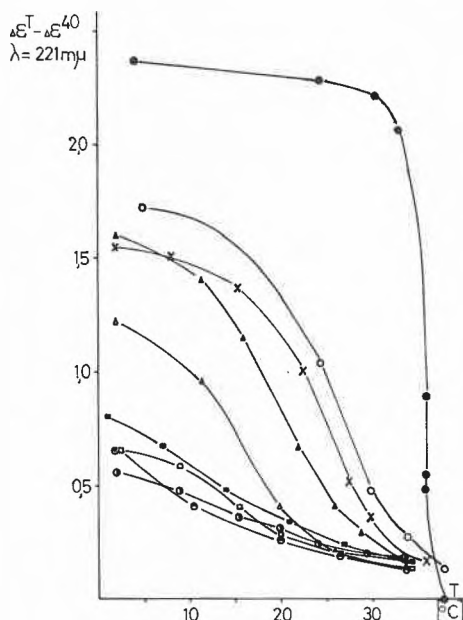


Abb. 5b. Temperaturabhängigkeit der CD-Absorption bei 221 mμ von nativem Tropokollagen (●—●), teilweise renaturiertem Tropokollagen (○—○), Gelatine 7063 A (×—×), Gelatine Rousselot (▲—▲), Gelatine Winterthur (△—△), Haemaccel® (■—■), Physiogel® (□—□), alkalisch abgebauter und succinylierter Gelatine Rousselot® (●—●) und mit Carbodiimid intracatenar vernetzter Gelatine Winterthur (●—●). Meßbedingungen s. Legende zu Abbildungen 3 und 5a

Stufe wohl bei der sauer hergestellten Gelatine 7063 A, jedoch bei keiner einzigen der alkalisch behandelten Gelatine feststellbar.

Die Berechnung der Helixgehalte der verschiedenen Gelatinen bei 2°C, bezogen auf den Helixgehalt von nativem Kollagen, der als 100 gesetzt wird, ergibt die in Tabelle 2 dargestellten Werte. Sie wurden nach der Formel

$$\% \text{ Helix} = \frac{\Delta\epsilon^{2^\circ} - \Delta\epsilon^{40^\circ} (\text{Gelatine})}{\Delta\epsilon^{2^\circ} - \Delta\epsilon^{40^\circ} (\text{Kollagen})} \cdot 100$$

berechnet.

Aus den Daten bei 198 mμ erhält man für unser renaturiertes Kollagen einen Helixgehalt von etwa 81%, aus den Daten bei 221 mμ einen Helixgehalt von 74%. Die Übereinstimmung ist also recht gut. Ein Vergleich der Abb. 5a und 5b zeigt jedoch, daß die Übereinstimmung bei den alkalisch behandelten Gelatinen schlecht ist. Da bei 198 mμ die Temperaturabhängigkeit von  $\Delta\epsilon^T - \Delta\epsilon^{40}$  bei tiefen Temperaturen sehr groß ist, die Kurven unerklärlicherweise keine Stufe zeigen und die  $(\Delta\epsilon^2 - \Delta\epsilon^{40})$ -Werte zudem wahrscheinlich zu hoch sind, berechneten wir die Helixgehalte für alkalisch behandelte Gelatinen aus den CD-Daten bei 221 mμ. Nach PIEZ und SHERMAN<sup>12</sup> liegt Kollagen nicht, wie wir supponiert hatten, zu 100%, sondern nur zu etwa 95% in der helicalen Konformation vor (mindestens eine Region am N-terminalen Ende der α-Ketten ist nicht helical); der tatsächliche Helixgehalt der untersuchten Gelatinen liegt daher sicher noch etwas tiefer.

#### 4. Diskussion

Die CD-Messungen zeigen deutlich, daß das früher beschriebene<sup>2</sup>, intracatenar durch Amidbindungen vernetzte Präparate nur noch in sehr beschränktem Maße befähigt ist, die Kollagenhelix auszubilden (Abb. 4); der Helixgehalt bei 2°C beträgt nur noch rund 50% des Gehalts im Ausgangsmaterial bzw. 29%, bezogen auf den von nativem Tropokollagen. Dieser Befund findet seine Parallele in der geringen Gelierfähigkeit von konzentrierten Lösungen: in 4prozentiger Lösung geliert das Rohmaterial bei 24°C, das vernetzte Präparat (bei gleichem M<sub>n</sub> von 40000) unter 0°C. In etwa 6prozentiger Lösung ist jedoch auch das vernetzte Präparat noch in

Tabelle 2. Helixgehalte der untersuchten Gelatinen, berechnet aus CD-Daten bei 221 mμ

Bezeichnung	% Helixgehalt bei 2°C (Kollagen = 100%)
Gelatine Rousselot	67%
Gelatine 7063 A	66%
Gelatine Winterthur	53%
Carbodiimid-ernetzte Gelatine Winterthur	29%
Physiogel®	29%
Haemaccel®	34%
Gelifundol®	24%
Alkalisch abgebaute, succinylierte Gelatine Rousselot	24%

der Lage, ein Gel zu bilden; der Gelschmelzpunkt liegt hier bei 6°C. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei den niedrigermolekularen Handelspräparaten ( $M_n$  23 000 bis 27 000). Physiogel® mit einem Helixanteil von 29% gegenüber Tropokollagen geliert in 4prozentiger Lösung bei 8 bis 9°C, alkalisch abgebaute und succinylierte Gelatine Rousselot mit einem Helixanteil von 24% bleibt bei 0°C flüssig.

Obschon die intracatenar vernetzte Gelatine als einzige der untersuchten Gelatinen in der Darstellung der Abb. 5 a keine Übergangsstufe zeigt, ist sie doch noch in der Lage, in verdünnter Lösung Helixsegmente auszubilden und in genügend konzentrierter Lösung sogar zu gelieren. Die Helixsegmente scheinen aber weniger stabil zu sein als diejenigen der übrigen Gelatinen, denn der Helix-Knäuel-Übergang zeigt überhaupt keine Kooperativität, obschon der Helixgehalt gleich hoch wie bei Physiogel® und sogar etwas höher als bei der alkalisch abgebauten und succinylierten Gelatine Rousselot ist. Dasselbe zeigt sich auch beim Gelschmelzpunkt von intracatenar vernetzter Gelatine (< 0°C), der wesentlich tiefer liegt als beim Physiogel® (etwa 8°C), trotz genau gleichem Helixanteil in kalter, verdünnter Lösung. Man findet also keine direkte, allgemeingültige Beziehung zwischen Helixgehalt in verdünnter und Gelschmelzpunkt in konzentrierter Lösung.

Die geringe Stabilität der Helixsegmente der intracatenar vernetzten Gelatine rührt möglicherweise daher, daß dieses Präparat höchstens mit den freien Kettenenden echte Poly-L-Prolin-II-Helices ausbilden kann, währenddem dies beim Physiogel®, dessen Ketten frei beweglich sind, überall dort, wo die Aminosäuresequenz eine Helixbildung begünstigt, möglich ist.

Wesentlich schwieriger zu erklären sind die bereits in Abschnitt 3 erwähnten Diskrepanzen im Verhalten von alkalisch behandelten Gelatinen einerseits und Tropokollagen bzw. oxidativ abgebauten Gelatinen andererseits:

- Die Höhe der CD-Maxima von teilweise renaturiertem Tropokollagen bei 198  $m\mu$  bzw. 221  $m\mu$  ist prozentual, bezogen auf den jeweiligen Wert von nativem Tropokollagen etwa gleich, bei alkalisch behandelten Gelatinen jedoch sehr unterschiedlich.
- Die Temperaturabhängigkeit der CD-Absorption ( $\Delta \epsilon^T - \Delta \epsilon^{40^\circ}$ ) von nativem und teilweise renaturiertem Tropokollagen sowie Gelatine 7063 A zeigt sowohl bei 198  $m\mu$  wie bei 221  $m\mu$  eine Stufe. Bei den alkalisch behandelten Gelatinen tritt dieselbe Stufe wohl bei 221  $m\mu$  auf, nicht aber bei 198  $m\mu$ .
- Die Temperaturabhängigkeit der UV-Absorption einer oxidativ bis zu einem  $M_n$  von 12 000 abgebauten Gelatine zeigt noch eine Übergangsstufe, dagegen ist bei den alkalisch abgebauten Präparaten bereits bei einem  $M_n$  von 25 000 keine Übergangsstufe mehr feststellbar. Parallel dazu sind auch die Gelschmelzpunkte sehr verschieden: eine oxidativ abgebaute Gelatine mit  $M_n$  24 000 geliert in 2prozentiger Lösung bei 12°C,

eine alkalisch abgebaute Gelatine mit  $M_n$  25 000 dagegen bleibt in 2prozentiger Lösung bei 0°C flüssig.

Es ist offensichtlich, daß eine Alkalibehandlung neben der Spaltung gewisser labiler Peptidbindungen weitere Veränderungen im Gelatinemolekül zur Folge hat, die einerseits die physikalisch-chemischen Eigenschaften und andererseits das optische Verhalten, insbesondere die beiden Elektronenübergänge  $\pi - \pi^*$  bei 198  $m\mu$  und  $n - \pi^*$  bei 221  $m\mu$ , stark beeinflussen. Der Vergleich der Rohgelatinen mit löslichem Kollagen zeigt, daß diese Veränderungen bereits beim Äschern und Ausschmelzen der Gelatine eintreten, und die Gegenüberstellung von oxidativem und alkalischem Abbau ergibt, daß diese Veränderungen durch eine starke Alkalibehandlung noch verstärkt zu werden scheinen.

Die nähere Untersuchung dieses Befundes ist gegenwärtig im Gange.

## Vortragsreferate

### Photographisches Kolloquium der ETH Zürich

2. November 1972

Dr. H.-D. FROMMELD und Dr. R. MORAW (Kalle AG, Wiesbaden), *Moderne Einsatzgebiete von Diazotypiematerialien*

Die Umstellung der Diazotypiematerialien von Papier auf hochmaßbeständige Zeichenfolie als Träger ist eine der wichtigsten Änderungen beim klassischen Lichtpausverfahren. Als Träger eignen sich bestens Polyäthylenterephthalatfolien, die zur Verbesserung der Haftung chemisch vorbehandelt sind. Auf der einen Seite wird eine Zeichenschicht aufgetragen, üblicherweise Pigmente in Celluloseesterlack, auf der anderen Seite eine Lichtpausschicht, wobei die Diazoniumsalze, die Kuppler und die Stabilisatoren ebenfalls in einem Celluloseesterlack eingebettet sind. Neben schwarzzeichnenden Lichtpausfolien werden für spezielle Zwecke in der Elektroindustrie oder in der Kartographie blaulinige pausende Materialien hergestellt, da blaue Linien beim Photographieren mit orthochromatischem Film oder beim Lichtpausen gegenüber fortführenden Zeichnungen verschwinden bzw. zurücktreten. Für Druckvorlagen und überall dort, wo Zwischenoriginale benötigt werden, sind braunlinige Lichtpausfolien angebracht. Ein sinnvolles Sortiment, zu dem auch eine Klebefolie gehört, ist damit für den Markt vorhanden.

Zum Kopieren von Halbtonbildern, besonders von Röntgenbildern, die bei hohem Dichteumfang eine Vielzahl abgestufter Grautöne besitzen, wurde ein neuer, weich arbeitender Kopierfilm entwickelt. Es gibt mehrere Methoden, um die normalerweise steile Gradation von Diazotypiematerialien zu verflachen:

1. durch Verringerung der Diazoflächenkonzentration,
2. durch Verwendung geeigneter Kuppler, wobei die schnell kuppelnden einen niedrigen und die langsam kuppelnden einen hohen Kontrast geben,
3. durch Verwendung von UV-Absorbieren und
4. durch Kombination mehrerer Diazoverbindungen, deren Lichtempfindlichkeit sich um mindestens 100% unterscheidet.

Diese Diazoverbindungen werden vorteilhafterweise in zwei Schichten übereinander angeordnet. Auf dieser Basis konnte ein Film entwickelt werden, der bis zur Enddichte von 2,2 eine Gradation von etwa 1 besitzt.

Da Diazomaterialien eine außerordentlich hohe Auflösung besitzen, eignen sie sich besonders für das Kopieren von Mikrofilmen. Verwendet wird der Diazofilm z. B. für die Duplizierung bei der Sicherheitsverfilmung oder für die billige Verteilung von Information, z. B. Telefonauskunftsdienst, Reparaturanweisungen und Ersatzteilkatalog. Entscheidend ist, daß die Kopien kontrastreich und damit gut lesbar sind, daß unter bestimmten Bedingungen weitere Generationskopien möglich sind, und drittens, daß die Möglichkeit der Rückvergrößerung gegeben ist. Durch Variation der Farbstoffe lassen sich diese Forderungen vereinigen.

Die Aufzeichnungsmaterialien mit aromatischen Diazoverbindungen sind infolge ihres großen Auflösungsvermögens auch für die Aufzeichnung von Hologrammen geeignet. Mit Laserlichtinterferenzen wurden bisher Auflösungen von 2800 Linien/mm ermittelt; gemäß dem Reaktionsmechanismus der Photo-lyse sollten Auflösungen bis zu 10000 Linien/mm möglich sein.

Bei der Belichtung von Kopierlackschichten mit *o*-Naphthochinondiaziden mit Laserlichtinterferenzen erhält man nach der Entwicklung ein Reliefmuster, das ein sehr gleichmäßiges Phasengitter darstellt. Direkthologramme werden auf solchen Kopierschichten beim Hologrammverfahren von RCA für das Kassettentelesehen erzeugt. Von diesen Reliefbildern wird beim Hologrammverfahren eine Nickelmatrize hergestellt, mit der Duplikate durch Prägen von Thermoplasten gewonnen werden. Auch die Duplizierung von Hologrammen auf Kopierlackschichten durch Kontaktbelichtung wurde erprobt.

In gleicher Weise können Hologramme auf Diazotypfolien aufgezeichnet werden, wo das Bild durch Azofarbstoffentwicklung erzeugt wird. Bei der direkten Aufzeichnung von Hologrammen wurden Beugungswirkungsgrade bis zu 4% bei sehr geringem Streulichtanteil erzielt. Beim Duplizieren durch Kontaktschichtung solcher Diazotypfolien wurden Hologramme mit Ortsfrequenzen bis zu 2000 Linien/mm übertragen.

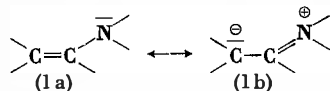
Diazomaterialien, die Streulichtbilder liefern, sind zur Aufzeichnung mit den langwellig um  $10,6 \mu$  emittierenden  $\text{CO}_2$ -Laser geeignet. Autoreferat

## Basler Chemische Gesellschaft

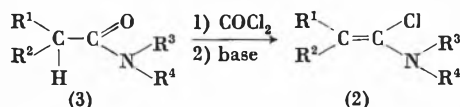
11. Januar 1973

Prof. Dr. LÉON GHOSEZ (Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse, Université de Louvain, Louvain, Belgium),  *$\alpha$ -Chloroenamines, new versatile reagents for organic synthesis\**

Preparative organic chemistry has enormously benefitted by STORK's exploration of enamine chemistry. Enamines owe their reactivity toward electrophiles to the high electron density on the nitrogen and the  $\beta$ -C atom (1a and 1b).



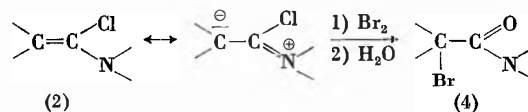
The presence of a powerful electron donating group and a good leaving group is expected to give a more versatile chemical behaviour to the unsaturated system.  $\alpha$ -Chloroenamines (2) are interesting representatives of this class of molecules which can be readily obtained from tertiary amide (3) and phosgene followed by elimination of HCl with a base.



$\text{R}^1 = \text{alkyl, H}$   
 $\text{R}^2 = \text{alkyl, aryl, vinyl}$   
 $\text{R}^3, \text{R}^4 = \text{alkyl, cycloalkyl}$

\* L. GHOSEZ, B. HAVEAUX, and H. G. VIEHE, *Angew. Chem. (Int. Ed. Engl.)* 8 (1969) 454; M. RENS and L. GHOSEZ, *Tetrahedron Letters* 1970, 3765; J. MARCHAND-BRYNAERT and L. GHOSEZ, *J. Amer. Chem. Soc.* 94 (1972) 2869 und 2870.

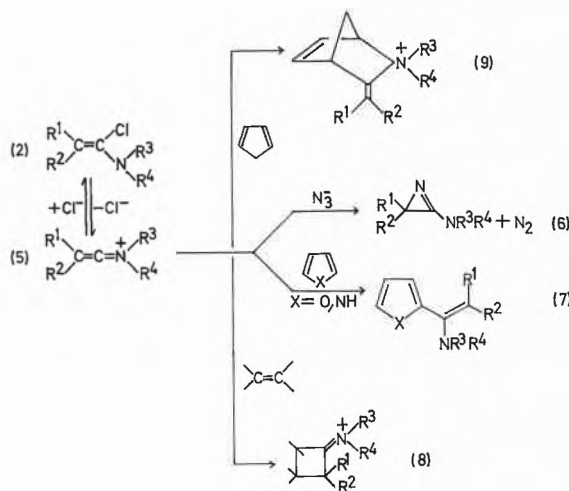
According to their formulation as enamines,  $\alpha$ -chloroenamines are expected to react as nucleophiles either at the nitrogen atom or at the  $\beta$  carbon atom, although the electron density at this point is somewhat lower than in the corresponding enamines. Thus they react with various electrophilic reagents; for instance, with  $\text{Br}_2$  they yield, after hydrolysis, the  $\alpha$  bromoamides (4). These reactions amount thus to electrophilic  $\alpha$  substitution of carboxylic acid derivatives (3).



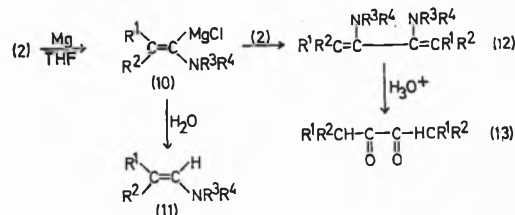
In contrast to ordinary vinyl halides they show a remarkably high reactivity toward nucleophilic reagents. The results are best explained by prior ionization to a keteniminium ion (5) followed by attack of the nucleophilic reagent. This behaviour is illustrated by the reaction of  $\alpha$ -chloroenamines with sodium azide which yields quantitatively aminoazirines (6), a new class of cyclic amidines which show interesting properties.

Furthermore, alkylsubstituted  $\alpha$ -chloroenamines react readily with electron-rich aromatics in electrophilic substitutions without the need of an acid catalyst. This reaction, called aminoalkenylation, allows for the specific and direct introduction of enamine functional groups on nucleophilic carbon centers (7).

When formed *in situ* from (2) +  $\text{AgBF}_4$  or  $\text{ZnCl}_2$ , keteniminium salts (5) cycloadd to C=C double bonds to give four-membered rings (8) in high yields. Even with ethylene the reaction takes place at room temperature with high yield. All additions are directio- and stereospecific.



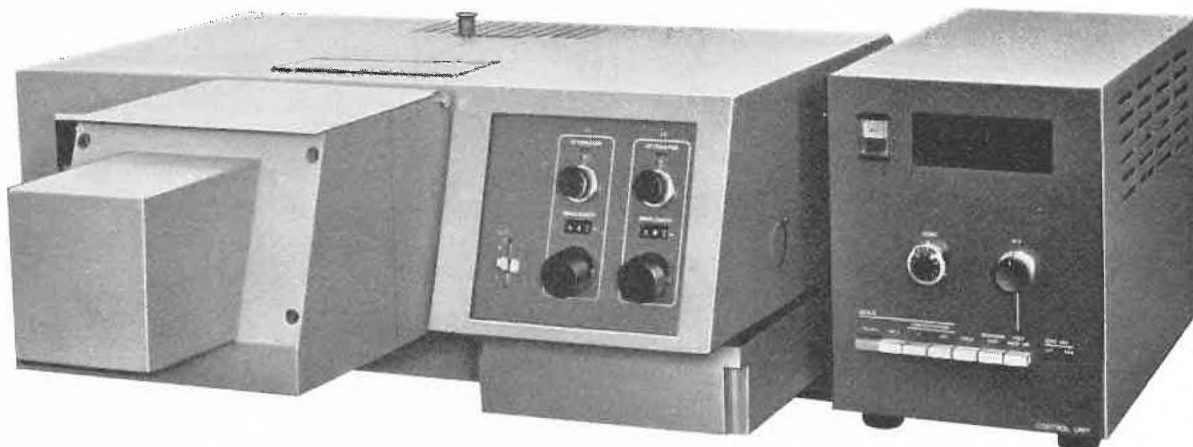
However, with some substrates, such as cisoid dienes, they give the unusual bicyclic ammonium salts (9) resulting from a (4 + 2) cycloaddition.



Finally, with magnesium in boiling THF they form a new type of GRIGNARD reagent (10), which can be hydrolyzed to enamines (11) or coupled with (2) to give a new class of activated dienes (12). These can be further hydrolyzed to  $\alpha$  diketones (13). Summarized by the author

# PERKIN-ELMER

## Anisochromatisches Spektrophotometer 156



Die simultane Absorptionsmessung an zwei verschiedenen Wellenlängen löst auf einfache und elegante Weise folgende Meßprobleme:

- Quantitative spektrophotometrische Messung im Bereich überlappender Absorptionsbanden.
- Wahre Absorptionsbestimmung von diffus streuenden Proben, z. B. trüben Lösungen oder Papierchromatogrammen.
- Gleichzeitige Messung von zwei spektrophotometrischen Phänomenen an entfernten Stellen des Spektrums.

Das Spektrophotometer 156 ist bestückt mit

- Zwei unabhängigen lichtstarken Gittermonochromatoren, von Hand einstellbar zwischen 200 und 900 nm.
- Sekundärem Probenraum für 2 Küvetten in getrennten Lichtwegen und primärem Probenraum für 1 Küvette in vereinigten alternierenden Lichtstrahlen. Position der Primärküvette direkt vor Endfenster des Photomultiplikators.
- Leuchtziffernanzeige für Durchlässigkeit, Extinktion und Konzentration.

Ich erbitte  Unterlagen  Besprechung  Vorführung

Name:

Vorname:

Titel:

Firma/Institut:

Adresse:

Ort:

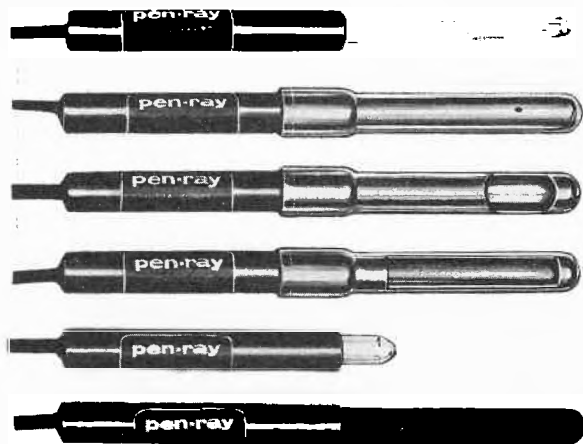
Bitte ausschneiden und einsenden an:

**PERKIN-ELMER AG 8008 Zürich Dufourstraße 90 Tel. 01 47 46 50**

**PERKIN-ELMER SA 1006 Lausanne Avenue Fraisse 3 Tel. 021 27 81 21**

## Vielseitige Verwendungsmöglichkeiten der PEN-RAY Ultraviolett-Strahler

PEN-RAY, das sind sehr strahlungsintensive Niederdruck-Quecksilberbrenner kleinster Abmessungen (4 und 6,5 mm  $\varnothing$ ). Sie haben eine Quarzglas-Umhüllung, daher eine besonders hohe UV-Durchlässigkeit und eine erstaunlich stabile Emission.

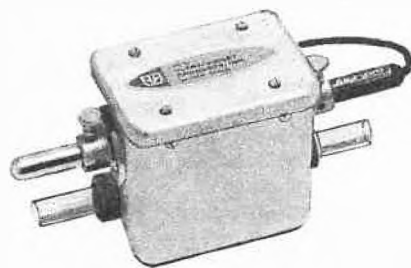


Als Kaltlicht-Brenner eignen sich PEN-RAY's zum Einbau in Apparate, besonders die Miniatur-PEN-RAY's (32 mm Länge).

PEN-RAY's können mit Edelgasen, wie Argon, Neon, Krypton, Xenon, Helium oder mit Mischungen aus diesen Gasen gefüllt werden. PEN-RAY's können im kurz- und langwelligen UV und im sichtbaren Bereich eingesetzt werden.

### Stabiler Ozongenerator SOG

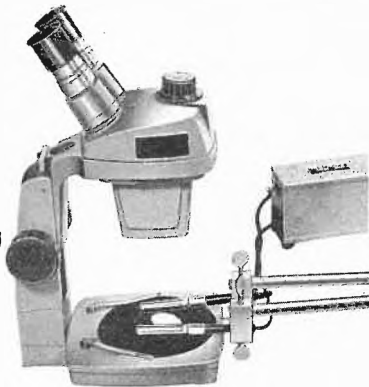
Der erhaltungsfreie PEN-RAY-Brenner erzeugt eine reproduzierbare Ozonmenge durch seine hohe Emission bei



184,9 nm. Er eignet sich zur Kalibrierung von Ozon-Analysatoren, zur Oxydation und künstlichen Alterung, ferner zum Studium

von Wasser- und Luftverschmutzungen. Meßbar sind bis 3 ppm Ozon bei 1 l/min.

Zwei PEN-RAY's in einer verstellbaren Halterung ergeben eine hochintensive UV-Mikroskopierbeleuchtung, kurz- oder langwellig. Der Abstand der Brenner zum Objekt läßt sich im Sinne einer optimalen Fluoreszenzanregung verändern. Diese UV-Mikroskopierbeleuchtung wird mit geeignetem Vor-schaltgerät geliefert.



Weitere Informationen und Sonderdrucke durch VETTER KG. vorm. Ludwig Hormuth, 6908 Wiesloch, Postfach 1348

## Laborbedarf von A-Z

Gerhardt-Heizgeräte  
Gronert-Feuchtigkeitsbestimmer

- \* Graviergerät Struers
- Gasdosierhähne Ströhlein
- Gummistopfen
- Gewichtsätze
- Gasanalysenapparate Ströhlein
- Günstige Occasionen aller Art

Haake-Thermostaten  
Haldenwanger-Porzellan  
Hettich-Zentrifugen  
Hämatokritzentrifugen Clay-Adams

- \* Hb-Meter AO-Spencer
- Hellige-Neo-Komparator
- Hornlöffel
- Hydrotimeter Boutron-Boudet
- Heizplatten Gerhardt
- \* Heizbank Reichert

Indikatorstäbchen Merck

- \* Immunopan-Fluoreszenzmikroskop Reichert
- Jenaer Glasfiltergeräte
- Ionenaustauscher Merck
- Infrarot-Heizbäder Ströhlein
- \* Interferenzkontrast Reichert
- Inkubationsschränke Horo
- Ionenmeter Knick
- Imhoff-Trichter
- Jodzählkolben



## Carl Bittmann

Hauptsitz Basel:  
Petersgraben 33  
4000 Basel 3  
Tel. 061 25 29 88

- \* Zweigniederlassung Zürich:  
Abteilung Reichert-AO-Struers  
Abteilung Waagen  
Herzogenmühlestrasse 14  
8051 Zürich  
Tel. 01 40 22 88

Bureau de Lausanne:  
chemin du Motte 14  
1020 Renens  
Tel. 021 24 31 33

# pH-Werte digital ablesen

ermüdet nicht und schliesst Interpretations- und Parallaxefehler aus



Aus unserem Programm:

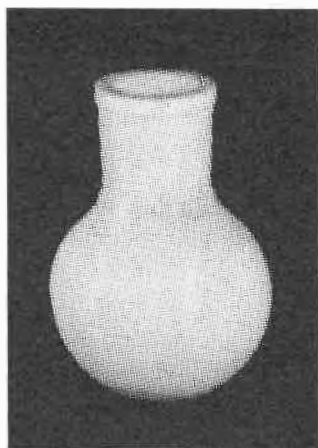
**Modell E 532**

Fr. 1750.-

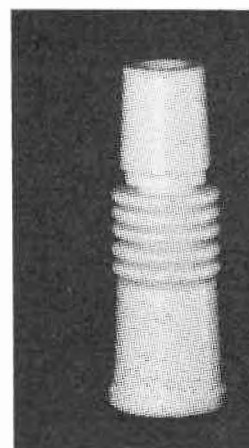
METROHM AG  
9100 Herisau/Schweiz  
Tel. 071/5118 84



## PTFE (Hostaflon<sup>®</sup> Teflon<sup>®</sup>)



Erlenmeyerkolben, Rundkolben,  
Abdampfschalen, Uhrschaalen,  
Becher mit und ohne Ausguß,  
Zentrifugenrohre, Trichter,  
Faltenbalge, Vollstopfen,  
Übergangsstücke, poröse Membranen  
und Filterplatten sowie Sonder-  
anfertigungen



Verlangen Sie unseren Prospekt.

**O. KLEINER AG** Laborgeräte

**5610 WOHLN**

Telefon 057 6 85 86

## **Agressive Flüssigkeit verfahrenstechnisch dosieren,**

Was der Chemiker im Labor genau dosiert, muss der Verfahrenstechniker ökonomisch richtig in den Produktionsprozess umsetzen.

Fachberater der Siemens-Albis AG helfen den Verfahrenstechnikern bei der Lösung. Mit Know-how, bewährter Elektrotechnik und modernsten Messgeräten (z. B. Ringkolbenzähler) von Siemens.

Rufen Sie uns einfach an: 01/25 36 00  
Unsere Fachberater helfen gerne.

Siemens-Albis AG, Mess- und Prozesstechnik,  
Zürich und Lausanne

Was Chemiker genau dosieren, dosiert der Verfahrenstechniker mit Prozesstechnik von Siemens



**auch das ist  
Mess-und Prozesstechnik von Siemens**

## Praxis Technik Industrie

Die Fachmessen und Fachtagungen in Basel unter dem Signet INEL/MEDEX, die dem Schwerpunktsthema unserer Nummer

### Meß- und Regeltechnik, Automation

untergeordnet werden können, werden auch für den Chemiker von größtem Interesse sein. Wir freuen uns deshalb, hier von kompetenter Seite eine Einführung zu der Veranstaltung zu erhalten. Das Prinzip des Einsatzes elektronischer Geräte bleibt sich im wesentlichen auf allen naturwissenschaftlichen Gebieten gleich. Über das hinaus dürften in den Fachtagungen namentlich auch die Betrachtungen über den Einsatz neuester technischer Hilfsmittel in der Diagnostik auf allgemeines Interesse stoßen.

Der Schweizerische Chemiker-Verband führte am 3. Februar 1973 in Zürich seine Winter-tagung durch. Sie war dem Thema «Aufgaben des Technisch-Chemischen Laboratoriums in Unterricht und Forschung» gewidmet. Neben Führungen durch das Institut referierten sieben Dozenten über ihr Gebiet. Wir werden diese Referate in der Märznummer der *Chimia* veröffentlichen können.



6. bis 10. März 1973  
in den Hallen der  
Schweizer Mustermesse  
in Basel

#### 5. Internationale Fachmesse für industrielle Elektronik

2. Internationale Fachmesse und Fachtagungen für medizinische Elektronik und Bio-engineering

#### 5<sup>e</sup> Salon international de l'Electronique industrielle

2<sup>e</sup> Salon International et Journées d'Information de l'Electronique Médicale et du Bio-engineering

#### 5th International Exhibition of Industrial Electronics

2nd International Exhibition and Technical Meetings for Medical Electronics and Bio-engineering



### Willkommen an der INEL-MEDEX 73 in Basel

Dr. H. Hauswirth

in kaum einem anderen Bereich der Technik waren in den letzten Jahren Weiterentwicklungen und Neuentwicklungen in derart großem Ausmaß zu verzeichnen wie in jenem der Elektronik, insbesondere der industriellen Elektronik. Aber auch die medizinische Elektronik und das Bio-Engineering halten mit dieser Entwicklung Schritt; die Anwendung elektronischer Geräte und Ausrüstungen für die medizinische Diagnostik und Therapie sowie für das klinische Labor hat sich heute im Spitalbereich als wertvolle und in zahlreichen Fällen als nicht oder nur schwer ersetzbare Hilfe erwiesen.

Beide Disziplinen, die industrielle Elektronik und die medizinische Elektronik, stehen in großem Ausmaß auch im Dienste des Chemikers. Gerade angesichts der rapiden Entwicklung auf diesen Gebieten dürfte auch ihm gedient sein, in regelmäßigen Abständen einen Gesamtüberblick über die bisher erreichten und verwirklichten Forschungs-

ergebnisse und über die zu erwartenden Entwicklungen zu gewinnen.

Die in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel vom 6. bis 10. März 1973 gleichzeitig stattfindenden Fachmessen INEL und MEDEX bieten diese Gelegenheit. Das Ausstellungsprogramm der seit 1963 in zweijährigem Abstand nunmehr bereits zum sechstenmal zur Durchführung gelangenden internationalen Fachmesse für Industrielle Elektronik, INEL, umfaßt im wesentlichen Bauelemente, Meßtechnik, Geräte für Steuerung, Regelung und Automatisierung, Leistungselektronik, Nachrichtenübertragung, Fabrikationseinrichtungen für elektronische Produkte sowie die Datenverarbeitung.

Das in der jüngeren Fachmesse für medizinische Elektronik und Bio-Engineering, MEDEX, zusammengefaßte Angebot konzentriert sich auf die medizinischen Anwendun-

gen folgender Fachgebiete: industrielle Elektronik und allgemeine Meßtechnik, elektronische Datenverarbeitung und Automatisierungstechnik, Steuerungs- und Regelungstechnik, Ultraschalltechnik und Akustik, Hochfrequenz- und Mikrowellentechnik, Fernsehtechnik, Lasertechnik, Optik, Nukleartechnik, Kälte- und Wärmetechnik. Die dieses Jahr zum zweitenmal stattfindende MEDEX ist zudem wie ihre Vorgängerin mit Fachtagungen verbunden. Diese stehen unter der Leitung von Prof. Dr. Max Anliker, dem Direktor



## Fachtagungen der MEDEX 73

Von M. Anliker \*

Das primäre Ziel des wissenschaftlich-technischen Teils der MEDEX 73 ist die Identifikation einer Reihe von aktuellen Problemkreisen der biomedizinischen Technik und die Evaluation der entsprechenden Lösungen. Außerdem soll ein Ausblick auf zukünftige Aspekte der biomedizinischen Technik und ihrer Rolle als wesentliche Stütze der modernen Medizin präsentiert werden. Die vier Hauptthemen des Tagungsprogrammes beziehen sich auf

1. die wirtschaftliche und effektvolle Verwendung von Computern in Kliniken und Forschungslaboratorien, in der Patientendatenverarbeitung und in der Spitalverwaltung,
2. die Probleme der Methodik und Automatisierung der klinischen Laboratorien,
3. die Möglichkeiten der biomedizinischen Elektronik und
4. die Verwendung modernster technischer Hilfsmittel in der Diagnostik.

Die Wahl der Hauptthemen ist zum Teil mit der Tatsache verknüpft, daß sich während der letzten dreißig Jahre die Anforderungen an die Leistungen der Spitäler und des medizinischen Fachpersonals in mancher Hinsicht vervielfacht haben als Folge des stetig anwachsenden Bedürfnisses nach bestmöglicher medizinischer Betreuung. Verbunden mit diesem erhöhten Bedürfnis ist einerseits eine enorme Zunahme des Datenvolumens sowie der Komplexität von diagnostischen und therapeutischen Methoden und andererseits eine massive Steigerung der Kosten. In den USA werden z. B. heute jährlich über 500 Millionen medizinisch-chemische Laboruntersuchungen durchgeführt und über 200 Millionen Röntgenaufnahmen gemacht.

Die Erfassung, Übermittlung und Speicherung der Patientendaten stellt in jedem größeren Spital eine Aufgabe dar, die nur mit Hilfe von Computern und in enger Kollaboration zwischen den Vertretern der biomedizinischen Technik und dem medizinischen Fachpersonal rationell gelöst werden kann. Das gleiche gilt für die Automatisierung der Laboratorien und die Verbesserung ihrer Datenqualität

des Instituts für Biomedizinische Technik der ETH und der Universität Zürich.

Ich freue mich, den Lesern der *Chimia* diese beiden Fachmessen vorstellen zu dürfen, und ich bin überzeugt, daß sie von einem Besuch oder von der Teilnahme an den Fachtagungen den erhofften Gewinn ernten werden.

Seien Sie herzlich in Basel willkommen!

Dr. Hermann Hauswirth

Präsident des Organisationskomitees der INEL-MEDEX 73

(medizinisch-chemische Labordaten z. B. weisen in den USA eine Fehlerrate von schätzungsweise 25 % auf). Durch geeigneten Einsatz des Computers für die Funktionsprüfungen der Laborausrüstungen, die Dokumentation der Informationen und die Übermittlung der Resultate hofft man, den für die Untersuchung notwendigen Zeitaufwand und die Fehlerraten zu reduzieren. Fachvertreter der Medizin und der Computertechnologie aus Belgien, Deutschland, Holland, Österreich, Schweden, den USA und der Schweiz werden über ihre Erfahrungen in der Computeranwendung in Laboratorien, in der Forschung und im Aufbau eines Krankenhausinformationssystems berichten.

Im Tagungsprogramm für biomedizinische Elektronik werden zwei Schwerpunkte gesetzt. Mit einem Hauptvortrag von Dr. Meindl von der Stanford-Universität über die Verwendung der integrierten Schaltungen in medizinischen Geräten und Meßanordnungen kommt die technische Seite der biomedizinischen Elektronik zum Zug. Die klinische Seite wird durch einen Übersichtsvortrag von Dr. Shealy (Gundersen Clinic, Wisconsin) betont, der sich mit der Inhibition von chronischen Schmerzen durch elektrische Stimulation (Elektroanalgesie) befaßt.

Die Rolle der integrierten Schaltung dürfte von zunehmender Bedeutung sein im medizinischen Apparatebau, in der Konzeption von miniaturisierten biologischen Sensoren und in der Messung physiologischer Parameter. Besonders attraktiv erscheinen die neuen Möglichkeiten, elektrische Meßsignale mit akzeptablem Signal-Rausch-Verhältnis unter üblichen Spitalbedingungen zu erfassen. Außerdem wird erwartet, daß die integrierte Schaltung ein wesentlicher Faktor sein wird in der Realisation von programmierbaren Drogenkompliationssystemen, mit denen die Arzneimittel auf möglichst direktem Weg an die zu behandelnden Körperteile gebracht werden und mit denen die Dosierung nach einem Rückkopplungsverfahren reguliert und dem zirkadischen Rhythmus angepaßt werden kann.

Interessante Konzepte der Schmerz-inhibition durch elektrische Stimulation der Columna dorsalis wurden in den letzten sechs Jahren aufgezeigt. Mit diesem Verfahren kann heute bei gewissen Patienten mit chronischen Schmerzen eine Unterdrückung des Schmerzempfindens erreicht werden, die normalerweise nur möglich ist mit Hilfe von Nar-

\* Prof. Dr. M. Anliker  
Direktor des Institutes für Biomedizinische Technik der ETH und der Universität Zürich  
Präsident der Fachtagungen der Medex 73

kotika oder Durchtrennung der Nervenbahnen. Als Vorteil der elektrischen Stimulation gegenüber konventionellen Methoden wird hervorgehoben, daß sie offenbar keine irreversiblen Auswirkungen hat.

Verfeinerte diagnostische Methoden sind von zentraler Bedeutung für die Früherkennung von Krankheiten und das Studium ihrer Ätiologie, Therapie und Prävention. Dies wird von der 4. Tagung hervorgehoben, in der eine Reihe von Forschungsprojekten besprochen werden, die sich in jüngster Zeit mit der Entwicklung von nicht-invasiven und risikoarmen diagnostischen Verfahren befaßten. Anhand von Beispielen wird gezeigt, wie sich unter Zuhilfenahme von Gas-Chromatographie, Densitometrie, Absorptionsmessungen

von  $\gamma$ - und Röntgenstrahlen, Ultraschall und anderen physikalischen Phänomenen neue Methoden finden lassen für die Ermittlung biologischer und physiologischer Parameter und die Identifikation pathologischer Strukturen.

Abschließend sei noch die Eröffnung der Fachtagungen am 6. März erwähnt. Nach der Eröffnungsansprache von Herrn Dr. E. Wyß, Regierungsrat des Kantons Basel-Stadt, folgen Vorträge von Professor R. F. Rushmer (University of Washington, Seattle) über «Horizons in Biomedical Engineering» und von Professor P. C. Johnson (Baylor College of Medicine, Houston) über Apollo 14 bis 17 und die an Astronauten durchgeführten endokrinen und hämatologischen Messungen.



## Vorschau auf die INEL 73

Von Jean Weiler \*

Es ist jetzt zehn Jahre her, seit auf eine Anregung aus Industrie und Wissenschaft die Mustermesse in Basel das erstmal eine Ausstellung durchführte, die ausschließlich der industriellen Elektronik gewidmet war, ein Zeitpunkt also, in dem sich ein Vergleich geradezu aufdrängt. Glücklicherweise läßt er sich auch leicht durchführen, denn wohl kein Gebiet der Technik wurde in dieser Zeit so grundlegend umgestellt.

Hauptcharakteristikum der INEL 63 waren Röhren: Vakuumröhren als lineare verstärkende Elemente, gasgefüllte Röhren als schaltende Elemente, hauptsächlich für Leistungskreise. Von einigen Ausstellern wurden auch Halbleiterbauelemente, hauptsächlich Transistoren und vereinzelt Thyristoren, angeboten.

Ein ganz anderes Bild bietet die INEL 73: Neuheiten sind weniger auf dem Bauelementesektor, der total von der Halbleitertechnik beherrscht wird, als auf dem Gebiete der ganzen Meß- und Regelsysteme zu erwarten. Mit ein wenig Übertreibung könnte man als Hauptcharakteristikum der INEL 73 den Digitalrechner bezeichnen: praktisch kein System kann auf ihn verzichten.

Auch aus einem andern Grunde hat in diesem Jahr die Sichtung des Angebotes einen besonderen Reiz, nämlich im Hinblick auf die allgemeine Lage der Wirtschaft und insbesondere diejenige der Elektroindustrie. Es zeigt sich deutlich, daß, zumindest in den vergangenen zwei Jahren, eine gewisse Zurückhaltung geübt wurde. Ohne große und riskante Experimente wurde das Vorhandene weiterentwickelt in Richtung auf immer größere Sicherheit und universellere Einsatzmöglichkeit. Daß die Lage optimistisch eingeschätzt wird, zeigt die erfreuliche Zunahme der Anzahl Aussteller und die Tatsache, daß auch die «Großen» wieder fast vollständig anwesend sind.

In der Folge sollen nun aus der Fülle der Neuigkeitenmeldungen einige Angaben herausgenommen werden, die

den jetzigen Stand der Elektronik besonders eindrücklich darstellen.

Es war bei der Fülle des Angebotes unmöglich, jedem Aussteller in dieser kurzen Übersicht gerecht zu werden. Ein Besuch der Ausstellung, die ihre Tore vom 6. bis 10. März 1973 offen hat, dürfte die einzige Möglichkeit sein, sich einen vollständigen Überblick über den Stand und die Anwendungsmöglichkeiten der modernen industriellen Elektronik auf allen Gebieten zu verschaffen.

### 1. Elemente

Es ist schon fast banal, vom Trend zur Miniaturisierung zu sprechen, aber selten hat ein Ausdruck derart der Realität entsprochen. Die immer raffinierteren und verwickelteren Technologien bei der Verarbeitung von Halbleitermaterialien gestatten spektakuläre Abmessungsreduktionen, bei denen ganze funktionsfähige Einheiten, die an sich schon kleine Computer sind, auf einige Quadratmillimeter reduziert werden. Speichereinheiten, die noch vor einigen Jahren 50 . . . 100 integrierte Schaltungen benötigt hätten, werden heute mit wesentlich verbesserten Eigenschaften als ein einziger IC angeboten. Das größte der modernen IC sind eigentlich die Anschlußfahnen . . . Wichtige Impulse kommen auch aus der Uhrenindustrie, die sich entschieden auf die Herstellung elektronisch gesteuerter oder vollelektronischer Uhren umstellt. Grundbaustein sind hier elektrisch und mechanisch höchststabile Frequenznormale mit Abmessungen, die auch den Bau von Armbanduhren zulassen. Elemente, die an der letzten INEL noch fast als Laborprototypen vorgeführt wurden, gehören heute schon zum Standard: lichtemittierende Dioden und alphanumerische Anzeigen mit flüssigen Kristallen ermöglichen den Aufbau immer kleinerer elektronischer Geräte.

Auf dem Sektor der Bauelemente für die Leistungselektronik ist eine gewisse Beruhigung eingetreten, da hier Fortschritte nur noch in kleinen Sprüngen realisiert wer-

\* Dr. J. Weiler, Oberassistent am Institut für Industrielle Elektronik und Meßtechnik, ETH Zürich

den können. Auffällig ist jedoch das breit gefächerte Angebot an speziellem Zubehör, das von extrem verlustarmen Kondensatoren über Stufendrosseln mit definierten Stufenströmen bis zu den in der Leistungselektronik unbedingt notwendigen Entstörfiltern geht.

## 2. Geräte und Systeme

Nachdem auf dem Sektor der Bauelemente eine ziemlich weitgehende Standardisierung eingetreten ist und eigentlich keine Hemmungen mehr bestehen, immer komplexere Schaltungsgruppen zu einer kompakten Einheit zusammenzufassen, ist es verständlich, daß bei den Erstellern von Systemen und Geräten diese Möglichkeiten voll ausgenutzt werden.

Elektronische «Rechenschieber» sind in den letzten Monaten sprunghaft in allen Leistungsklassen auf dem Markt erschienen und werden von einer Vielzahl von Herstellern vertrieben. Auffällig ist aber auch die Selbstverständlichkeit, mit der Prozeßrechner in den Meß- und Regelsystemen eingesetzt werden, so z. B. in der Frequenzanalyse und in der Korrelationstechnik.

Meßtechnik ist überhaupt eines der Gebiete, auf dem, wenn auch ziemlich unauffällig, die meiste Arbeit in den Forschungslaboratorien geleistet wird. Nachdem, wie schon an der INEL 71 festgestellt werden konnte, die Messung elektrischer Größen eine große Perfektion erreicht hat, liegt jetzt ein Schwerpunkt der Entwicklung auf dem Sektor der Messung nichtelektrischer Größen.

## 3. Medizinische Elektronik

Die medizinische Elektronik hat sich zu einem derart wichtigen Zweig der Elektronik entwickelt, daß ihr im Rahmen

der INEL eine eigene Sonderschau, die MEDEX 73, gewidmet wird.

In dieser Ausstellung wird die Kombination von Meßtechnik, computer-gesteuerter Echtzeitdatenverarbeitung und direktem Eingriff in das «Meßobjekt» bis zur Grenze des derzeit Möglichen getrieben. Bestes Beispiel hierfür sind die Intensivpflegestationen, in denen alle wichtigen Körperfunktionen (Herztätigkeit, Blutdruck, Atmung usw.) meßtechnisch erfaßt und automatisch mit Normwerten verglichen werden, so daß bei Abweichungen sofort das Pflegepersonal unter Anzeigung der Gefahrenzone alarmiert werden kann.

Ein weiteres großes Gebiet, das an sich aus der Verfahrenstechnik kommt, ist dasjenige der automatisierten Laboruntersuchung, hauptsächlich für die oft wiederholten Standarduntersuchungen. Daneben werden natürlich auch die schon als klassisch anzusehenden Geräte der Elektromedizin, wie EKG-Monitore (insbesondere auch autonome Patientengeräte), EEG-Aufnahmegaräte, elektronische Meßgeräte für Herztätigkeit und Lungentätigkeit, elektronische Stethoskope usw., nicht zu kurz kommen.

Neu im Programm der MEDEX ist auch eine Serie von Geräten, welche die Messung der akustischen Kennwerte des Ohres erlauben, sowie ein komplettes logopädisches Sortiment, welches zur Sprachanbahnung von sprach- oder gehörgeschädigten Kindern dient.

Parallel dazu wird eine Informationstagung über die Anwendungen und die Probleme der Elektronik in der Medizin durchgeführt, an der namhafte Fachleute des In- und Auslandes zu den Themenkreisen

- Computeranwendung in der Klinik
  - Methodik und Automatisierung des klinischen Labors
  - Biomedizinische Elektronik und Diagnostische Methoden
- Stellung nehmen werden.



## Elektrische Regelsysteme und Regelgeräte

Von Fritz Weber \*

Ein Blick auf das umfangreiche Angebot neuzeitlicher Geräte für die Regelungstechnik beweist, daß heute praktisch nur noch die elektrische und die pneumatische Hilfsenergie verwendet werden. Eine im Eisenhüttenwesen und im Kraftwerksbereich vorkommende Ausnahme bilden lediglich einige Stellgeräte, die zugunsten extrem kurzer Stellzeiten und großer Stellkräfte mit hydraulischer Hilfsenergie betrieben werden. Welche Hilfsenergie jeweils verwendet wird, sollte zweckmäßigerweise nicht generell, sondern angesichts der spezifischen Anlagenerfordernisse entschieden werden.

### Regelsysteme und Regelgeräte

können ihre verschiedenen Funktionen – Messen, Vergleichen, Verstärken, Stellen – nur in Verbindung mit Regelstrecken erfüllen. Dabei ist die wirkungsmäßige Betrachtung dieser Funktionen völlig unabhängig von der jeweils verwendeten Hilfsenergie. Regeleinrichtung und Regelstrecke bilden zusammengenommen den Regelkreis. Sowohl die Darstellung als auch die wichtigsten Begriffe und Benennungen des Regelkreises sind Bestandteil von DIN 19 226 «Regelungstechnik und Steuerungstechnik».

Die in Abb.1 dargestellte Struktur des Regelkreises bildet für jede regelungstechnische Projektierung ein ständig wiederkehrendes Grundelement. Darauf aufbauend gilt es, Lösungen und gerätetechnische Mittel zu finden, die dem

jeweiligen Verfahren, den Betriebsbedingungen und der spezifischen Aufgabenstellung für den Einsatz gerecht werden.

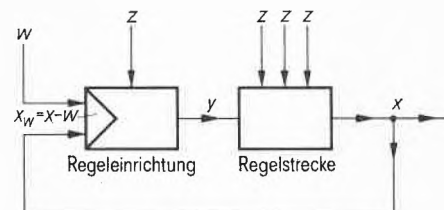


Abb. 1. Darstellung des Regelkreises im Blockschaltplan

x	Regelgröße
w	Führungsgröße
$x_w$	Regelabweichung
y	Stellgröße
z	Störgrößen

\* Ing. (grad.) Fritz Weber, Siemens Aktiengesellschaft, Bereich Meß- und Prozeßtechnik, Karlsruhe

Die Hersteller sind heute ausnahmslos bemüht, dem Anwender die Auswahl durch Typisierung und Normung zu erleichtern. Hierbei kommt den Bemühungen um einheitliche Signale größte Bedeutung zu. So ist beispielsweise für Gleichstromsignale in elektrischen Meß- und Regelanlagen das Gleichstrom-Einheitssignal bei Vollaussteuerung mit 20 mA festgelegt.

Zur Unterstützung und Förderung dieser Bemühungen sollte es deshalb oberstes Gebot der Projektierungsarbeit sein, die vorhandenen Normierungen weitgehend zu nutzen. Daneben empfiehlt es sich, folgende Gesichtspunkte bei der Instrumentierung zu berücksichtigen:

1. **Zukunftssicherheit**  
Betriebs- und Störsicherheit  
Inbetriebnahme, Wartung und Instandhaltung
2. **Übertragungsverhalten**  
Verträglichkeit der Ein- und Ausgangssignale  
Abgrenzung des Steuer-, Regel- und Rechenfunktionen  
Eigenschaften der Regelstrecken
3. **Wartentechnik**  
Warteinstrumentierung  
Bedien- und Leitfunktionen  
Sollwerte und Grenzwerte
4. **Versorgungstechnik**  
Hilfsenergieversorgung  
Aufbautechnik (Tafeln, Pulte, Schränke) und Anschlußtechnik (Klemmen, Stecker)  
Anpassung an benachbarte Systeme

Aus dem abstrakten Regelkreis in Abb. 1 entsteht unter Berücksichtigung dieser Grundsätze und durch Einzeichnen der zum Erfüllen der Aufgaben und Funktionen notwendigen Baugruppen und Geräte beispielsweise ein Regelkreis, wie ihn Abb. 2 zeigt.

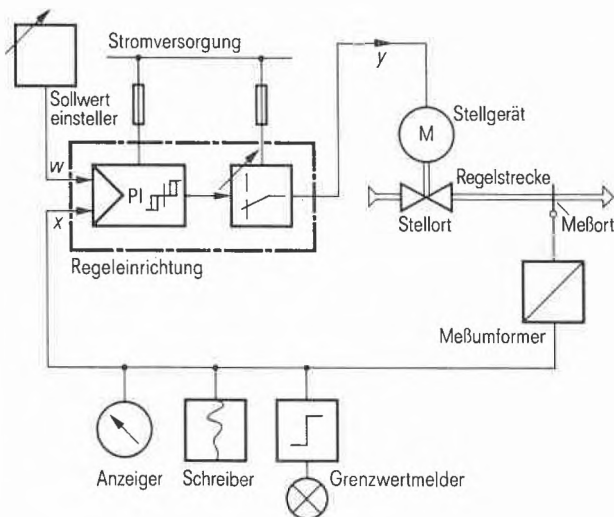







Abb. 2. Beispiele für die Instrumentierung eines Regelkreises

**Einteilung und Merkmale**

Anwender und auch Hersteller würden es sicherlich begrüßen, wenn mit einem einheitlichen Instrumentierungssystem allen regelungstechnischen Aufgabenstellungen entsprochen werden könnte. Im Hinblick auf wirtschaftliche Erwägungen und in Abhängigkeit von der Technologie der zu regelnden Produktionsprozesse, den spezifischen Gegebenheiten der Prozeßführung, den unterschiedlichen Anforderungen an das Regelergebnis, der notwendigen räum-

lichen Zuordnung der Handeingriffe und der Informationsdarstellung sowie der hierarchischen Einordnung in Prozeßleitsysteme werden die notwendigen Eigenschaften und Funktionen der Geräte jedoch unterschiedlich bewertet. Dies führt zwangsläufig zu verschiedenen Geräten, von denen in der Prozeßtechnik – schwerpunktmäßig im Eisenhüttenwesen, in der Chemie, in der Energietechnik – die folgenden elektrischen Regelsysteme und Regelgeräte als typisch für die nach wie vor erforderliche Variationsbreite anzuziehen sind:

	Teleperm C	Bausteinsystem für analoge Regel- und Rechenaufgaben
	Teleperm KE	Kompaktregler mit kontinuierlichem Ausgangssignal für Pult- und Tafel-einbau
	Teleperm S und K	Kompaktregler mit geschaltetem (Typ S) bzw. kontinuierlichem (Typ K) Ausgangssignal für Pult- und Tafel-einbau
	Soloperm	Elektronische Zweipunktregler für Pult- und Tafel-einbau
	HLK-Programm M 74 314	Programm für die Heizungs-, Lüftungs-, Klima- und Haustechnik mit Geräten für Wandmontage (Klemmen) und Schrankaufbau (Stecker)

**Geräteigenschaften im Blickpunkt der Projektierung**

Ein besonders einprägsames Beispiel für die leichte Anwendbarkeit einfacher Projektierungsrichtlinien bieten die elektronischen Bausteine des Regel- und Rechensystems Teleperm C<sup>1</sup>. In Abb. 3 ist eine typische Anordnung dieser Bausteine gezeigt.

Die elektrischen Eigenschaften des Systems Teleperm C sind maßgeblich durch die Verwendung von Operationsverstärkern gekennzeichnet. Gegenüber den bisherigen Rechenschaltungen und den Vergleicherschaltungen der Regler ergibt sich dadurch der wesentliche Vorzug, daß für alle auftretenden Signalspannungen ein gemeinsames Meßbezugspotential besteht. Während bisher ein gemein-

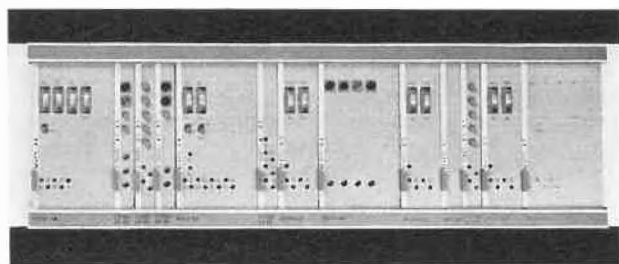


Abb. 3. Teleperm-C-Bausteine in einem Baugruppenträger des Systems ES 902

<sup>1</sup> P. Schleuning, Konstruktive und elektrische Eigenschaften des analogen Regel- und Rechensystems Teleperm C, *Siemens-Z.* 45 (1971) 727-9.



Abb. 4. Teleperm-Kompaktregelrichtungen

- a) Teleperm-Regler S 144×72  
 b) Sollwertesteller 144×72 für Hand- und Motoreinstellung  
 c) Leitgerät 72×72

sames Potential, z. B. ein Null- oder Erdpotential, der Verknüpfung von Signalspannungen häufig im Wege stand und erst mit Trennverstärkern eliminiert werden mußte, stellt dies heute kein Problem mehr dar. Da bei der Projektierungsarbeit das gemeinsame Meßbezugspotential «vergessen» werden kann, bilden die einpolig geführten elektrischen Schaltungen ein getreues Abbild der allgemein verwendeten prozeßtechnischen Blockschaltpläne. Neben diesen neuen elektrischen Eigenschaften ist es heute selbstverständlich, daß die konstruktiven Randbedingungen an den Geräten aufeinander abgestimmt sind.

Der Betriebs- und Störsicherheit ist im Rahmen des wirtschaftlich Vertretbaren Rechnung getragen. So sind z. B. die elektrischen Regelsysteme und Regelgeräte bereits in allen Fällen, in denen Kostenüberlegungen dies zulassen, bis hin zum Stellgerät durchgehend elektronisch, d. h. kontaktlos, ausgelegt<sup>2,3</sup>. Früher gelegentlich aufgetretene Störquellen an den Einstell- und Bedienelementen wurden durch die Entwicklung neuartiger Frontplatten-Einbauelemente (FEE) weitgehend ausgeschlossen. Diese sehr beachtete Neukonstruktion findet beim System Teleperm C bereits Anwendung<sup>4</sup>. Die Elemente lassen eine hohe Packungsdichte und großen «elektrisch-funktionellen Inhalt» bei ausgezeichneter Übersichtlichkeit zu.

Ältere elektrische Regelgeräte hatten meist einen hohen Anteil mechanischer Funktionsgruppen (z. B. motorische Sollwertesteller), bei denen ein natürlicher Verschleiß nicht zu vermeiden war.

Heute wird der Aufwand für Inbetriebnahme, Wartung und Instandhaltung erstens durch rein elektronisch ausgeführte Lösungen und zweitens durch einfach auszutauschende, zum Teil steckbare Funktionseinheiten in engen Grenzen gehalten.

Soweit die Geräte nicht direkt an die jeweiligen Aufnehmer (z. B. Thermoelemente, Widerstandsthermometer) angeschlossen werden, formen elektrische Meßumformer das Meßsignal in das normierte Gleichstromsignal um, für das auch die Regler mit kontinuierlichem Ausgangssignal (Typ K) ausgelegt sind. Neben den Reglern vom Typ K haben sich im Eisenhüttenwesen die Regler mit geschaltetem Ausgang (Typ S) hervorragend bewährt. Beispiele hierfür sind die Schrittreger zum Betätigen elektromotorischer

Stellgeräte (Teleperm S) und die Zweipunktregler (Solo-perm), die in großer Anzahl zur Temperaturregelung an Öfen der verschiedensten Art verwendet werden.

Für das analoge Regel- und Rechensystem Teleperm C kommt für die interne analoge Signalverarbeitung bei wirtschaftlich vertretbarem Aufwand nur ein Gleichspannungssignal in Betracht. Nach der Norm DIN 19 232 «Gleichspannungsbereiche für elektrische Signalübertragung in in der Antriebs- und Energietechnik» wurde hierfür das 10-V-Gleichspannungssignal gewählt. Im Sinne eines Einheitssignals wird deshalb der Wert einer beliebigen physikalischen Größe – sei es Temperatur, Druck, Durchfluß oder Drehzahl – stets durch eine Spannung zwischen 0 und 10 Volt abgebildet. Im Fall einer Differenzbildung, z. B. einer Regelabweichung, ergeben sich  $\pm 10$  Volt. Für die externe Signalverarbeitung wurde jedoch das Gleichstromsignal als «Transportsignal» beibehalten.

Der Vergleich von Sollwert und Istwert einer Regelgröße – z. B. bei einer Festwertregelung – beruht auf einer Differenzbildung und ist damit bereits eine analoge Rechenfunktion, eine Funktion, die auch im einfachsten Regler enthalten sein muß. Die Leistungsfähigkeit höherwertiger Regelsysteme (z. B. Teleperm C, aber auch Kompaktregler Teleperm KE) ist neben anderen Eigenschaften durch die ausführbaren Rechenfunktionen gekennzeichnet. Sowohl die Grundrechenarten Addieren, Subtrahieren, Multiplizieren und Dividieren als auch höhere Rechenarten können verwirklicht werden. Hierzu gehören das Integrieren und das Differenzieren sowie die Extremwertauswahl und die Nachbildung nichtlinearer Funktionen. Ein typisches Beispiel für die Anwendbarkeit dieser Rechenoperationen ist die Störgrößenaufschaltung, mit der häufig eine erhebliche Verbesserung der Regelergebnisse erzielbar ist. So ermöglicht es beispielsweise das Differenzieren, nicht nur den Wert, sondern auch die Tendenz einer Störgröße zu erkennen.

Die unterschiedlichen Eigenschaften der Regelstrecken und das zwischen Anwender und Hersteller der Regeleinrichtung zu vereinbarende Regelergebnis erfordert auch bei den Regelgeräten und Regelsystemen hinsichtlich des Übertragungsverhaltens ein umfassendes Programm. Bei den einfachen Reglern ist mit der Auswahl des Gerätes auch das Übertragungsverhalten in verhältnismäßig engen Grenzen festgelegt. Bei den höherwertigen Geräten und Systemen sind die Regelverstärker und die Funktionseinheiten, die das Übertragungsverhalten bestimmen, auswechselbare Bausteine, so daß auch spätere Änderungen durch Bausteinwechsel vorgenommen werden können.

Die Vorgabe der Sollwerte ist aufgabenortsabhängig. Die Aufgabenstellung beginnt bei der Erfüllung bedienungs-technischer Notwendigkeiten (z. B. räumliche Trennung zwischen Regler und Sollwertsteller), führt weiter über die Aufschaltung einer Führungsgröße im Rahmen einer Kaskadenregelung und endet möglicherweise bei der Kopplung mit einem Prozeßrechner. Im letzten Falle hat die

<sup>2</sup> H. Hüllemann und F. Löffelmann, Struktur und technische Merkmale des Systems Teleperm C, *Siemens-Z.* 45 (1971) 730-3.

<sup>3</sup> G. Emmert, H. Ramsauer und G. Reger, Leistungsstufen für das Regelsystem Teleperm C, *Siemens-Z.* 45 (1971) 736-40.

<sup>4</sup> G. Engelhard, H. Helle und A. Knöchel, Frontplatten-Einbauelemente des FEE-Systems, *Siemens-Z.* 46 (1972) 283-5.

Regeleinrichtung eine doppelte Funktion: erstens bildet sie das Bindeglied zwischen Rechner und Prozeß und zweitens erhöht sie die Zuverlässigkeit der Gesamtinstrumentierung.

Zur Lösung der verschiedenen Aufgabenstellungen sind die erforderlichen Funktionseinheiten entweder als Bestandteil der jeweiligen Regelgeräte und Regelsysteme oder als Zusatzgerät (z. B. Handsollwertesteller, motorischer Sollwertesteller, elektronischer Analogspeicher) vorhanden. Für die höherwertigen Regeleinrichtungen ist die Realisierbarkeit aller praktisch vorkommenden Ausbaustufen selbstverständlich.

Sehr preiswert können aber auch schon Aufgaben der Sollwertvorgabe mit dem Zubehör zu den Kompaktreglern Teleperm S und Teleperm K gelöst werden (Abb. 4).

Obwohl Anzeigen, Registrieren und Signalisieren keine unmittelbaren Funktionen der Regelkreise sind, beeinflussen gerade diese Aufgaben maßgeblich die Teilung, Ausführungsform und Anordnung der Geräte in der Warte.

Für die *Warteninstrumentierung* können zwei gänzlich verschiedene Ausgangssituationen bestehen:

1. Der Prozeß wird als «Block» geführt.
2. Der Prozeß wird «abschnittsweise» geführt.

Dieser Einteilung entsprechend können für die optimale Abstimmung der vorhandenen gerätetechnischen Möglichkeiten auf die jeweiligen Erfordernisse folgende Hinweise gegeben werden:

	Blockführung	Abschnittsführung
Bedien- und Leittechnik	zentral, in Kompaktwartenbauweise	dezentral, mit Einzelgeräten für Pult- und Tafelbau
Bauform der Regler	steckbare Bausteine	Kompaktgeräte
Anzeigetechnik	Anwahl mit Zentralanzeige	Einzelanzeige
Verarbeitungsdichte	groß	mittel

Der Aufwand für die Warteninstrumentierung wird in erster Linie durch die Anforderungen an die *Bedien- und Leittechnik* bestimmt. Als bemerkenswertes Beispiel für eine Verminderung dieses Aufwands ist der Regler Teleperm K mit kontinuierlichem Ausgangssignal. Dieser Regler liefert zwar das vor allem zum Betätigen elektropneumatischer und elektrohydraulischer Stellgeräte erforderliche kontinuierliche Ausgangssignal (z. B. 0 bis 20 mA), hat aber intern die Struktur eines geschalteten Reglers mit Dreipunktverhalten (Schrittregler) <sup>5</sup>.

Vereinfacht ausgedrückt: Sowohl die vom Dreipunktverstärker des Reglers in Abhängigkeit von der Regelabweichung erzeugten Impulse als auch die Impulse der Handsteuerung (abhängig von Länge und Richtung der Handsteuerbefehle) werden als Stellgröße integriert und gespeichert. Damit ist erreicht, daß praktisch alle heute verwendeten Stellgeräte mit Impulsen gesteuert werden können, was nicht nur bei der Handsteuerung, sondern auch bei allen anderen erforderlichen Schaltoperationen einschließlich der Kopplung mit einem Prozeßrechner von Vorteil ist. Weiterhin hat die Anwendung dieses Prinzips den Vorteil, daß für die stoßfreie Umschaltung «Automatik – Hand – Rechner» kein zusätzlicher technischer Aufwand erforderlich ist.

An die Versorgungstechnik werden keine besonderen Ansprüche gestellt. Regelgeräte, die beispielsweise als Kompaktregler einzeln eingesetzt werden sollen, können direkt an das üblicherweise zur Verfügung stehende Wech-

selstromnetz angeschlossen werden. Bei einer größeren Konzentration von Geräten wird die Versorgung mit zentralen Netzgeräten bevorzugt. Auf eine Stabilisierung der Versorgungsspannungen kann verzichtet werden, weil alle notwendigen Stabilisierungen – z. B. für die Einspeisung von Sollwertestellern – dezentral und in der Nähe des jeweils zu versorgenden Elements vorgenommen werden. Wichtig bei der Projektierung der Versorgungstechnik ist es, rechtzeitig zu erkennen, wo getrennte Einspeisungen erfolgen müssen, damit teilweise Netzausfälle nicht den Gesamtbetrieb gefährden. Um den Vorschriften über den eventuell erforderlichen Explosionsschutz zu genügen, wird vermehrt von der Möglichkeit Gebrauch gemacht, Ex-Zone und Ex-freie-Zone durch Sicherheitsbarrieren voneinander zu trennen. Individuelle Überlegungen, wie sie bei der Anwendung von Sonderschutzarten immer wieder erforderlich waren, können damit entfallen.

Die konsequente Fortentwicklung der Aufbau- und Anschlußtechnik führte zu merklichen Erleichterungen bei der Projektierungsarbeit. Im Rahmen des Systems ES 902, «Einbausystem für die Industrieelektronik», gelang eine straffe Vereinheitlichung der Aufbauelemente, insbesondere bei den elektronischen Flachbaugruppen, Kompaktbaugruppen und Einsatzbaugruppen <sup>6</sup>.

Die neuen Steckverbindungen entsprechen bereits einer in Vorbereitung befindlichen Norm <sup>7</sup>. Neuzeitliche Anschlußtechniken, z. B. Wire-Wrap und Thermi-Point, garantieren eine hohe Kontaktsicherheit und lassen eine teil- oder vollautomatische Fertigung mit geringem Prüfaufwand zu. Als Leitungsmaterial können sowohl massive als auch flexible Leitungen verwendet werden <sup>8</sup>. Das neue System ES 902 bietet bei besonders ansprechendem Aussehen einen bisher nicht erreichten Freiheitsgrad für den Einbau von Baugruppen und Geräten der verschiedensten Art <sup>9</sup>. Die Schränke und Gestelle können auch beim Anwender aus Einzelteilen zusammengebaut werden, so daß geringere Kosten für Transport und Lagerhaltung entstehen.

## Benachbarte Systeme

Die Instrumentierung wärme- und verfahrenstechnischer Prozesse erfordert eine in anderen Techniken nur selten verlangte Vielfalt. Dies ist einerseits auf die bei jedem Anwender anders gearteten Technologien und andererseits auf die unterschiedlichsten physikalischen und chemischen Vorgänge zurückzuführen. Das große Spektrum von Stoffen und Stoffkomponenten ist zum Teil mit hohen Anforderungen an die verwendeten Materialien verknüpft. Neben der Berücksichtigung der prozeßtechnischen Gegebenheiten darf aber die Anpassung an benachbarte Systeme nicht übersehen werden. Außer den mit Teleperm gekennzeichneten Regelsystemen und Regelgeräten für die Wärme- und Verfahrenstechnik stehen deshalb weitere Systeme zur Verfügung, die sich ebenfalls nahtlos in das Einbausystem ES 902 einfügen lassen. Hier sind zu nennen das Regelsystem Transidyn für die Belange der Industrieelektronik, insbesondere der Antriebstechnik, sowie das digitale Schaltkreissystem Simatic mit seiner reichen Auswahl an Komponenten zum Steuern, Melden und Signalisieren.

<sup>5</sup> H. Hüllemann, Kontinuierlicher Regler mit internem Schrittreglerverhalten, *Siemens-Z.* 45 (1971) 734-6.

<sup>6</sup> R. Keller, K. Leppert und W. Roth, ES 902, Einbausystem für die Industrieelektronik, *Siemens-Z.* 46 (1972) 277-9.

<sup>7</sup> O. Keßler und K. Leppert, Neue Steckverbinder für Baugruppen der Industrieelektronik, *Siemens-Z.* 46 (1972) 280-2.

<sup>8</sup> H. Helle und E.-F. Lechner, Neuzeitliche Anschlußtechniken in der Industrieelektronik, *Siemens-Z.* 46 (1972) 286-8.

<sup>9</sup> R. Keller und O. Wildgruber, Schranksystem 8 MF, *Siemens-Z.* 46 (1972) 289-91.

# Das Prozeßregelsystem Protronic

Von H. Weidemann \*

Zur Automatisierung chemischer, petrochemischer und verfahrenstechnischer Anlagen wurde ein elektronisch arbeitendes Prozeßregelsystem, Protronic, entwickelt, das in konstruktiver und in schaltungstechnischer Hinsicht den derzeitigen und auch den zukünftigen Anforderungen dieser Industrien voll gerecht wird. Bei der Festlegung des Konzeptes für dieses System wurde nicht nur den Einzelgeräten besondere Aufmerksamkeit gewidmet, sondern es wurden vor allem Fragen des Explosionsschutzes, der elektrischen Zusammenschaltung der Geräte über Einheitssignale und der Signalverknüpfungstechnik sowie der Anschlußmöglichkeit von Prozeßrechnern unter besonderer Berücksichtigung einer Einheitsverdrahtung und rationellen Montage berücksichtigt. Die Zuverlässigkeit der einzelnen Komponenten der Geräte, ihre Wartung sowie leichte Austauschbarkeit und bequeme Lagerhaltung spielten eine besondere Rolle.

## Explosionsschutz

Eine wesentliche Voraussetzung für den Betrieb elektrischer Meß- und Regelsysteme in chemischen Anlagen ist eine praktikable Form des Explosionsschutzes. Das gilt besonders für die elektrischen Meßgeräte vor Ort, die Meßumformer, und für die elektropneumatischen Signalwandler. Hierbei bietet die Schutzart «Eigensicherheit» das höchste Maß an Sicherheit und Freizügigkeit hinsichtlich Bedienung und Wartung der Geräte. Diese dürfen im explosionsgefährdeten Bereich geöffnet, justiert und angeschossen werden, wobei selbst durch einen Kurz- oder Erdschluß eigensicherer Stromkreise keine Explosionsgefahr zu befürchten ist.

Beim Protronic-Regelsystem wurde das Konzept des Explosionsschutzes folgendermaßen verwirklicht:

- Im explosionsgefährdeten Bereich zu montierende Meßumformer werden in eigensicherer Zweileitertechnik mit lebendem Nullpunkt (*live zero*) 4...20 mA betrieben. Ihnen wird keine besondere Versorgungsspannung zugeführt, sondern die elektronische Schaltung wird durch den ständig fließenden Grundstrom von 4 mA versorgt. Die Meßumformer können im Sinne des Explosionsschutzes als passive Zweipole angesehen werden.
- Zur Einspeisung des Grundstromes von 4 mA und des ihm überlagerten Signalstromes bis 20 mA stehen besondere Speisegeräte, die im nichtexplosionsgefährdeten Raum montiert werden, zur Verfügung.

\* Dipl.-Ing. Hans Weidemann, c/o Hartmann & Braun, D-6 Frankfurt am Main

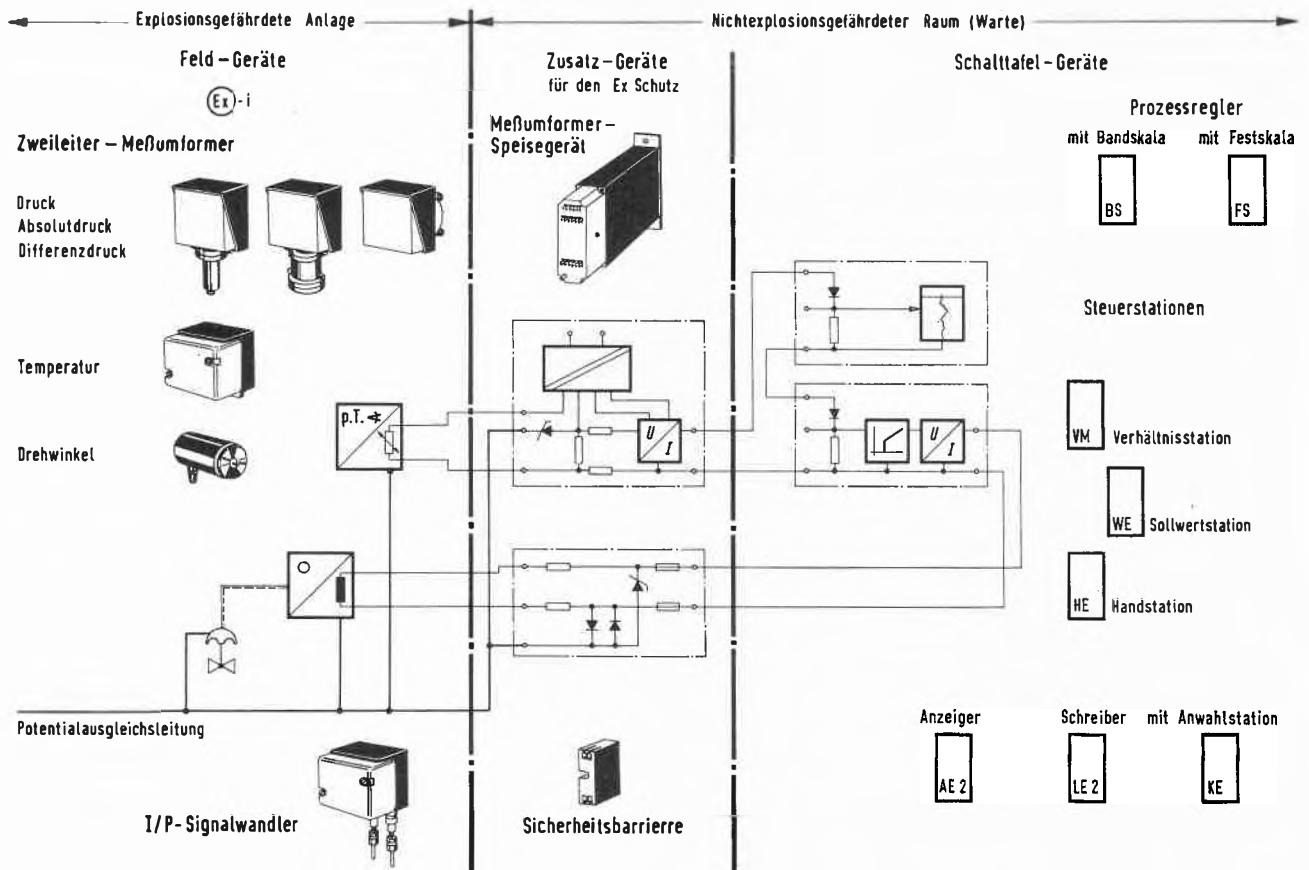
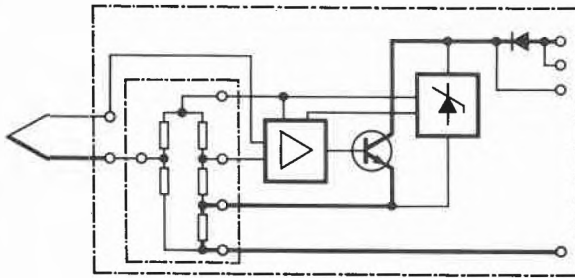
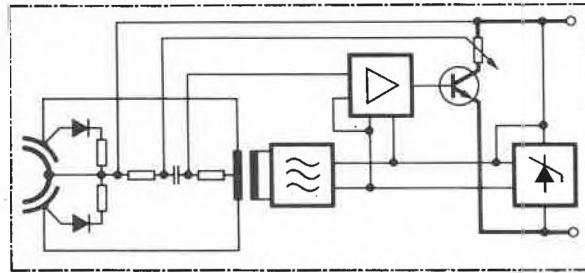


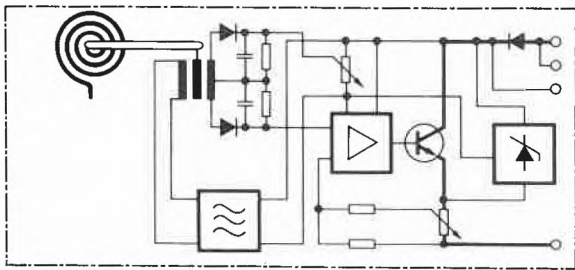
Abb. 1. Stromschleife eines Protronic-Regelkreises für freizügige Handhabung durch Anwendung galvanisch durchverbundener Zündschutzschaltungen zur Trennung von Betriebsfeld und Warte



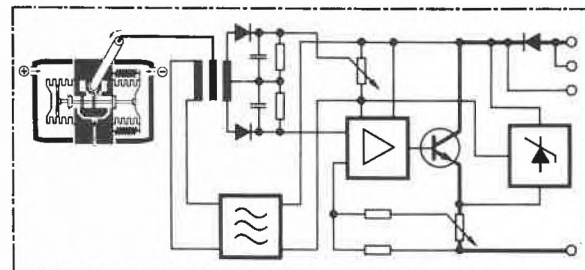
a) Meßumformer für Thermoelementanschluß



b) Meßumformer für Drehwinkel



c) Meßumformer für Druck (Rohrfedermeßwerk)



d) Meßumformer für Differenzdruck (Barton-Zellen-Meßwerk)

Abb. 2. Schemata verschiedener Meßumformer in Zweileitertechnik

- c) Der vom Meßumformer kommende eigensichere Stromkreis wird im nicht explosionsgefährdeten Raum, z. B. in der Wärmewarte, durch eine spezielle Zündschutzschaltung in einen nichteigensicheren Stromkreis umgewandelt. Sein Signal kann nunmehr ohne besondere Vorkehrungen beliebigen Empfängergeräten zugeführt werden. Die Zündschutzschaltungen können mit oder ohne galvanische Trennung ausgeführt sein; sie sind in den Meßumformer-Speisegeräten untergebracht.
- d) Da die Prozeßregler keine eigensicheren Ausgangskreise aufweisen, werden ihre Stellsignale über spezielle Sicherheitsschaltungen in eigensichere Stromkreise übertragen. Diese führen dann zu einer entsprechenden Stelleinrichtung im explosionsgefährdeten Bereich.

Durch die vorliegende Lösung des Explosionsschutzes ist eine weitgehende Freizügigkeit und konstruktive Gestaltung bezüglich der Verdrahtung und Bedienung der Geräte in einer explosionsgefährdeten Anlage gewährleistet (Abb.1).

### Zweileiter-Meßumformer

Die CMR-Meßumformer des Protronic-Systems sind mit eigensicherer Zweileiter-Elektronik ausgerüstet. Sie genügen den Ansprüchen der Genauigkeitsklasse 0,5. Zur Speisung der elektronischen Teile dient ein ständig fließender Grundstrom von 4 mA. Diesem überlagert sich bis zu 20 mA, dem Meßbereichende, der eigentliche Signalstrom.

Der elektronische Verstärker ist bei allen Meßumformertypen der gleiche, lediglich der Aufnehmerteil ist unterschiedlich. So gibt es Meßumformer für Temperaturmessungen, das heißt für kleine Spannungen im Millivoltbereich, Meßumformer für Drehwinkel, für Druck, Differenzdruck und Absolutdruck sowie für Flüssigkeitsstand und für Widerstandsänderungen (Anschluß an Widerstandsthermometer).

Die Meßumformer für Temperatur lassen sich in der Nähe des Meßfühlers montieren. Dabei entfällt z. B. bei Thermoelementanschluß die Verlegung von Ausgleichleitungen. Für die Messung mit Thermoelementen können Einrichtungen zur Elementbruch-Überwachung, zur Ver-

gleichstellenkorrektur, zur Nullpunktsunterdrückung usw. in den Meßumformer eingebaut werden. Zur Realisierung der entsprechenden Meßbereiche dienen austauschbare Meßbereichkästchen.

Bei der Messung mit Widerstandsthermometern kann das Ausgangssignal widerstands- oder temperaturproportional sein. Geberanschluß in Zwei- oder Dreileiterschaltung ist möglich; auch Differenztemperaturen können auf diese Weise gemessen werden.

Die Meßumformer sind mit besonderen Klemmen zum örtlichen Anschluß externer Feldanzeiger ausgerüstet, wobei durch Beschaltung mit einer Interlockdiode der Meßkreis nicht unterbrochen wird.

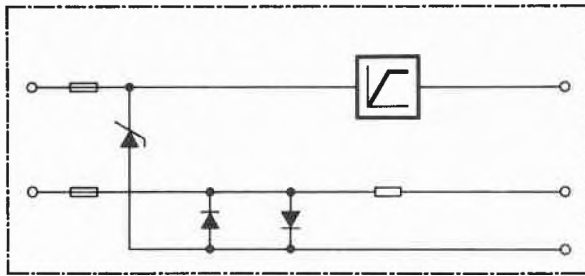
Beim CMR-Meßumformer für Drehwinkel wird die Winkelstellung einer Welle kontaktlos in einen eingepprägten Gleichstrom, 4...20 mA, umgewandelt. Der kleine Meßumformer läßt sich an empfindliche Geber, z. B. Manometer, anbauen. Ein spezieller Typ ist für die Niveaumessung in Wasserbehältern, Tanks, Brunnen usw. ausgelegt; dabei findet ein entsprechendes Zwischengetriebe Verwendung.

Bei den Meßumformern für Druck und Differenzdruck werden mechanische Meßwerke wie Rohrfeder-, Barton-Zellen-, Membrankörper-Meßwerk oder auch Tauchglocke verwendet. Sie sind mit einem Differentialtransformator gekoppelt, der eine der Meßgröße proportionale Spannung an den elektronischen Verstärker abgibt (Abb. 2).

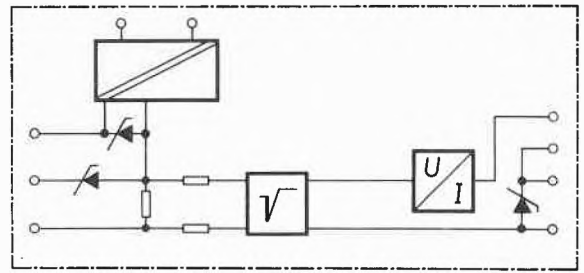
Einen besonderen Vorteil bietet die Verwendung eines Differenzdruckmeßumformers für die Durchflußmessung, weil die Radziereinrichtung im Meßumformer-Speisegerät eingebaut werden kann; dadurch wird für Differenzdruck und für Durchfluß nur ein einziger Meßumformertyp benötigt. Bei den Meßumformern mit Differentialtransformator läßt sich die Meßspanne mit Hilfe eines Zehngangpotentiometers im Verhältnis 1 : 10 einstellen. Auch der Meßanfang ist durch Verschieben des Differentialtransformator-kernes einstellbar.

### Meßumformer-Speisegeräte

Die von den im nichtexplosionsgefährdeten Bereich montierten Meßumformer-Speisegeräten abgegebene Versor-



a) Zündschutzumformer, Sicherheitsbarriere mit Strombegrenzer



b) Meßumformer-Speisegerät, mit eingebauter Radiziervorrichtung und Bürdenwandler

Abb. 3

gungsspannung für die Meßumformer wird durch Zener-Dioden auf 20 V begrenzt, während die elektronische Schaltung im Meßumformer den Strom meßgrößenproportional zwischen 4 und 20 mA ändert. Dieser Strom kann im Kurzschlußfall 60 mA nicht übersteigen. Das Meßumformer-Speisegerät enthält eine Zündschutzschaltung zur Übertragung des Signals aus dem eigensicheren in den nicht-eigensicheren Stromkreis und einen entsprechenden Bürdenwandler.

Beim Meßumformer-Speisegerät TZN 1 besteht die Sicherheitsschaltung aus Widerständen und Dioden ohne galvanische Trennung. Zur Verhinderung von Erdspannun-

gen, die den Explosionsschutz gefährden könnten, muß an das Schutzleitersystem angeschlossen werden. Es verbindet alle metallischen Teile der Anlage, die betriebsmäßig keinen Strom führen, miteinander und mit einem Punkt der Sicherheitsschaltung.

Das Meßumformer-Speisegerät TZN 3 enthält eine zusätzliche Radiziereinrichtung für die Durchflußmessung.

Sind besonders große Störsignale oder Erdungsschwierigkeiten zu erwarten, läßt sich das Meßumformer-Speisegerät TZN 2 verwenden, das als Zündschutzschaltung eine galvanische Trennung mit Bürdenwandler enthält. Der Anschluß an das Schutzleitersystem entfällt (Abb. 3).

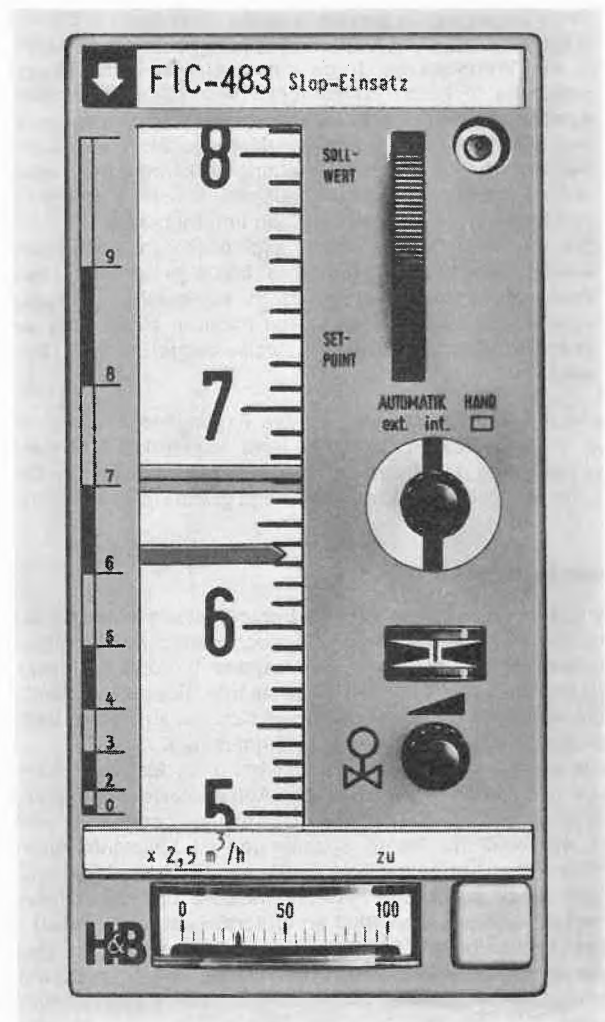
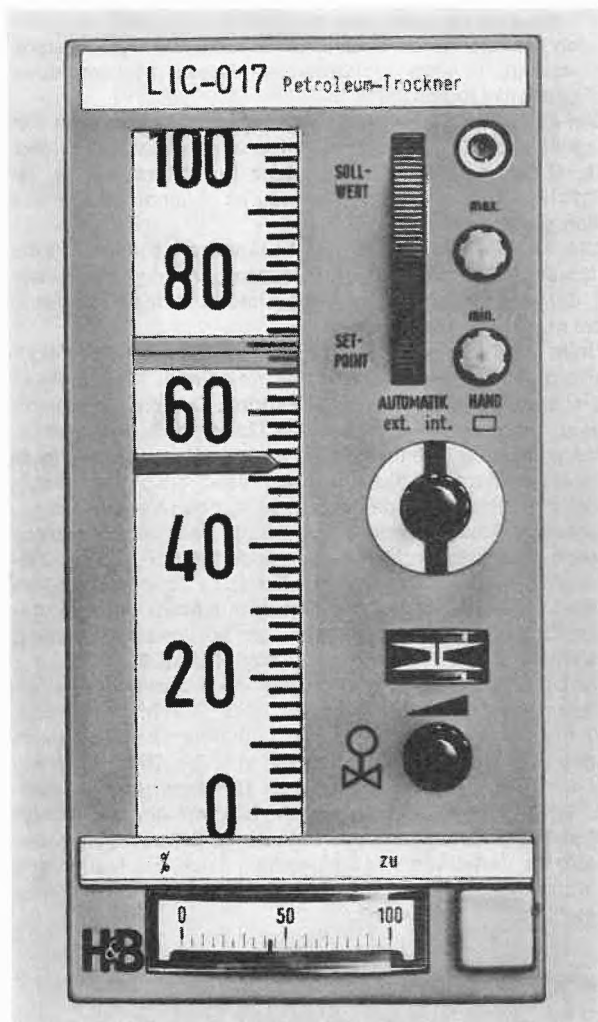


Abb. 4. Prozeßregler mit Band- und Festskala

Alle Meßumformer-Speisegeräte entsprechen den Bestimmungen des Vereins Deutscher Elektroingenieure über eigensichere Stromkreise und sind von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt, Braunschweig, geprüft. Bei allen Geräten sind der Meßkreis und der Bürdenwandler galvanisch von der Netzversorgung getrennt.

#### Zündschutzumformer

Bei der Übertragung von Signalen aus den nichteigensicheren Geräten in der Warte in die eigensicheren Stromkreise der explosionsgefährdeten Anlage werden als Zündschutzumformer Sicherheitsbarrieren verwendet. Diese begrenzen die Spannung im eigensicheren Kreis mit Hilfe von Dioden und Zener-Dioden auf maximal 20 V. Die Zener-Dioden sind durch zusätzliche Sicherungen geschützt. Bei einem bestimmten Typ der Sicherheitsbarrieren wird der Strom im eigensicheren Kreis durch Widerstände auf maximal 100 mA begrenzt, bei einem anderen Typ dient zur Strombegrenzung auf 50 mA eine elektronische Begrenzerschaltung. Zur Vermeidung von Ausgleichsströmen durch Erdspannungen wird an das Schutzleitersystem angeschlossen, das alle Metallteile, die nicht betriebsmäßig Strom führen, untereinander und mit einem Punkt der Sicherheitsschaltung verbindet.

#### Rechengeräte

CMR-Rechengeräte werden dann verwendet, wenn aus irgendwelchen Meßgrößen bestimmte Kennwerte errechnet werden müssen. Das ist z. B. bei der Zustandskorrektur von Durchflüssen der Fall. Das Rechengerät TZA 1 dient zur Summen- und Differenzbildung aus maximal sechs Eingangsgrößen. Mit dem Rechengerät TZA 2 lassen sich Multiplikationen, Divisionen, Quadrierungen und Radizierungen ausführen. Alle Eingangs- und Ausgangssignale sind eingepreßte Gleichströme.

Zur Integrierung des Durchflusses zu Bilanzierungszwecken dienen Impulsumsetzer, die den eingepreßten Gleichstrom in ein pulszahlmoduliertes Signal umformen.

#### Prozeßregler

Wichtige Geräte des Protronic-Systems sind die Prozeßregler, die in zwei Typenreihen angeboten werden.

Die B-Typen sind mit einer beweglichen Bandskala ausgerüstet, die von einem Sollwertpotentiometer mitgenommen wird. Sie zeigt den eingestellten Sollwert hinter einer feststehenden grünen Marke an. Der bewegliche rote Zeiger eines Drehspulmeßwerkes zeigt gegenüber dieser Marke die Regelabweichung an. Die Bandskala hat eine Länge von 250 mm, der sichtbare Teil beträgt 100 mm entsprechend einer Regelabweichung von  $\pm 20\%$ .

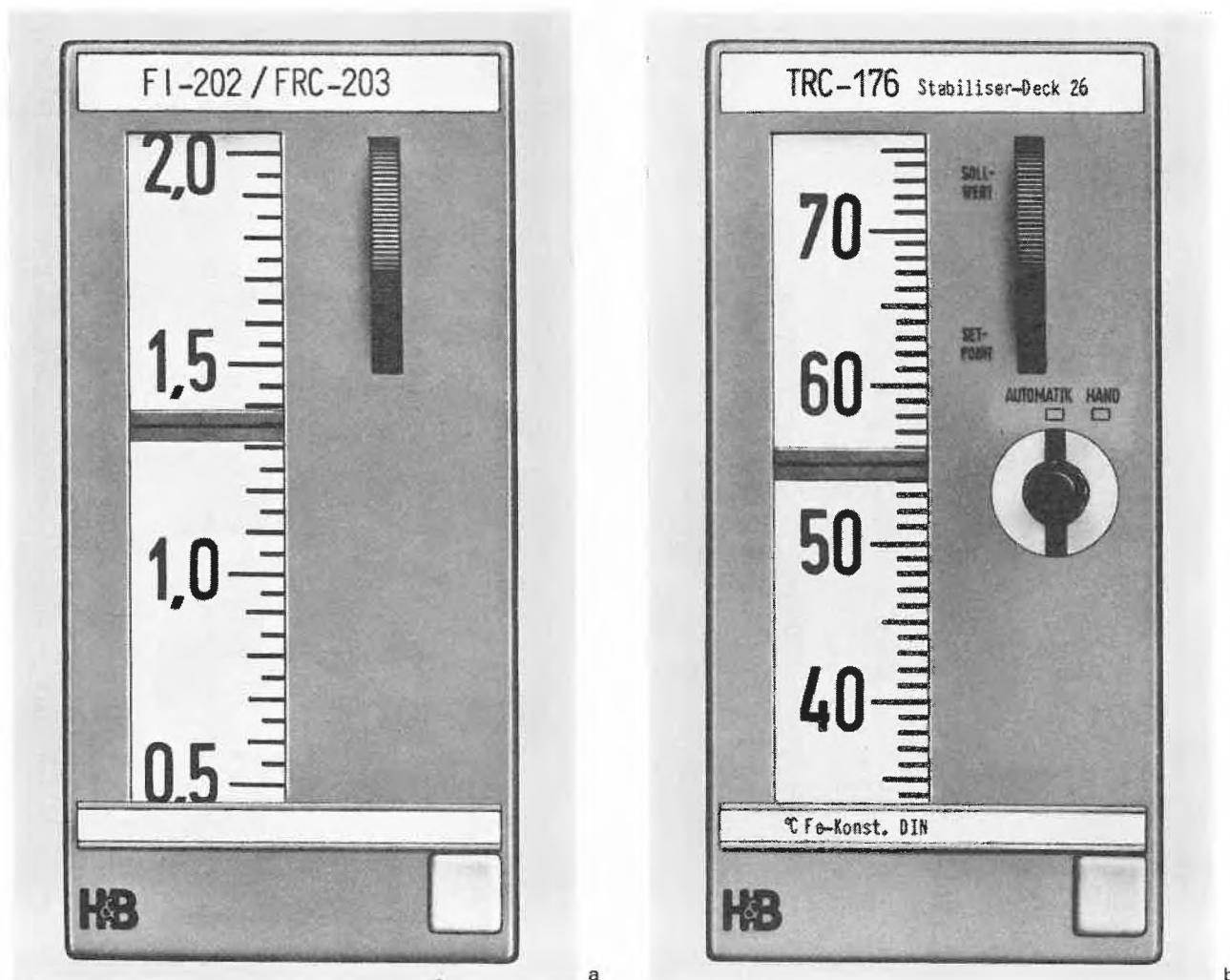


Abb. 5. Verhältnisstation und Sollwertstation

Die F-Typen haben eine Festskala mit Regelgrößenanzeige. Der Sollwert wird von einer grünen Strichmarke, die mit dem Sollwertpotentiometer über einen Seilzug verbunden ist, auf der Skala angezeigt. Der rote Zeiger eines Drehspulinstrumentes zeigt auf dieser Skala die Regelgröße an. Die Festskala hat eine Länge von 100 mm (Abb. 4).

Die Prozeßregler eignen sich zur Festwert-, Kaskaden- und Verhältnisregelung. Sie können als P-Regler, PI-Regler oder PID-Regler betrieben werden, wobei der Proportionalbereich zwischen 5 und 500 % einstellbar ist und die Nachstellzeit sowie die Vorhaltzeit innerhalb weiter Grenzen einstellbar sind. Sie lassen sich auch fernsteuern. In die Regler der verschiedenen Typenreihen lassen sich zusätzliche Funktionsgruppen auf Steckkarten einsetzen. Dazu gehören z. B. Induktivabgriffe für Grenzwertsignalisierung, Signallampen, Anfahrerschaltungen, Ausgangsbegrenzer, Nachschaltverstärker usw.

### Steuerstationen

Eine Reihe von Steuerstationen dient zur Verhältniseinstellung, zur Sollwertvorgabe und zur Handverstellung von Stellgliedern. In den Verhältnisstationen werden zwei Eingangsgrößen bewertet und addiert; ihre Summe wird mit einem Verhältnissfaktor multipliziert. Dieser Faktor läßt sich an einem Potentiometer einstellen; er wird auf einer 100 mm langen Festskala angezeigt.

Bei einer anderen Ausführung ist die Festskala durch eine Bandskala ersetzt. Dieser Typ bietet die zusätzliche Möglichkeit, den Verhältnissfaktor durch Feineinstellung des Potentiometers zu verändern. Ein zusätzlicher Servoverstärker macht das Potentiometer zu einem Servomultiplikator, mit dem das Verhältnis in Abhängigkeit von einer anderen Prozeßgröße zwischen 0,5 und 2 geändert werden kann.

Sollwertstationen werden dort verwendet, wo mehrere Regler von einem gemeinsamen Sollwert geführt werden sollen. Sie entsprechen in ihrem Aufbau den Verhältnisstationen, wobei jedoch dem Potentiometer als Eingangsgröße eine Konstantspannung zugeführt wird. Auch hier unterscheidet man zwei Typen, eine mit Festskala und eine mit Bandskala zur Feineinstellung (Abb. 5).

Die Handstation HE dient zur Betätigung von Stellgliedern aus der Warte von Hand. Ein eingebauter Anzeiger zeigt die jeweilige Prozeßgröße an, die das Stellglied beeinflusst. Die Handstation kann zusätzlich mit zwei Abgriffköpfen und zwei Signallampen für die Grenzwertüberwachung ausgerüstet werden.

### Anzeiger

Die Anzeiger des Prozeßregelsystems sind mit robusten Drehspulmeßwerken der Klasse 1 ausgerüstet. Eine Zeigergradführung sorgt für die Bewegung des Zeigers vor einer

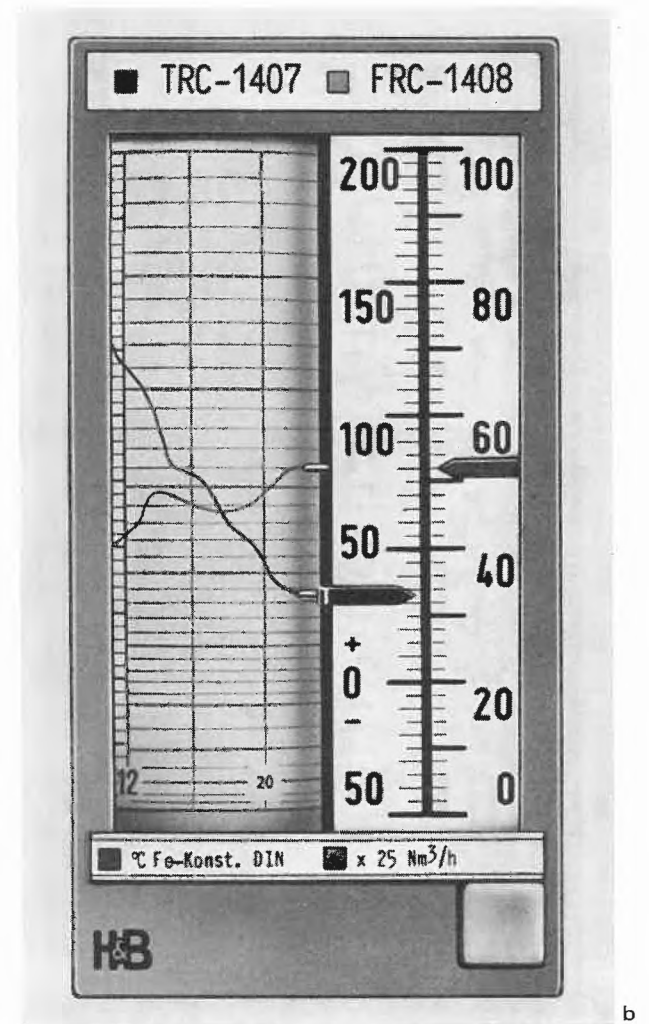
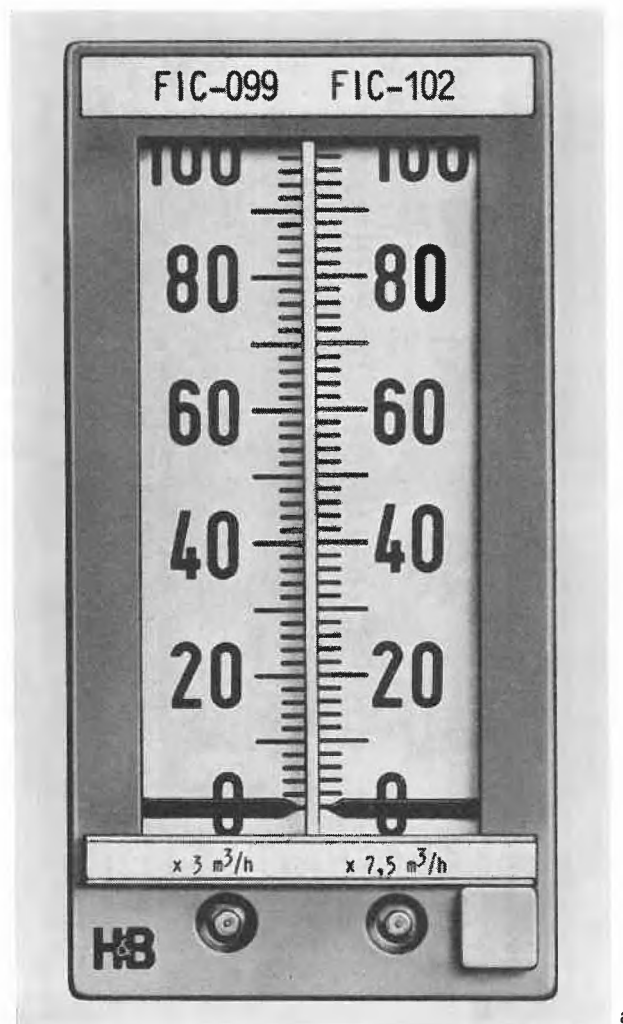


Abb. 6. Doppelanzeiger und Doppellinienschreiber

100 mm langen vertikalen ebenen Skala. Diese Geräte (Typ AE und Typ AS) sind wahlweise mit einem oder mit zwei Meßwerken lieferbar. Die Geräteausführung AS kann zusätzlich je Meßwerk einen steckbaren Grenzwertmelder aufnehmen; es lassen sich wahlweise ein oder zwei Grenzwerte überwachen, die an einer Potentiometerbaugruppe bei herausgezogenem Einschub eingestellt werden können.

Bei der konstruktiv aufwendigeren Ausführung AG1 nehmen die Einstellpotentiometer Anzeigemarken mit, so daß sich die eingestellten Grenzwerte auf der Frontskala ablesen lassen. Die Frontplatte enthält außerdem zwei Signallampen. Der Anzeiger AE ist nur mit einem Meßwerk lieferbar (Abb. 6 a).

### Schreiber

Die Schreiber des Prozeßregelsystems sind Kompensations-Linienschreiber mit verschleißfreiem kapazitivem Stellungsabgriff und mit waagrechttem Papierablauf. Die Schreibhöhe beträgt 100 mm, die von vorn sichtbare Diagrammlänge 30 mm. Bei herausgezogenem Einschub werden weitere 190 mm des Schreibstreifens seitlich sichtbar. Der Papiervorschub ist in drei Stufen auf 20, 60 und 120 mm/h einstellbar. Die Einstellzeit der Meßeinheit beträgt wahlweise 1, 5 oder 20 s.

Die Schreiberausführung LS kann zusätzlich je Meßeinheit einen steckbaren Vorverstärker für die Nullpunktunterdrückung, Bereichsverschiebung und die Millivoltmessung sowie einen Grenzwertmelder aufnehmen. Die Ausführung LE enthält nur eine Meßeinheit (Abb. 6 b).

### Anwahlstation

Mit Hilfe der Anwahlstation KE können aus einer Anzahl von Prozeßgrößen zwei ausgewählt und auf die Linienschreiber geschaltet werden. Die Schreibereingänge sind über die rückseitige Anschlußplatte der Anwahlstation an zwei Wahlleitungen angeschlossen. Der Anschluß der Verbindungsleitungen erfolgt über Koaxialbuchsen (Abb. 7 a).

### Signalwandler und Stelleinrichtungen

In verfahrenstechnischen und chemischen Anlagen werden oft pneumatisch betätigte Membranventile als Stellglieder verwendet. Sie werden von einem pneumatischen Ventilstellungsregler beaufschlagt. Das von dem Prozeßregler in der Warte gelieferte Stellsignal ist ein eingepprägter Gleichstrom, der von dem Signalwandler TEIP in das pneumatische Einheitssignal 0,2 ... 1 bar umgeformt wird. Bei Verwendung eigensicherer Kreise wird in den Ausgangskreis des Prozeßreglers eine Sicherheitsbarriere eingeschaltet,

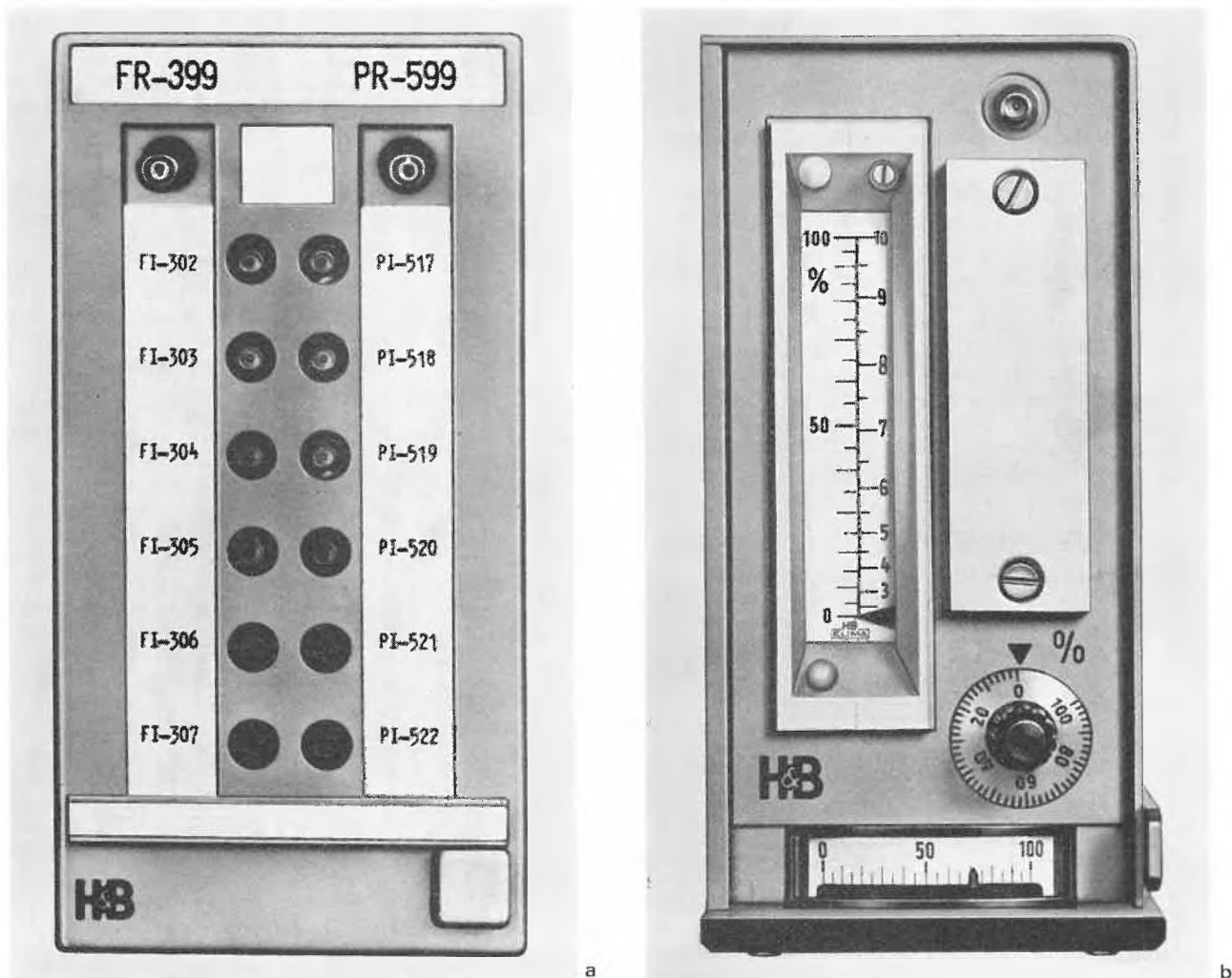


Abb. 7. Anwahlstation und Servicestation

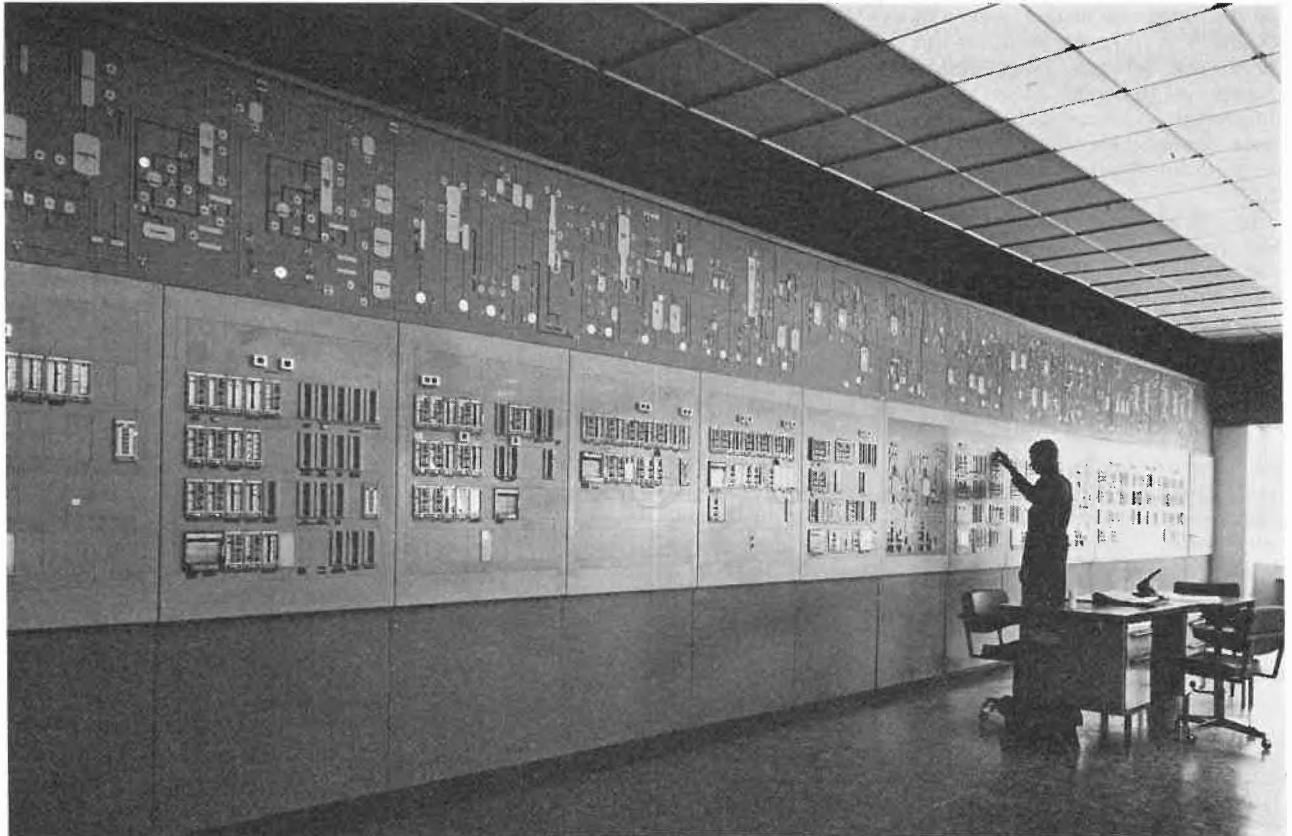


Abb. 8. Meß- und Regelwarte in Rasterbauweise, mit Blindschaltbild

die das Reglersignal in ein eigensicheres Signal umformt, das dann dem Signalwandler TEIP zugeführt werden kann.

#### Feldanzeiger

Zur Anzeige der Meßgröße am Meßort, insbesondere bei Druck- und Differenzdruckmeßumformern, dient ein steckbares Anzeigegerät. Zur Anzeige in der Nähe eines Meßumformers dient ein getrennter Anzeiger in robustem Gehäuse mit schlagfester Glasscheibe. Eine im Meßumformer eingebaute Interlockdiode erlaubt den Anbau eines Feldanzeigers ohne Unterbrechung des Meßkreises.

#### Servicegeräte (Service-Handstation)

Soll ein Prozeßregler zu Wartungszwecken ausgebaut werden, so läßt sich die Service-Handstation HX in das Einheitsgehäuse einschieben. Sie wird durch einen Doppelstecker angeschlossen, ehe der Regler abgetrennt wird, so daß das Ausgangssignal nicht unterbrochen wird. Das Gerät enthält einen Anzeiger für eine Prozeßgröße (Abb. 7 b).

#### Prozeßrechner-Kompatibilität

Eine Reihe spezieller Geräte des Protronic-Regelsystems dient dem Zusammenwirken mit Prozeßrechnern und gewährt durch seine Signalverknüpfungstechnik zahlreiche Vorteile.

Übernimmt ein Prozeßrechner eine stationäre oder quasistationäre Optimierung, indem er Sollwerte für analoge Regler ausgibt, so eignet sich hierfür der Prozeßregler mit Bandskala (Typ BM mit motorischer Sollwertverstellung). Er ist für verschiedene Rechnerausgangssignale lie-

ferbar, z. B. für ein kontinuierliches oder für ein Impulsdauersignal. Zusätzlich kann der Regler Befehlsignale oder Rückmeldesignale an den Rechner liefern und Umschalt-signale vom Rechner zur Signalisierung und zur automatischen Abtrennung vom Rechner verarbeiten. Der Regler läßt sich so auslegen, daß die beschriebenen Schaltungen für den Anschluß an den Prozeßrechner auch nachträglich leicht einzubauen sind. Alle Signalverbindungen werden über 20polige Stecker hergestellt.

Für die direkte digitale Regelung (DDC) und Kaskadenregelung mit digitalem Führungsregler sowie analogem Folgeregler dient der DDC-Bereitschaftsregler, Typ FC. Bei der direkten digitalen Regelung läßt sich der Regler nach dem Stellungsalgorithmus (Positionsalgorithmus) oder nach dem Stellungsänderungsalgorithmus (Geschwindigkeits- oder Inkrementalalgorithmus) betreiben; d. h. er gibt seinen Befehl entweder für die Stellung des Stellgliedes oder für deren Änderung aus. Der DDC-Bereitschaftsregler kann pulsamplituden- oder pulsdauermodulierte Signale übernehmen. Je nach dem Algorithmus und der Signalart enthält er einen elektronischen Stellgrößenspeicher mit entsprechender Übernahmeschaltung. Eine zweite elektronische Speichereinrichtung dient zur Speicherung des Rechnersollwertes für den Fall der Bereitschaftsregelung. Bei Bereitschaftsregelung kann der Reglersollwert entweder der Regelgröße vor der Umschaltung oder einem fest eingestellten Sicherheitssollwert entsprechen. Bei Ausfall des Rechners oder absichtlicher Umschaltung auf Bereitschaftsregelung übernimmt der Regler die Regelfunktion stoßfrei. Soll nach Ausfall des Rechners die Stellgröße von Hand verstellt werden, so steht für einfache Ansprüche eine DDC-Handstation zur Verfügung.

Wird eine Erdung der Signale am Rechneingang gefordert, so erfüllt die Signalverknüpfungstechnik des Prozeß-

regelsystems, bei der alle Signale potentialmäßig auf eine gemeinsame Signal-Null-Schiene gelegt werden können, dieser Forderung. Das System ist so ausgelegt, daß ein nachträglicher Anschluß eines Prozeßrechners an eine bereits laufende konventionelle Anlage ohne Betriebsunterbrechung möglich ist.

### Wartentechnik

Alle Geräte des Prozeßregelsystems Protronic sind für einheitliche Größe mit den Abmessungen 72 mm × 144 mm zum Einschub in Einheitsgehäuse konzipiert. Diese Einheitsgehäuse lassen sich in die Rasterfelder der Schalttafeln des Unibloc-Systems einschieben und somit sehr dicht aneinander anordnen. Sie lassen sich außerdem beliebig untereinander vertauschen. Infolge der einheitlichen Gehäusetiefe entsteht auf der Tafelrückseite eine ebene Anschlußfläche, die aufgrund der standardisierten Anschlußbelegung weitgehend im Werk vorverdrahtet werden kann. Die Tafelfelder lassen sich auf der Baustelle schnell montieren und prüfen, ohne daß man auf die Geräteeinschübe zu warten hätte. Diese werden erst bei der Inbetriebnahme benötigt. In den Rasterfeldern können die Geräte übereinander oder nebeneinander angeordnet werden, wodurch eine außerordentlich große Flexibilität in der Geräteanordnung, insbesondere wenn nachträgliche Änderungen oder Erweiterungen der Schalttafelbelegung vorgesehen werden, gewährleistet wird (Abb. 8).

In ein Tafelfeld von 720 mm Breite können maximal sechs Reihen von je acht Geräten eingebaut werden. Zum Anschluß dieser Geräte sind im unteren Teil des Tafelfeldes 1080 Anschlußpunkte in Form von Löt-Steck-Elementen

vorhanden. Die vom Feld ankommenden Kabel laufen in einem Rangierverteilerschrank auf, in dem auch Meßumformer-Speisegeräte und Sicherheitsbarrieren untergebracht sind. Zu diesem Zweck dient im unteren Teil des Rangierverteilers ein Anschlußfeld mit 6 × 90 Löt-Steck-Elementen. An das obere Anschlußfeld des Rangierverteilers wird die wartenseitige Verdrahtung – Verbindung zur Tafel und den sonstigen Schränken – angeschlossen. Die Leitungen für die eigensicheren und nichteigensicheren Stromkreise, deren Mindestabstand 50 mm betragen muß, werden in getrennten Kabelkanälen geführt. Die Zuordnung der Feldleitungen zur Wartenverkabelung erfolgt über die Meßumformer-Speisegeräte und die Sicherheitsbarrieren, so daß an dieser Stelle eine räumlich und elektrisch klare Trennung zwischen eigensicheren und nichteigensicheren Stromkreisen gegeben ist.

Eine derartige Anordnung des Rangierverteilers garantiert während der Montage einen günstigen Arbeitsablauf, weil Feldmontage und Wartenmontage ihre Leitungen unabhängig voneinander auflegen können. Die Verknüpfung und Rangierung erfolgt erst zum Abschluß der Arbeiten. Diese Art der Wartentechnik ist besonders bedienungs- und wartungsfreundlich.

Zum Schluß sei noch vermerkt, daß zur Anfertigung von Prinzipschaltbildern selbstklebende transparente Prinzipbilder der Geräte des Prozeßregelsystems zur Verfügung stehen. Sie lassen die Signalverarbeitung zwischen den Anschlußklemmen erkennen, sind mit Gerätekurzzeichen und Listennummer bezeichnet und haben eine Beschriftung zum Eintragen der Positionsnummern, Meßstellenbezeichnung, Meßbereiche usw. Hierdurch werden auch die Planungsarbeiten weitgehend rationalisiert.

## Maßangaben bei Druckmessungen

### Eine Anregung zur Diskussion

Von P. Jakober \*

Wohl kaum auf einem anderen Gebiet als auf dem der Druckmessung gab und gibt es eine größere Zahl von Maßeinheiten: man findet die technische Atmosphäre at, ata, atü, kp cm<sup>-2</sup>, die physikalische Atmosphäre atm, den Meter Wassersäule mWS, den mm WS, das Torr und nun noch die Einheiten des Internationalen Maßsystems (SI): N m<sup>-2</sup>, das Pascal, das Bar. Schweigen wollen wir von den angelsächsischen Druckeinheiten, z. B. vom psi. Sogar kg cm<sup>-2</sup> wird als Druckeinheit gebraucht, obwohl damit gar kein Druck ausgedrückt werden kann: es ist eine Masse pro Flächeneinheit!

Ordnung in diese Vielzahl von Einheiten bringt das SI, das als Grundeinheit das Newton durch Meter im Quadrat N m<sup>-2</sup> hat. Für 1 N m<sup>-2</sup> soll der Name Pascal Pa verwendet werden. Als nichtkohärente Einheit wurde ins SI das Bar, Einheitenzeichen bar, aufgenommen, weil dieses nur unwesentlich größer ist als die alte technische Atmosphäre: 1 bar = 1,0197 61 at = 1,0197 61 kp cm<sup>-2</sup>. Das Bar ist auch praktisch gleich groß wie die alte physikalische Atmosphäre: 1 bar  $\cong$  0,987 atm.

Die Beziehung von N m<sup>-2</sup> zum Pa bzw. Bar ist gegeben durch: 1 N m<sup>-2</sup> = 1 Pa = 10<sup>-5</sup> bar. Die Umstellung auf Druckeinheiten des SI ist auf verschiedenen Gebieten im Gang: Neuauflagen von Lehrbüchern, Tabellenwerken und

Handbüchern werden ins SI umgerechnet. Das Chaos bei den Druckeinheiten scheint bald zu Ende zu sein.

Doch schon zeigen sich alte Schwierigkeiten in neuer Form: Wie soll man einen absoluten Druck, wie einen Differenzdruck, wie einen Unter- und einen Überdruck bezeichnen, wie sind die Skalen der Instrumente zu bezeichnen?

Die Regelung, die man im technischen Maßsystem wählte, wo an die Einheit at ein a bzw ein ü angehängt wurde, so daß man zwischen ata und atü zu unterscheiden hatte, ist unbefriedigend: es wurde der Eindruck erweckt, es handle sich um zwei verschiedene Einheiten. Nicht die Einheiten sind indessen verschieden, sondern lediglich die Bezugsdrucke, die für die Messung gewählt wurden.

Die Bezeichnung bar absolut, bara und bar relativ, barü, sind deshalb aus dem gleichen Grund abzulehnen. Will man angeben, ob es sich um einen Absolut- oder einen Relativdruck handelt, so ist der einzig richtige Weg der, dem *Symbol* der physikalischen Größenart Druck *p* z. B. für Absolutangaben «absolut» und für Relativangaben ein «relativ» oder « $\Delta$ » beizufügen:  $p_{\text{abs}}$ ;  $\Delta p$ . Die Einheit wäre in beiden Fällen dieselbe: N m<sup>-2</sup> bzw. Pa oder Bar.

Eine weitere oft gesehene Unsitte ist die, Drucke, welche unter dem bei Messungen meistens zum Vergleich herangezogenen äußeren Luftdruck liegen, mit einem Minuszeichen vor dem Zahlenwert der Größenangabe zu versehen, wobei der Referenzdruck = 0 gesetzt wird und dem abso-

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

luten Vakuum der Wert  $-1000$  mbar zukommt. Diese Art Drucke anzugeben ist in verschiedener Hinsicht abzulehnen.

1. Sie ist physikalisch unsinnig: der kleinstmögliche Druck, den es überhaupt geben kann, ist  $0 \text{ N m}^{-2}$ . Negative Druckangaben entbehren folglich jeder physikalischen Realität.
2. Will man mit dem Minuszeichen angeben, daß der abgelesene Druck vom Referenzdruck zu subtrahieren sei, um den absoluten Druck zu erhalten ( $p_{\text{abs}} = p_{\text{Referenz}} - \Delta p$ ), so ergeben sich keine eindeutigen Angaben, wenn als Referenzdruck der äußere Luftdruck genommen wird: dieser unterliegt unglücklicherweise großen zeitlichen und örtlichen Schwankungen.

Einige Zahlenbeispiele sollen die Folgen zeigen:

1. In einer Apparatur herrscht ein Absolutdruck von  $100$  mbar. Der äußere Luftdruck beträgt  $920$  mbar. Das Differenzdruckmanometer wird demzufolge einen Wert von  $920 \text{ mbar} - 100 \text{ mbar} = 820 \text{ mbar}$  anzeigen (gemäß den Verfechtern der negativen Druckangaben  $-820 \text{ mbar}$ ). Einige Zeit später soll in der Apparatur wieder ein Druck von  $100$  mbar eingestellt werden. Der äußere Luftdruck hat sich aber vielleicht in der Zwischenzeit von  $920$  mbar auf  $1020$  mbar, also um rund  $10\%$ , erhöht: wird das Differenzdruckmanometer wieder auf die  $820$  mbar eingeregelt, so herrscht nun in der Apparatur ein Druck von  $1020 \text{ mbar} - 820 \text{ mbar} = 200 \text{ mbar}$ ,  $100\%$  mehr als einige Tage zuvor! Im ersten Zeitpunkt müßte das Instrument bei absolutem Vakuum in der Anlage  $-920$  mbar, im zweiten Fall aber  $-1020$  mbar anzeigen: zwei verschiedene Werte für denselben Druck...
2. Machen wir denselben Versuch mit demselben Apparat auf dem Jungfrauoch, so erreichen wir auch mit den allerbesten Pumpen nicht mehr dasselbe  $\Delta p$  wie im Tiefland, der Referenzdruck beträgt jetzt ja nur noch etwa  $650$  mbar!

Werden Drucke, die über dem äußeren Luftdruck liegen, mit Differenzdruckmanometern gemessen, so ergeben sich natürlich die gleichen Schwierigkeiten: je nachdem, wie jener schwankt, liest man verschiedene Drucke am Instru-

ment ab, obwohl im Apparat immer derselbe Druck vorhanden ist. Umgekehrt ausgedrückt: bei gleicher Ablesung des Differenzdruckmanometers können infolge der Luftdruckschwankungen durchaus verschiedene absolute Drucke im Inneren des Apparates vorliegen. Im Gebiet höherer Drucke spielt diese Tatsache allerdings kaum eine Rolle: die Luftdruckschwankungen sind meist klein im Vergleich mit den zu messenden: z. B. bei  $10$  bar nur etwa  $1\%$ , bei höheren Drucken noch weniger. In diesem Gebiet können Differenzdruckmanometer toleriert werden.

Zusammenfassend ergeben sich auf Grund dieser Überlegungen die folgenden Schlüsse:

1. Wo immer möglich sollen Absolutdruckinstrumente verwendet werden. Diese sollen mit  $p$ , allenfalls  $p_{\text{abs}}$  angeschrieben sein. Die Einheit sei eine des SI: z. B. Pa oder bar bzw. mbar.
2. Wenn Absolutdruckinstrumente z. B. aus Preisgründen nicht in Frage kommen, sollen Differenzdruckmanometer verwendet werden, die deutlich als solche gekennzeichnet sind, z. B. durch Aufdruck von  $\Delta p$ . Einheiten wie oben.
3. Für das Vakuumgebiet sollten *ausschließlich* absolut anzeigende Instrumente verwendet werden. Teilung steigend mit steigendem Druck, z. B. von  $0$  mbar bis  $1000$  mbar (nicht etwa umgekehrt von  $1000$  mbar bis  $0$  mbar oder gar von  $-1000$  mbar bis  $0$  mbar!).
4. Der Ausdruck «drucklos» sollte nur verwendet werden für den Fall, wo in einem Apparat absolutes Vakuum herrscht, nicht aber für den Fall, wo im Apparat Atmosphärendruck herrscht.

Leider haben einige Organisationen und Firmen in der Schweiz bei den Druckmeßinstrumenten unbefriedigende, um nicht zu sagen irreführende Normen eingeführt, ohne diesbezügliche internationale Abmachungen abzuwarten. Der Zug ist aber noch nicht endgültig abgefahren, die Frage der Normung von Druckmeßinstrumenten wird auf der Ebene der ISO (International Organization for Standardization) schon längere Zeit diskutiert. Die Lösung des Problems scheint in der Richtung der oben gemachten Vorschläge zu gehen.

Literatur: P. Hager, VSM/SNV-Normen, *Bulletin 20* (1971) 17, Nr. 2.

## Schweizerisches Institut für Nuklearforschung

### Ein neues Forschungszentrum

Am Westufer der unteren Aare zwischen Brugg und Döttingen – auf dem Gemeindegebiet von Villigen AG – ist ein großes Forschungszentrum im Bau, das «Schweizerische Institut für Nuklearforschung – SIN». Jenseits des Flusses breitet sich der Gelände-komplex des EIR – des «Eidgenössischen Instituts für Reaktorforschung» aus. Die beiden Annexanstalten der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich sind durch eine neue Brücke verbunden, die auch eine vielseitige Zusammenarbeit symbolisiert. Die Bau- und Montagearbeiten sind soweit fortgeschritten, daß der Forschungsbetrieb im SIN anfangs 1974 plangemäß sollte aufgenommen werden können.

Am 30. November 1972 öffnete das SIN die Tore zu einer Pressekonferenz. Wir geben nachfolgend einen Querschnitt durch die Referate des Direktors, Herr Prof. Dr. J.-P. Blaser, und seiner Mitarbeiter, der Herren Prof. Dr. H.-J. Gerber und Dr. H. Willax. Als Ergänzung diente ferner das Proposal PK-He-71-3 (mit Beilagen) über das Experimentierprogramm Schenk-Kündig-Siegmann, welches uns der Erstgenannte freundlicherweise zur Einsicht überließ.

#### 1. Aufbau und Betrieb des neuen Forschungsinstituts

Das SIN ist in seiner Bedeutung eine nationale Forschungsstätte, welche allen Hochschulen unseres Landes und auch ausländischen Gruppen die Infrastruktur für Experimente

auf den Gebieten der Kernstruktur- und Elementarteilchenforschung im Mittelenergiebereich zur Verfügung stellen wird (Abb. 1).

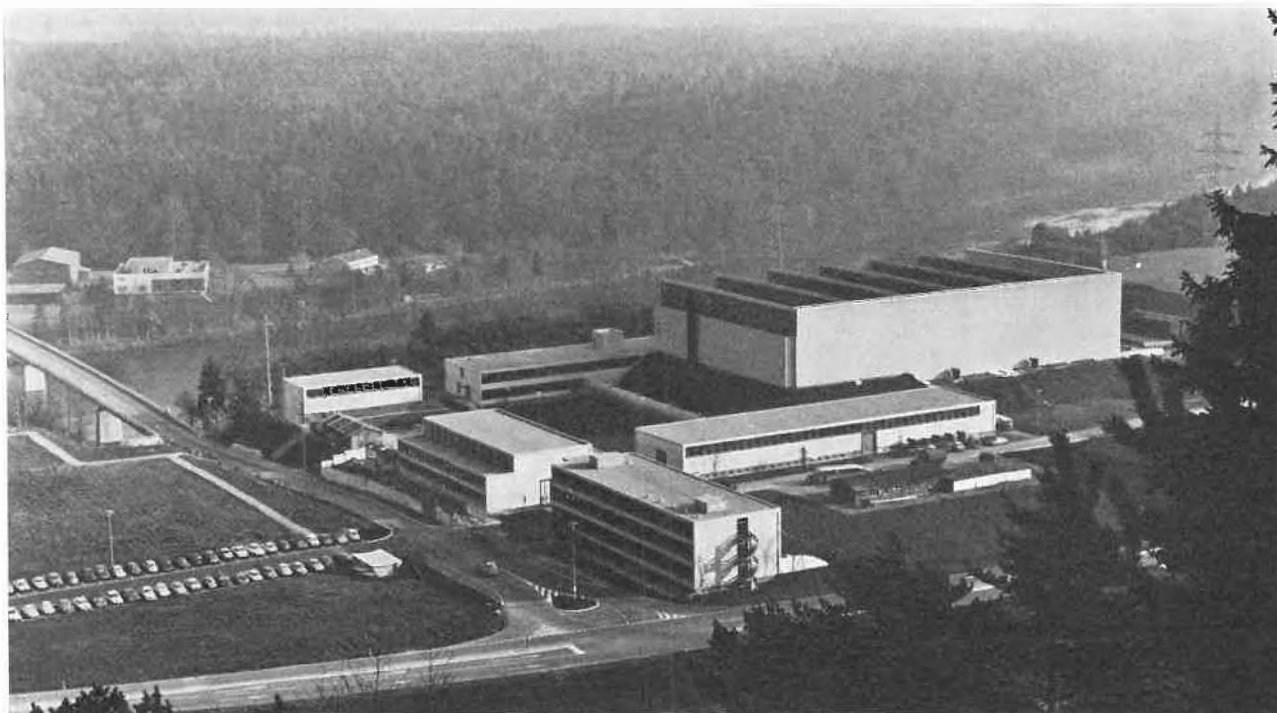


Abb. 1. Die Gebäude des SIN am Westufer der Aare. Inmitten des SIN-Komplexes erhebt sich rechts, von Anschüttungen eingefaßt, die große Experimentierhalle; links dahinter ist ein Teil des langgestreckten Betriebsgebäudes, links davon anschließend die Trafo-Station zu erkennen. Vor der Experimentierhalle das Speisungsgebäude. Längs der Straße, die zur neuen Aarebrücke führt und die Verbindung zum Eidgenössischen Institut für Reaktorforschung (EIR) herstellt, erkennt man zuvorderst das Laborgebäude, dahinter die Montagehalle. Im Vordergrund von links nach rechts die Straße Böttstein-Brugg (Photo: W. Guyer, Klingnau)

Das Herz der Anlagen bildet der Beschleuniger, der sehr hohe Ströme von Protonen bei 600 Millionen Elektronvolt Energie liefern soll. Die Entwicklung begann anfangs der sechziger Jahre am Laboratorium für Hochenergiephysik der ETH-Z durch die Initiative von Prof. J.-P. Blaser. Die unter der Leitung von Dr. H. A. Willax gebildete Zyklotronplanungsgruppe konzipierte ein neuartiges zweistufiges Zyklotron, das selbst bei hohen Energien funktioniert. Als Vorbeschleuniger bringt ein gewöhnliches Zyklotron (Firma Philips) die eingespeisten Protonen (Atomkerne des Wasserstoffs) auf die verhältnismäßig hohe Energie von 72 Millionen Elektronvolt zur Einlenkung in den Hauptbeschleuniger. Dieser benützt erstmalig das Prinzip des isochronen Ringzyklotrons mit acht getrennten, im Ring aufgestellten großen Sektormagneten (von BBC/MFO geliefert) und vier in Zwischensektoren eingeschobenen Hochfrequenz-Beschleunigungsstrecken (HF-Kavitäten) extrem hoher Leistung. Auf ihrer spiraligen Umlaufbahn durch die kreisförmige Vakuumkammer erfahren die Protonen viermal pro Umlauf einen kräftigen Beschleunigungsstoß und erreichen so die Endenergie von 600 Millionen Elektronvolt nach vergleichsweise sehr kurzem Umlaufweg. Darin liegt der große Vorteil des neuen Beschleunigerprinzips der ETH-Z, der es ermöglicht, einen außerordentlich intensiven Teilchenstrahl ohne merkliche Verluste zu beschleunigen und auszulernen, eine unabdingbare Forderung zur Bewahrung der Maschine vor Beschädigung durch induzierte Radioaktivität. Der vom Ringbeschleuniger erzeugte intensive Protonenstrahl wird durch einen abgeschirmten Kanal zu den Target-Stationen geführt, in denen die Protonen bei der Kollision mit Materie die gewünschten Elementarteilchen erzeugen: Pionen ( $\pi$ -Mesonen). Diese werden anschließend durch magnetische Führungskanäle durch die zum Teil aus massivem Stahl bestehenden Abschirmmauern hindurch zu den Forschungsapparaturen geleitet.

Die einzelnen Experimente selbst sind auf diesem Gebiet umfangreich und bedingen die langjährige Zusammenarbeit von fünf bis zehn Forschern. Die Bereitstellung der benötigten Teilchenstrahlen, elektronischen Apparaturen, technischen Hilfsgeräte sowie Datenverarbeitungseinrichtungen als allgemeine Dienste des Zentrums an die Forschungsgruppen stellt eine höchst anspruchsvolle wissenschaftliche und technische Aufgabe dar: sie ist den SIN-Abteilungen «Experimentelle Einrichtungen» (Leitung: Prof. H.-J. Gerber) sowie «Technik» (Leitung: Dr. U. Schryber) anvertraut. Nicht nur technische Dienste werden geboten: eine von Dr. F. Scheck geleitete Gruppe von theoretischen Physikern steht den Forschern beratend zur Seite.

Die Forschung am nationalen Zentrum soll von den Hochschulen durchgeführt werden, damit die wichtige Verbindung zum Unterricht stets gewährleistet ist. Selbst die ETH-Z, deren Laboratorium für Hochenergiephysik – gegenwärtig geleitet von Prof. H. J. Leisi – am SIN ansässig ist, ist in der Benützung der Anlagen des SIN den anderen Hochschulen gleichgestellt. Die Vorschläge der Forschungsgruppen der Hochschulen am SIN sollen wissenschaftlich streng ausgewählt werden. Anschließend sollen die Forschungsgruppen großzügig finanziell unterstützt werden, um deren internationale Konkurrenzfähigkeit zu sichern. Die wichtigen administrativen Belange in diesem Zusammenhang werden von Dr. W. Hirt bearbeitet. An den Forschungen am SIN werden sich zunehmend auch ausländische Gruppen, vorderhand hauptsächlich aus der Bundesrepublik Deutschland, beteiligen.

Die Forschungsgebiete versprechen weit verzweigt zu werden, womit das nationale Zentrum eine wichtige verbindende Funktion in wissenschaftlicher Forschung und Lehre erfüllen wird. Neben dem eigentlichen Ziel, nämlich der Erforschung der Eigenschaften des Atomkerns und seiner Bestandteile mit Hilfe der in bisher unerreichter Menge

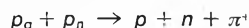
zu erzeugenden Mesonen, bieten sich unerwartete und sehr interessante Forschungsmöglichkeiten in anderen Richtungen. So bilden die Myonen ( $\mu$ -Mesonen, Zerfallsprodukt des Pions) äußerst interessante Proben zum Studium von Systemen in Chemie und Festkörperphysik. Neben technischen Anwendungen, z. B. zur Produktion von radioaktiven Isotopen, werden mit besonderer Spannung auch biologische und medizinische Versuche erwartet. In der Tat sollten die negativen Pionen eine ideale Strahlung – bisher leider noch nie in genügender Intensität erzeugt – zur Radiotherapie des Krebses darstellen.

Zum Stand des Projektes im Herbst 1972: In die nun fertiggestellten Gebäude ist praktisch die ganze Belegschaft – etwa 300 Personen – seit Mitte 1972 eingezogen, und es wird intensiv an den letzten Montagearbeiten für die Beschleuniger sowie am Aufbau der mächtigen Abschirmungswände gearbeitet. Man hofft, gegen Ende 1973 die ersten Versuche zur Beschleunigung von Protonen vorzunehmen und in der ersten Hälfte 1974 mit den ersten wissenschaftlichen Experimenten beginnen zu können.

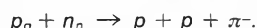
## 2. Die Mittelenergiephysik – die Mesonen

Der Mittelenergiebereich der kernphysikalischen Forschung unterscheidet sich gegenüber dem Niederenergiebereich der klassischen Kernphysik dadurch, daß ab einer Energie von etwa 300 MeV bei Stoßprozessen mit Nukleonen neuartige Teilchen, die  $\pi$ -Mesonen (Pionen), in Erscheinung treten. Als Abgrenzung gegen den Hochenergiebereich gilt die Energie von etwa 1000 MeV, weil bei noch höheren Energien abermals neuartige Teilchen, die schwereren K-Mesonen, erzeugt werden können. Die Mesonen sind deshalb von besonderem Interesse, da sie in enger Beziehung zu den Kernkräften stehen; sie sind darum auch ganz besonders geeignet zum Studium dieser Kräfte. Man faßt die Mesonen als Energiequanten des Kernkraftfeldes auf, das die Nukleonen im Kern zusammenhält. Sie erscheinen als freigesetzte Energiequanten eines angeregten Nukleons in der Folge eines Nukleon-Nukleon-Kollisionsprozesses. Die Analogie zur Emission von Photonen, den von angeregten Elektronen der Atomhülle freigesetzten Energiequanten des elektromagnetischen Kraftfeldes, ist offensichtlich. Es zeigen sich aber wesentliche Unterschiede als Folge der beiden sehr verschieden starken Kraftfelder. Die Mesonen haben als Energiequanten des starken Kernkraftfeldes eine beträchtliche Ruhemasse; sie sind instabil und zerfallen nach kurzer Zeit in leichtere Teilchen, Myonen, die keine Beziehung mehr mit dem Kernkraftfeld aufweisen. Die Photonen dagegen, Energiequanten des vergleichsweise viel schwächeren elektromagnetischen Kraftfeldes, besitzen keine Ruhemasse; sie können deshalb nicht in leichtere Teilchen zerfallen.

Die  $\pi$ -Mesonen, oder Pionen, treten in drei Ladungszuständen auf, als geladene Teilchen  $\pi^+$  und  $\pi^-$  und als neutrales Teilchen  $\pi^0$ . Sie können entstehen, wenn ein auf mindestens 300 MeV beschleunigtes Proton  $p_0$  auf ein Nukleon in einem Zielkern, z. B. in einer Kohlenstoffscheibe (Target)  $P_n$  oder  $n_n$  aufschlägt:



oder



Obwohl die Lebensdauer der Pionen kurz ist –  $2 \cdot 10^{-8}$  s – lassen sich Pionenstrahlen gut für Experimente verwenden, da die Teilchen, mit annähernd Lichtgeschwindigkeit (300 000 km/s) fliegend, genügend lange Wege zurücklegen, bevor sie zerfallen. Noch länger ist der Flugweg für die aus dem Zerfall der Pionen hervorgehenden, mit der längeren mittleren Lebensdauer von  $2 \cdot 10^{-6}$  s existierenden Myonen.

Strahlen von Pionen und Myonen sind besonders nützliche Sonden im Mittelenergiebereich für die Untersuchung der Atomkerne. Bisher standen den Experimentatoren solche Strahlen mit nur geringer Intensität zur Verfügung. Für viele und besonders wichtige Experimente benötigt man aber

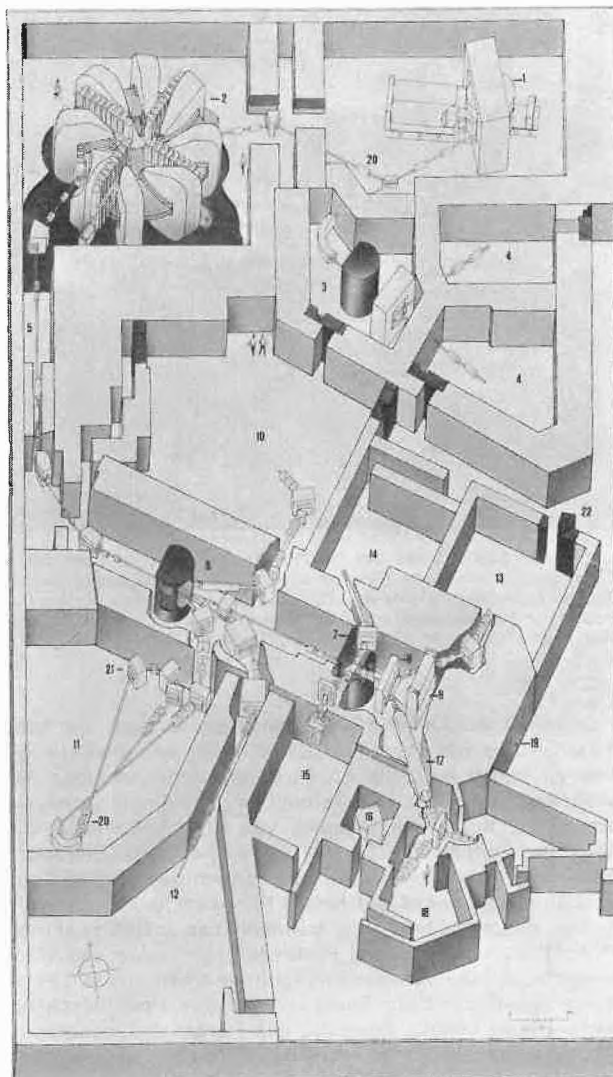


Abb. 2. Experimentierhalle des SIN

- 1 Injektorzyklotron
- 2 Ringbeschleuniger
- 3 Analysierbunker
- 4 Niederenergie-Experimentierareale
- 5 Extrahierter Protonenstrahl
- 6 Target-Station M (Produktion von Pionen und gestreuten polarisierten Protonen)
- 7 Target-Station E (Produktion von Pionen und Neutronen)
- 8 Ablenkmagnet für Vorwärtsextraktion
- 9 Strahlfänger zur Abbremsung des  $p$ -Strahls
- 10 Experimentierareal  $\pi$ E1 (hochauflösender  $\pi$ -Strahl)
- 11 Experimentierareal  $\pi$ M3 ( $\pi$  mit hoher Maximalenergie und guter Strahlqualität)
- 12 Experimentierareal  $p$ M1 (polarisierte Protonen)
- 13 Experimentierareal  $\pi$ E1 (intensiver  $\pi$ -Strahl hoher Energie)
- 14 Experimentierareal  $\pi$ E2 ( $\pi$  niedriger Energie und kurzer  $\mu$ -Kanal)
- 15 Areal für biologische und medizinische Forschung
- 16 Kristallspektrometer
- 17  $\mu$ -Kanal (supraleitendes Solenoid)
- 18 Areal für  $\mu$ -Experimente
- 19 Abschirmmauer
- 20 Quadrupole (elektromagnetische Linsen)
- 21 Standard-Ablenkmagnet
- 22 20-t-Bunkertüre

Strahlen mit vergleichsweise mindestens hundertfach erhöhter Intensität. Dieser Forderung wird das SIN, in diesem Bezug erstes Forschungszentrum in Europa, Genüge leisten. Das Bedürfnis ist dokumentiert durch bereits vorliegende Anmeldungen von Experimenten aus allen Hochschulen der Schweiz und aus Universitäten des Auslandes. Damit ist auch der Nutzen der Anlagen für den Hochschulunterricht erwiesen.

Erste Voraussetzung für das Gelingen des SIN-Unternehmens war die Entwicklung einer Beschleunigeranlage, welche im Energiebereich von etwa 600 MeV – der für die Produktion von Pionen besonders günstig ist – den erforderlichen primären Protonenstrahl ausreichender, d. h. ungewöhnlich hoher Intensität zu liefern vermag. Die hohen Intensitäten an Protonen sind erforderlich, weil diese beim Beschuss von Materie nur selten ein Pion erzeugen: die häufigsten Prozesse sind sogar höchst unerwünscht: Wärme und sehr starke Radioaktivität!

### 3. Die Beschleunigeranlage des SIN

Die extreme Forderung bezüglich der Intensität des Teilchenstroms bedingt, daß die Teilchen zu annähernd 100 % aus den Maschinen (Injektor und Ringbeschleuniger) ausgeleitet werden. Eine möglichst vollständige Strahlauslenkung erfordert im wesentlichen:

- scharfe Bündelung des Teilchenstrahls auf dem Beschleunigungsweg;

- möglichst große Separation der Teilchenbahnen am Extraktionsradius, d. h. hohe Beschleunigungsspannung pro Umlauf, niedriges mittleres Magnet-Führungsfeld;
- hohes Vakuum in der Beschleunigungskammer, um Streuung von beschleunigten Teilchen an Restgasmolekülen gering zu halten.

Damit sind als wichtigste Forderungen gestellt: starke Magnetfeldgradienten für die Führung und Fokussierung des umlaufenden Teilchenstrahls sowie Hochfrequenzeinrichtungen für die Beschleunigungsfelder, die nahe an der Grenze der technischen Realisierbarkeit liegen und sehr kostspielig sind.

Auf der Grundlage solcher Überlegungen ist die SIN-Beschleunigeranlage nach neuem Konzept entwickelt worden: isochrone Beschleunigung der Protonen in zwei Stufen. Die Vorbeschleunigung auf die relativ hohe Injektionsenergie von 72 MeV erfolgt in einem herkömmlichen Isochronzyklotron mit starker Fokussierung (Nr. 1, Abb. 2); die Hauptbeschleunigung in einem isochron arbeitenden Ringbeschleuniger (Nr. 2, Abb. 2). In Isochronzyklotrons ist die Umlaufzeit unabhängig von der Energie, was im Gegensatz zu den herkömmlichen Synchrozyklotrons zu einem nicht gepulsten Strahl führt. Die extrem hohe Spannung von 600 kV in den Resonatoren verleiht den Teilchen einen hohen Energiezuwachs bis 2 MeV pro Umlauf. Damit wird die Endenergie von 590 MeV nach nur etwa 350 Umläufen erreicht, bei einer für die totale Auslenkung des Strahls ausreichenden Bahntrennung am Außenradius.

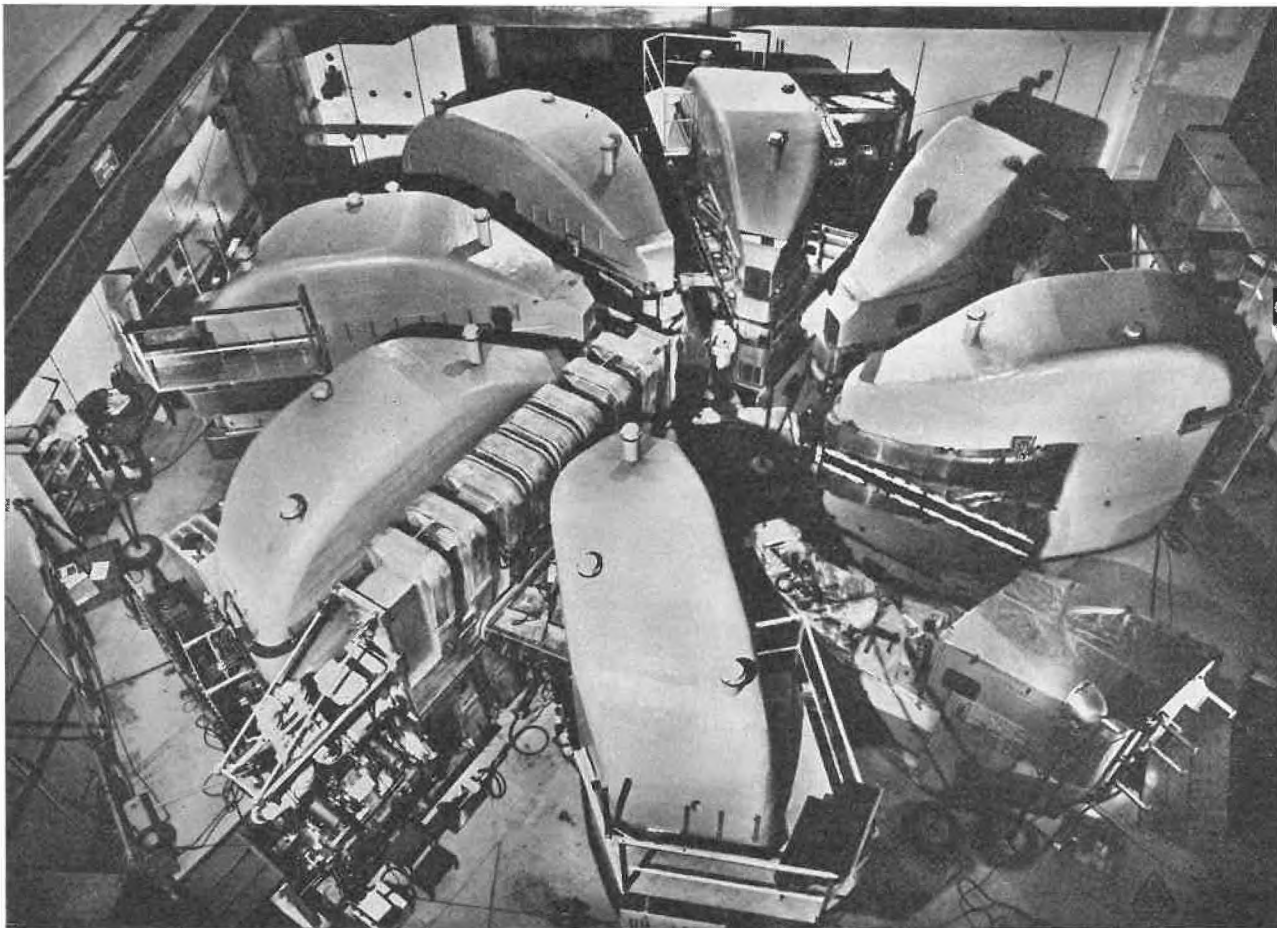


Abb. 3. Der Ringbeschleuniger im Zustand der Montage. Von den insgesamt acht Sektormagneten sind sieben in definitiver Position auf dem Ringfundament aufgestellt. In einen Zwischensektor ist die erste von vier Beschleunigungskammern (Hochfrequenzkavitäten) mit ihrem Vakuumpumpstand eingeschoben. Als Maßstab diene der Mann im Maschinenzentrum (Photo: Aluminium-Schweißwerk AG, Schlieren)

### 2.1. Das Injektorzyklotron

Die Maschine, die für die Vorbeschleunigung der aus der Ionenquelle gelieferten Protonen auf die Injektionsenergie von 72 MeV dient, ist ein von Philips in Eindhoven (Holland) gebautes Spiralrückenzyklotron mit vierfacher Feldsymmetrie. Auf die kreisförmigen Polplatten (Durchmesser 2,5 m) sind zur Erzeugung der Fokussierkräfte vier spiralförmig gekrümmte «Rücken» aus Stahl geschraubt. Der Luftspalt zwischen diesen «Spiralrücken» mißt 22 cm, zwischen den «Tälern» 42 cm. In den Tälern sind Korrekturspulen eingesetzt, welche der Kontrolle der Feldsymmetrie dienen. Um die mit zunehmender Geschwindigkeit umlaufenden Teilchen im Gleichtakt mit der Beschleunigungsfrequenz (Isochronbedingung) zu halten, ist ein radialer Feldanstieg erforderlich, der für unterschiedliche Endenergien verschieden stark sein muß. Trimmspulen zur Anpassung des Feldanstieges sind auf den Spiralrücken montiert.

Die beiden, aus Aluminiumhohlleitern gebauten und durch entmineralisiertes Wasser gekühlten Erregerspulen haben einen Innendurchmesser von 2,5 m, einen Außendurchmesser von 4,2 m und eine Höhe von 0,75 m. Der maximale Erregerstrom von 700 A wird von einem thyristorgesteuerten Gleichrichter geliefert. Gesamtgewicht des Magneten 350 t. Die Hochfrequenzanlage des Injektors ist für zwei verschiedene Betriebsarten gebaut. Sie besteht im wesentlichen aus einer De-förmigen Elektrode, die innerhalb der Vakuumkammer freitragend zwischen den Magnetpolen angeordnet ist. Im Hauptbetrieb (Injektionsbetrieb) ist eine Spannung von 90 kV bei der festen Frequenz von 50,7 MHz zu erzeugen. Während kürzerer Betriebszeiten hat das Injektorzyklotron für Niederenergieexperimente Teilchen auf verschiedene Energien zu beschleunigen. Neben Protonen werden Deuteronen, Alphateilchen und schwerere Ionen beschleunigt. Hierzu muß die Frequenz zwischen 4,7 und 17 MHz eingestellt werden können. Die Forderung nach zwei verschiedenen Betriebsarten bedingt die Installation von zwei getrennten Hochfrequenz-Generatorsystemen und komplizierten Einrichtungen für die Frequenzänderungen. Das Injektorzyklotron liefert bei jedem Spannungszyklus des Hochfrequenzsystems ein gebündeltes «Strahlpaket», in welchem etwa  $10^7$  Teilchen enthalten sind.

### 3.2 Der Ringbeschleuniger

Die Idee des isochronen Ringbeschleunigers hat es erlaubt, eine Beschleunigeranlage für die Erzeugung und Auslenkung eines Protonenstrahls ungewöhnlich hoher Intensität zu entwickeln, wobei die zeitlich nicht unterbrochene Folge der Strahlpakete aus dem isochronen Injektorzyklotron beibehalten wird.

Auf einem ringförmigen Fundament sind in gleichen Abständen acht große Sektormagnete aufgestellt (Abb. 3 und 4). Zum Zweck der starken Strahlbündelung («Fokussierung») muß der Polabstand dieser Magnete möglichst klein gehalten werden. Außerdem benötigt die Polfläche eine leicht spiralförmige Kontur. Die Justiergenauigkeit in allen Richtungen beträgt einige 0,1 mm. Die magnetische Feldstärke beträgt 15 kGauss am Innenrand und 21 kGauss am Außenrand. Die Luftspalthöhe variiert zwischen 5 und 8 cm; sie konnte so klein gehalten werden, weil sie nur Raum gewähren muß für die flachen Trimmspulen, die der Fein Anpassung des Feldverlaufs dienen. Für die Gleichstromspeisung aller Magnete – auch der Strahlführungsmagnete – sind ebenfalls thyristorgesteuerte Halbleiterschaltungen eingesetzt.

Zur Erzeugung der elektrischen Hochfrequenz-Beschleunigungsfelder sind in magnetfeldfreien Zwischensektoren vier große Hohlraumresonatoren (HF-Kavitäten) angeordnet. Das sind lange und hohe, aber schmale, kastenförmige Körper aus Aluminiumblech, zusammengeschweißt mit kräf-

tigen Verstärkungsrippen, in denen die Kanäle für die Wasserkühlung untergebracht sind (Abb. 5). Das Volumen einer Beschleunigungskavität beträgt 8 m<sup>3</sup>. Für die Erzeugung der Hochfrequenzschwingungen von 50,7 MHz und der hohen Spannungsamplitude bis zu 600 kV ist jeder Resonator an einen HF-Sender mit einer maximalen Leistung von 250 kW gekoppelt. Die vier HF-Beschleunigungskavitäten vermögen den Teilchen den ungewöhnlich großen Energiezuwachs von mehr als 2 MeV pro Umlauf zu verleihen.

Dank diesem hohen Energiegewinn pro Umlauf wird eine Bahnseparierung von etwa 6 mm am Auslenkradius erreicht. Eine ausreichende Bahnseparierung ist die wesentliche Voraussetzung für eine möglichst vollständige Auslenkung des Strahls aus der Maschine. Protonen, welche im Ringbeschleuniger auf ein Hindernis treffen, erzeugen starke Radioaktivität, was in der Maschine zu einer vorzeitigen Aktivierung und erschwerten Wartungsarbeiten führt.

Die Strahlauslenkung geschieht durch ein elektrostatisches «Messer», Extraktionsseptum genannt. Die mit Hilfe von Computer-Programmen berechnete Auslenkswahrscheinlichkeit für die beschleunigten Protonen beträgt etwa 95 %.

Die auf 72 MeV (etwa  $\frac{1}{3}$  der Lichtgeschwindigkeit) vorbeschleunigten Protonen werden auf eine etwa 2 m im Radius messende Bahn injiziert. Der Strahleinschuß (Injektion) geschieht durch einen magnetischen und – analog zur Strahlauslenkung – elektrostatischen Einlenkkanal. Die Einfangwahrscheinlichkeit beträgt nahezu 100 %.

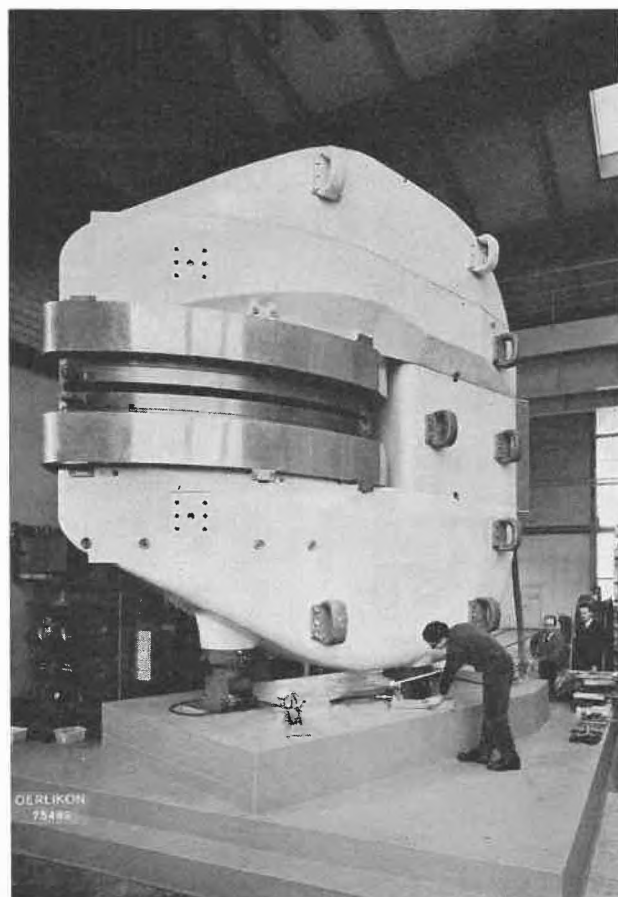


Abb. 4. Der erste Sektormagnet auf dem Versuchsstand. Justierung der drei Füße mit hydraulischen Pressen. Gesamtgewicht des vierteiligen Eisenkörpers 250 t. Die beiden Erregerspulen sind mit Aluminiumblech verkleidet. Erregerstrom 940 A. Magnetfeldstärke zwischen den beiden Polplatten an der Innenkante 15 kGauss, außen 21 kGauss. Bemerkenswert der kleine Luftspalt zwischen den Polplatten (Photo: MFO/BBC)

Dank der hohen Injektionsenergie sind die Sektormagnete gegen das Zentrum sozusagen «abgeschnitten»; dadurch verbleibt in diesem Bereich genügend Raum für die Elemente der Strahleinlenkung und für Strahlsonden.

Das hohe Vakuum von  $10^{-6}$  Torr in dem großen Volumen – vier Kavitäten plus Vakuumkammer – wird durch vier an die Kavitäten angeschlossene Pumpstände erzeugt, die aus Turbomolekularpumpen und einen Titansublimator aufgebaut sind.

Die Strahlübertragung zwischen Injektorzyklotron und Ringzyklotron einerseits und Ringzyklotron und Target-Stationen andererseits erfolgt durch Strahlführungssysteme. Diese bestehen aus Ablenk- und Quadrupolmagneten, welche den Protonenstrahl gebündelt an den Bestimmungsort führen.

Die zum Betrieb der Gesamtanlage nötige elektrische Leistung von etwa 6 bis 8 MW wird über eine Transformatorstation aus dem 50-kV-Netz bezogen. Der größte Teil der zugeführten Energie muß in Form von Verlustwärme wieder abgeführt werden. Die umfangreichen Einrichtungen für die hierzu nötige Kühlung der Beschleunigeranlage bestehen aus mehreren Sekundärkreisen mit entmineralisiertem Wasser und einem offenen Primärkreis mit Aarewasser, welcher eine Wärmeleistung von etwa 6 MW in den Fluß abgibt.

#### 4. Experimentelle Anlagen und Forschungsprogramm

##### 4.1. Allgemeine Einrichtungen

Eine starke Gruppe des SIN hat unter der Leitung von Prof. Dr. H.-J. Gerber gleichzeitig mit der Zyklotronplanungsgruppe die für die Experimente erforderlichen Einrichtungen entwickelt und bereits zum Teil beschafft. Die Beschleunigeranlage liefert in der Hauptsache den intensiven Protonenstrahl mit einer Energie von 590 MeV. Dazu produziert das Injektorzyklotron für Niederenergieexperimente Protonen variabler Energie bis 72 MeV und auch Strahlen schwererer Teilchen. Der aus dem Ringbeschleuniger ausgelenkte Protonenstrahl (Nr. 5, Abb. 2) wird durch Ablenkmagnete und elektromagnetische Linsen in Vakuumröhren zu zwei hintereinander aufgestellten Target-Stationen (6 + 7, Abb. 2) geführt. Der Strahl dient in erster Linie zur Erzeugung von Sekundärteilchen. Das sind  $\pi$ -Mesonen, auch Pionen genannt. Die Pionen entstehen beim Zusammenstoß der Protonen mit Atomkernen eines Targets – in den Protonenstrahl eingeschobene Zielkörper aus festem Material, Beryllium, Graphit oder Molybdän. Neben dem Primärstrahl unpolarisierter Protonen soll ein Strahl polarisierter Protonen bereitgestellt werden.

**Target-Stationen.** Für eine erste Experimentierperiode sind zwei Target-Stationen vorgesehen. Die erste Station ist mit dünnen, die andere mit dicken Targets ausgerüstet. Die durch das Abbremsen der Protonen in den Targets entstehende Verlustwärme von etwa 0,2 kW in einem dünnen und 5 kW in einem dicken Target wird nur durch Abstrahlen an die Wände der umhüllenden Vakuumkammer abgeführt. Dazu sind die Targets als rotierende kegelförmige Teller ausgebildet. Die Rotation bezweckt die Verteilung der Wärme auf die ganze Target-Oberfläche. Die Stationen sind mit je vier unterschiedlichen Targets bestückt, die sich auf einfache Weise durch Drehen der Halterung in den Protonenstrahl einschieben lassen. – Hinter der zweiten Target-Station ist ein Strahlfänger aufgestellt, ein Block aus wassergekühlten Kupferplatten. Dieser Körper verschluckt die restlichen Protonen und macht sie so unschädlich.

**Pionenstrahlen.** Vom Produktions-Target M (mit dünnen Targets) werden drei verschiedene Pionenstrahlen in verschiedenen Richtungen nach getrennten Experimentier-

arealen abgeführt. Gemeinsame Eigenschaft dieser Strahlen ist eine hohe Impulsauflösung, geeignet für Präzisionsexperimente. – Das Produktions-Target E (mit dicken Targets) liefert drei verschiedene Pionenstrahlen hoher Intensität. Einer dieser Strahlen,  $\pi E3$ , ist für biologische und medizinische Untersuchungen vorgesehen (Nr. 15, Abb. 2).

**Der Myonenstrahl.** Ein wichtiges Forschungsgebiet am SIN wird die Untersuchung mesonischer Atome sein. Das sind Atome, die anstelle eines leichten Elektrons ein Myon als schweres Elektron auf eine Umlaufbahn eingefangen haben. Da sich ein solches schweres Elektron mit seiner 207mal größeren Ruhemasse in entsprechend kleinerem Abstand vom Kern aufhält, sind mesonische Atome in besonderem Maß zur Aufklärung der Kernstruktur und der Kernkräfte geeignet. – Die Myonen entstehen als Zerfallsprodukte der instabilen Pionen. Das Kernstück des Myonkanals ist eine 8 m lange supraleitende Magnetspule, in deren Hohlraum ein Magnetfeld von 50 kGauss entsteht (Nr. 17, Abb. 2). Auf dem Flugweg durch das Solenoid zerfallen die meisten der eingespeisten Pionen. Das starke Magnetfeld sammelt die Myonen, die – durch Ablenkmagnete von restlichen Pionen gesäubert – in die Experimentieranlage gelangen.

**Der Neutronenstrahl.** Bei der Wechselwirkung der Protonen entstehen auch Neutronen. Diese zwar unerwünschten Teilchen – sie tragen stark zur radioaktiven Verseuchung von Einrichtungsteilen bei – können aber als Nukleonteilchen für interessante Experimente Verwendung finden. Es ist beabsichtigt, fürs erste einen von einem dicken Target abgeleiteten Strahl unpolarisierter Neutronen einzurichten.

**Ionenquelle für polarisierte Protonen und Deuteronen.** Diese von der Universität Basel entwickelte Ionenquelle befindet sich in einem Bunker direkt unter dem Injektorzyklotron und wird für Niederenergieexperimente Verwendung finden. Die Hauptteile sind eine Atomstrahlapparatur, der Ionisator, die Ionenoptik sowie Fernsteuerungs- und Verriegelungseinrichtungen.

**Abschirmung.** Alle strahlengefährdeten Räume werden sorgfältigst abgeschirmt. Die Beschleuniger stehen in Bunkern mit dicken, aus Beton, teilweise aus Schwer- oder Schrottbeton, aufgeführten Wänden. Ein System zwangsläufiger Verriegelungen verhindert das Betreten der Bunker, solange in diesen ein zulässiger Strahlungspegel überschritten ist. Die Strahlführungskanäle und Experimentierareale werden durch Wände aus beweglichen Beton- oder Stahlblöcken gesichert, derart, daß z. B. in einem Areal am Aufbau eines Experiments gearbeitet werden kann, während in benachbarten Arealen gleichzeitig Experimente im Gange sind.

##### 4.2. Experimentierareale

Die Aufteilung der Experimentierhalle in Experimentierareale für eine erste Experimentierperiode ist weitgehend festgelegt. In der nordöstlichen Ecke, an den Injektorbeschleuniger anschließend, liegt der Bereich für Niederenergieexperimente (Nr. 4, Abb. 2). Die Gliederung des übrigen größeren Raumes für Versuche mit Protonen-, Mesonen- und Neutronenstrahlen ist wesentlich durch die Führung des primären Protonenstrahls bestimmt. Der aus dem Ringbeschleuniger ausgelenkte Primärstrahl wird zunächst der westlichen Hallenwand entlanggeführt. Zur Durchführung spezieller Versuche läßt er sich in dieser Richtung weiterführen. Für die meisten Experimente aber lenken ihn starke Ablenkmagnete in eine diagonale Richtung zu den zwei hintereinander aufgestellten Target-Stationen. Aus der ersten Target-Station erhält man drei Pionenstrahlen unterschiedlicher Auflösung und Energie, die mit Ablenkmagneten in Experimentierareale umgelenkt werden, die zu beiden Seiten des Hauptstrahls angeordnet sind. – Die



Abb. 5. Eine Hochfrequenzkavitat auf dem Prüfstand. Diese mächtigen Hohlraumresonatoren (sogenannte HF-Kavitäten) halten ein Hochvakuum von  $10^{-4}$  Torr. Zur Versteifung gegen den Atmosphärendruck sind sie mit Verstärkungsrippen ausgerüstet, in welchen Kuhlwasserkanale zur Ableitung der Verlustwärme angebracht sind; siehe auch Frontseite (Photo: Aluminium-Schweiwerk AG, Schlieren)

meisten Teilchen des primären Protonenstrahls passieren das dünne Target ohne merklichen Energieverlust oder Streuung. Sie fliegen in ungestörter Richtung weiter und erreichen die zweite Target-Station. Diese ist mit einem dicken Target aus Beryllium, Graphit oder Molybdän ausgerüstet, worin viele der Protonen steckenbleiben und durch inelastische Stöße wieder Pionen, daneben aber auch Neutronen produzieren. Für die Myonenphysik sind zwei Experimentierareale reserviert.

## 5. Ausblick auf die Experimentierphase

### 5.1. SIN – Ein nationales Zentrum mit internationaler Bedeutung

Die Tatsache, daß das SIN als nationales Zentrum konzipiert ist, welches den Forschergruppen der schweizerischen Hochschulen in wirksamer Weise alle Hilfseinrichtungen zur Durchführung ihrer Experimente an den Beschleunigern zur Verfügung stellen soll, vermeidet einerseits die Gefahr eines unproduktiven «Beamteninstituts» und erhält andererseits die uberaus wichtige Einheit von Forschung und Unterrichtsaufgaben an unseren Hochschulen.

In diesem nationalen Zentrum sollen die Forschergruppen auch die benötigten Werkstätten, Elektroniklaboratorien und Rechenanlagen zur Verfügung haben. Grundsatz-

lich soll der größte Teil der nicht unerheblichen Forschungskosten durch den direkt vom Bund zugesprochenen Kredit des SIN getragen werden. Natürlich muß diese Großzügigkeit, die die Forschung wesentlich erleichtert, mit einer sehr strengen Auswahl der wissenschaftlich wertvollsten Vorschläge für Experimente einhergehen.

Das sehr strenge Leben der Forscher am SIN – die Anlagen werden grundsätzlich 24 Stunden am Tag und 7 Tage in der Woche für die Forschung eingesetzt – bedingt den Bau eines Gästehauses; dieses wird im Rahmen einer Stiftung finanziert, der neben dem Bund die Kantone Zürich, Gen, Waadt, Neuenburg und Freiburg beigetreten sind.

Als Zeichen für die einzigartigen Forschungsmöglichkeiten am SIN kann das starke internationale Interesse an einer Mitarbeit gelten. Eine große Zahl europäischer Forscher sondiert die Möglichkeiten zur Durchführung von Forschungsprogrammen, und kürzlich kam ein erster Vertrag mit der Bundesrepublik Deutschland zustande. Die Verstärkung des wissenschaftlichen Potentials ist dabei ebenso willkommen wie die finanzielle Beteiligung an den Betriebsaufwendungen des Zentrums.

Mit seinen beiden Beschleunigern und dank der großen Zahl von Sekundärstrahlen eröffnet das SIN ein sehr breites Feld von Forschungsmöglichkeiten, deren Hauptrichtungen bereits ein Jahr vor der Inbetriebnahme zu erkennen sind. Eine Reihe von Experimenten steht schon in Vorbereitung. Neben Untersuchungen der Atomkernstruktur mit Nukleonen sollen erstmals Mesonen als Projektile in größerem Rahmen angewandt werden. Ein weites Feld dürfte nicht zuletzt die «mesonischen Atome» liefern, bei denen Hüllenelektronen durch Pionen und Myonen ersetzt sind. Bei diesen Arbeiten sei an die enge Verbindung mit anderen Bereichen der Physik, wie der Festkörperphysik, und der Chemie erinnert. Dank der hohen verfügbaren Intensität der Strahlen werden auch die Mesonen als Teilchen selbst in einer Reihe neuer Experimente analysiert werden.

Neben den Anwendungen auf technisch wichtigen Gebieten wie der Isotopenproduktion sticht schließlich eine unerwartete Möglichkeit von großem allgemeinem Interesse hervor: die Verwendung der Pionen zur *Strahlentherapie des Krebses*. In der Tat erscheint theoretisch das negative Pion als ein Projektil zur Zerstörung von Tumorgewebe, das den bisher benutzten Strahlungen mehrfach überlegen sein sollte. Gerade durch die hohe Intensität wird es am SIN in Europa erstmals möglich werden, diese vielversprechende Methode experimentell zu untersuchen.

### 5.2 Chemische Anwendungen

Für die Chemiker ist wohl das Experimentierprogramm einer gemischten Forschergruppe ETH/Universität Zürich besonders interessant, das eine Anwendung des positiven Myons zur Abklärung wichtiger Fragen aus Chemie und Festkörperphysik zum Ziel hat. Polarisierte positive Myonen sollen zu diesem Zweck in flüssigen oder festen Phasen kondensierter Materie gestoppt werden. Die experimentelle Methode besteht darin, die Depolarisation der gestoppten Myonen in geeigneten Magnetfeldern zu studieren und Myon- oder Myoniumprezessionsfrequenzen zu messen.

Aus den beobachteten Effekten erhofft man sich Aussagen über:

- Bildung von Myonium ( $\mu^+ e^-$ )
- heiße und kalte Myoniumchemie
- Impurity-Eigenschaften von Myonium in Kristallen
- Myoniumelektron-Elektron-Wechselwirkungen
- Diffusion und Komplexbildung in Lösungen

Darer hinaus ist das Myon als Sonde zur Messung innerer Magnetfelder, z. B. in Supraleitern vom Typ II und

in Magneten, ferner zur Bestimmung von Ladungsdichteverteilungen hervorragend geeignet.

### 5.2.1. Bildung von Myonium und heiße Myoniumchemie

Die Forschergruppe nimmt an, daß die polarisierten positiven Myonen beim Abbremsvorgang im Target Myoniumatome bilden, in Analogie zu ähnlichen Vorgängen beim Abbremsen von Protonen und Tritonen. Myoniumatome mit Energien zwischen 20 und 1 eV könnten an heißen Atomreaktionen teilnehmen (Substitutions-, Abstraktions- und Anlagerungsreaktionen).

Falls eine heiße Atomreaktion über myoniumhaltige chemische Radikale der Lebensdauer  $> 10^{-8}$  s führen sollte, ließe sich die Präzession des Radikals direkt beobachten.

Werden Betrag und Phase der Restpolarisation von in eine diamagnetische Umgebung übergeführten Myonen als Funktion der Konzentration eines Reaktionspartners verfolgt, ergeben sich absolute chemische Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sehr schneller Reaktionen. Die Werte

könnten nun mit denjenigen für atomaren Wasserstoff verglichen werden, was wiederum zu besseren Einsichten in die Reaktionskinetik des letzteren führen dürfte.

Außerdem möchte man gerne eine Antwort auf die Frage, inwieweit die Existenz von Myonium in einem Kristallgitter möglich ist: Hat das Myoniumatom Platz, wird es ionisiert? Zum Beispiel nehmen bekanntlich die Metalle Palladium und Platin sehr gerne Wasserstoff auf, wobei nach gewissen Theorien der Wasserstoff gleichzeitig ionisiert wird. Wenn diese theoretischen Überlegungen stimmen und sich auf das wasserstoffähnliche Myonium übertragen lassen, könnten in den beiden Platinmetallen freie Myonen nachgewiesen werden.

Wasserstoffhaltige Verbindungen zeigen eine vor allem von ihrer Struktur und vom Lösungsmittel abhängige Azidität. Wie steht es damit beim Myonium? Wird man wohl in Zukunft die Proton-NMR-Studien auch auf das Myon ausdehnen können? Diese und weitere Fragen werden, wenn das Forschungsprojekt planmäßig voranschreitet, bald nicht mehr abwegig sein.

M. Brönnimann



## Lithium, ein Alkalimetall mit Zukunft

Von R. A. Feather \*

Lithium erhielt seinen Namen nach dem griechischen Wort *lithos* («Stein») und wurde erstmals 1807 von dem schwedischen Chemiker Arfvedson beschrieben; er erkannte, daß ein Zusammenhang zwischen Lithium und dem Mineral Petalit ( $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ ) besteht. Das reine Element wurde dann später von Humphrey Davy dargestellt, der eine Voltasche Säule benutzte, um das Oxid des Lithiums zu reduzieren; und 1855 gelang es Bunsen und Matthiessen, das Metall durch Elektrolyse einer Schmelze von Salzen zu gewinnen.

### Vorkommen

Die Konzentration von Lithium in der Erdkruste ist mit 0,004 % relativ hoch (doppelt so hoch wie die des Bleis und zehnmal so hoch wie die des Zinns). Es ist enthalten in Mineralien wie Spodumen (8 % Lithiumoxid; Vorkommen auf Madagaskar, in Australien und den USA) und Lepidolith (1,4 bis 6,2 % Lithiumoxid, Vorkommen in Indien, den USA und Japan) und wird außerdem beim Abbau von Eisenerzen in Schottland, Irland, Norwegen, Grönland und Ostdeutschland gefunden.

### Steigende Erzproduktion

Die Weltproduktion an Lithiumerz beläuft sich heute auf 90 000 t jährlich; sie stieg von etwa 2000 t vor dem Jahr 1914 auf 50 000 t im Jahre 1955, auf der Grundlage von 5 % Lithiumoxidkonzentrat. In Großbritannien lauten die Erzpreise je Tonne gegenwärtig wie folgt: für Lepidolith (3 bis 3,5 % Lithiumoxid, Basis 3 %) £ 6,890 bis 7,135 einschließlich Fracht und Versicherung (cif); für Spodumen (4 bis 7 % Lithiumoxid, Basis 6 %) £ 5,659 bis 5,905 cif; für Amblygonit (6 bis 8 % Lithiumoxid, Basis 8 %) £ 6,643 bis 7,627 cif; für Petalit (3,5 bis 4 % Lithiumoxid, Basis 3 %) £ 4,50 bis 5,52 cif. Abgesehen von Petalit, dessen Preis in der ersten Jahreshälfte 1971 von £ 5,413 bis 6,151 je

Tonne auf den jetzigen Stand gesunken ist, sind die Lithiumerzpreise und dementsprechend auch die der Lithiumprodukte in den letzten Jahren relativ stabil geblieben.

Der Einfuhrzoll auf Lithiumcarbonat, ein Material, das zur Vergütung von Aluminium verwendet wird, ist in Großbritannien schon seit einiger Zeit erlassen worden, und von der Regierung wurde erst kürzlich bekanntgegeben, daß bis Januar 1973 weiterhin weder Einfuhrzoll noch -steuer erhoben werden. Ebenfalls vor kurzem erfuhr man durch eine Presseverlautbarung, daß die Lithium Corporation (eine Tochterfirma des Konzerns Gulf Resources and Chemical Corporation, Houston, Texas) der Firma Koweci Beryco Industries eine nichtexklusive Lizenz für den Verkauf von Lithiumcarbonat in Großbritannien erteilt hat.

### Vakuumdestillation

Die Extraktion des Lithiums und seiner Verbindungen erfolgt gewöhnlich durch Gewinnung von Lithiumoxid aus dem Erz, Umsetzung des Oxids in Lithiumchlorid und anschließende Elektrolyse in einem Kaliumchlorid-Schmelzbad. Eine neuere Methode ist die Vakuumdestillation eines Lithiumoxid/Kalk-Gemischs unter Zugabe von Silicium oder Aluminium bei einer Temperatur von 950 bis 1000 °C. Das Gemisch wird briquettiert und bei  $10^{-6}$  mm QS fünfzehn Stunden lang erhitzt; das Endprodukt ist ein Lithiummetallniederschlag, der einem wassergekühlten Sammelgefäß entnommen werden kann.

Bei einem weiteren Verfahren, das die britische Firma Associated Lead Manufacturers Ltd. anwendet, wird zerkleinertes Erz kalziniert und einer chemischen Naßbehandlung

\* Robert A. Feather, 1961 bis 1964 bei der Forschungsabteilung für Metallurgie der Firma British Insulated Callender's Cables Ltd.; seit 1970 Redaktor der Zeitschrift *The Metallurgist and Materials Technologist*, des offiziellen Organs der «Institution of Metallurgists», London



Spalten eines Lithiumfluorid-Kristalls. Die so gewonnene Scheibe dient als «Fenster», durch das sich die Wirkung radioaktiver Strahlung beobachten läßt. Der Kristall wurde von der Firma Rank Precision Industries, Brentford (Middlesex), entwickelt

unterzogen, wodurch man relativ reines Lithiumcarbonat für die Umsetzung in Lithiumchlorid gewinnt. Durch anschließende Elektrolyse des Chlorids in einer Schmelze aus Salzen gewinnt man zu 99,2 % reines Lithium mit 0,6 % Natrium, 0,01 % Kalium und 0,01 % Eisen. Diese Firma hat auch zahlreiche Lithiumverbindungen anzubieten, z. B. Lithiumhydroxid (Reinheitsgrad 54,5 und 57 %), anhydriertes Lithiumhydroxid (Reinheitsgrad 98 %), Lithiumcarbonat (99,1 %), Lithiumfluorid (99,2 %), Lithiumchlorid (99,3 %), Lithiumbromid (99 %), Lithiumsulfat (84 %) und Lithiumacetat als Dehydrat (60,5 %) sowie als Anhydrid (98,7 %).

#### Atomspektroskopie-Reinheitsgrad

Zu den britischen Unternehmen auf diesem Gebiet gehört auch die Firma Fisons Ltd. Sie liefert Lithium mit einem Reinheitsgrad von 99,9 % (in flüssigem Paraffin) zum Preis von £ 1,38 je 25 g bzw. £ 4,55/100 g; ferner Lithiumfluorid mit einem Reinheitsgrad von 95 % zum Preis von 72 p/100 g bzw. £ 1,48/250 g sowie mit einem Reinheitsgrad von 98 % zu 78 p/100 g bzw. £ 1,53/250 g und zahlreiche andere Lithiumverbindungen. Lithium mit Atomspektroskopie-Reinheitsgrad (d. h. mit so geringen Unreinheiten wie weniger als 5 ppm Calcium, Zink und Natrium sowie 3 ppm Kalium und 1 ppm Kupfer, Eisen, Blei und Magnesium) kostet £ 1,76/25 g.

Eine Serie von Chemikalien und Metallen, die von der Firma Johnson Matthey Chemicals Ltd. hergestellt wird, ist speziell auf Anwendungsfälle in der Elektronik zugeschnitten und umfaßt u. a. Lithiumcarbonat mit dem «Typical-Analysis»-Reinheitsgrad 1 (10 ppm Unreinheiten; Barium und Calcium 3 ppm, Eisen und Natrium 1 ppm, Aluminium und Magnesium weniger als 1 ppm) sowie mit Reinheits-

grad 2 (100 ppm Unreinheiten). Zu den ferner bei dieser Firma erhältlichen Lithiumverbindungen gehören Chloride, Nitrate, Tantalate und Niobate, die für elektro-optische Materialien und Spezialferrite, wie sie z. B. die Firmen General Electric und Plessey herstellen, Verwendung finden.

#### Gicht, Glas und Batterien

Die frühesten Anwendungsfälle für Lithiumverbindungen, und zwar für Lithiumbromid, Lithiumcarbonat und Lithiumjodid, ergaben sich in der Medizin (zur Behandlung der Gicht), in der Keramik- und Glasindustrie sowie bei der Herstellung von Edison-Batterien. Bis 1914 war man dank vornehmlich in Deutschland geleisteter Entwicklungsarbeit so weit, daß Lithium zum Härten von Bleilegierungen beim sogenannten «B-Metall» für Schienenfahrzeuggelager sowie als Bestandteil von «Scelron», einer Aluminiumlegierung, in der Kupfer durch Zink ersetzt wird, verwendet werden konnte.

Seither haben sich zahlreiche und immer neue Möglichkeiten der Verwendung des Lithiums und seiner Verbindungen eröffnet: man braucht Lithiumchlorid für Trockenbatterien; man verwendet Lithiumhydrid zur Wasserstoffherzeugung sowie für Düsentreibstoffe; die Eigenschaft des Lithiums, das Metall mit der geringsten Dichte ( $0,534 \text{ g/cm}^3$  bei  $20^\circ\text{C}$ ) zu sein, wird in der Herstellung von Leichtmetalllegierungen genutzt; wegen seiner starken Spülkraft spielt Lithium eine wichtige Rolle für die Entfernung von Sauerstoff und Schwefel aus geschmolzenen Metallen. Mit das wichtigste Anwendungsgebiet für Lithium ist in Großbritannien heute die Kerntechnik. Durch Neutronenbombardement läßt sich ein Lithium-Isotop in Tritium, ein schweres radioaktives Wasserstoff-Isotop, verwandeln. Die United Kingdom Atomic Energy Authority (UKAEA = Britische Atomenergiebehörde) verwendet Lithium auch als Abschirmungsmaterial für thermische Neutronen, während Lithiumfluorid als Lösungsmittel für Kernbrennstoffe gebraucht wird.

#### Strahlungsmessung

Zur Zeit befaßt sich die UKAEA mit der Entwicklung von Strahlungsmeßgeräten. In Windscale, wo sich der fortgeschrittene gasgekühlte Reaktor (AGR) der Atomenergiebehörde befindet, verwendet sie beispielsweise Lithiumborat für das Dosimeter «Albedo», das dazu dient, die Meßgenauigkeit von Film-Strahlendetektoren nachzuprüfen. In Winfrith, dem Standort einer weiteren Atomenergieanlage der UKAEA, konstruierte man unter Verwendung von Lithiumfluorid ein Thermolumineszenz-Dosimeter, das die Strahlung an den Fingerspitzen dort tätiger Arbeitskräfte mißt und von dem man erwartet, daß es in Kürze serienmäßig hergestellt und in den Handel gebracht werden kann. In Harwell vervollkommnete die UKAEA ein Verfahren, «Pyrex»-Rohre mit Lithiumfluorid-«Fenstern» zu verbinden.

Lithiumfluorid wird auch als Zusatzstoff in der Aluminiumproduktion verwendet, beispielsweise von British Aluminium, einer der führenden Firmen Großbritanniens auf diesem Gebiet, während ein mit ihr assoziiertes Unternehmen, Magnesium Elektron, eine Magnesium-Gußlegierung (britische Patentnummer 1 075 010) herstellt, die 6 % Lithium enthält. Magnesium Elektron hat auch die Wirtschaftlichkeit der Produktion von Lithium-Magnesium-Legierungen für den Bau von Flugzeugen und Raumfahrzeugen untersucht; da es jedoch bislang noch keine ausreichenden Absatzmöglichkeiten gibt, ist eine kommerzielle Produktion noch nicht aufgenommen worden.

### Härteres Gußeisen

In der Eisen- und Stahlindustrie dient Lithium vornehmlich zur Desoxydation von Legierungsstählen und rostfreiem Stahl sowie als Promotor der Eisencarbidbildung bei bestimmten Gußeisensorten. So hat die Firma Mehanite Metal Corporation ein weißes Gußeisen (britische Patentnummer 1 078 100) entwickelt, bei dem verbesserte Härte dadurch erzielt wird, daß man in der Schmelze mit 25 % ungebundenem Graphit beginnt und in einem späten Stadium zur Bildung eines hohen Anteils an Eisencarbid beifügt.

In seiner Eigenschaft als ein sehr wirksames Desoxydationsmittel wird Lithium häufig zur Produktion von Nickel-, Aluminium-, Bronze- und Messinglegierungen sowie von Leitkuper herangezogen. Selbst wenn Kupfer einen Wismutgehalt von nur 0,001 % hat, wird es bei Raumtemperatur und bei Temperaturen von 540 bis 600 °C spröde (im letzteren Fall spricht man von «Warmbrüchigkeit»). Untersuchungen der British Non-Ferrous Metals Research Association (der britischen Forschungsgesellschaft für Nichteisenmetalle) haben gezeigt, daß sich die Versprödung bei Raumtemperatur wie auch bei den genannten hohen Temperaturen durch Beigabe einer kleinen Lithium-Menge vermeiden läßt, weil dann eine Verbindung aus Wismut und Lithium mit hohem Schmelzpunkt entsteht.

Die Firma British Insulated Callender's Cables hat sich mit der Verwendungsmöglichkeit von Lithium als Legierungspartner in Lithium-Blei-Legierungen für Kabeladern, Gitter und Akkumulatoren befaßt, während die Firma Asso-

ciated Lead Manufacturers aufgrund von Versuchen nachweisen konnte, daß eine Beigabe von weniger als 0,05 % Lithium zu Blei die Gießbarkeit, Härte und Dauerfestigkeit dieses Metalls verbessert, ohne seine Verformbarkeit zu beeinträchtigen.

### Anwendungsfälle in der chemischen Industrie

Auch in der chemischen Industrie spielt Lithium eine Rolle. Der Konzern Imperial Chemical Industries verwendet Lithium-Alkyle als Stereospezifitätskatalysatoren bei der Polymerisation von Kunststoffen sowie Lithiummetall, Lithiumaluminiumhydrid und Lithiumamid für die organische Synthese.

Was die Zukunft des Lithiums angeht, so dürfte seine Verwendungsmöglichkeit in Form seiner Hydride und Perchlorate auf dem Gebiet der Raketentechnik und des Düsenantriebs wie auch in einer expandierenden kerntechnischen Industrie eine gesunde Basis für die Entwicklung weiterer Lithiumprodukte und deren Absatz bilden.

#### Firmen, die Lithium bzw. Lithiumprodukte liefern:

- Associated Lead Manufacturers Ltd., Clements House, 14 Gresham Street, London EC2
- Fisons Ltd., 9 Grosvenor Street, London W1
- Johnson Matthey Chemicals Ltd., 74 Hatton Garden, London EC1 B 1 AE
- Kawecki Berylco Industries, P. O. Box 5, Milford Haven

## Wirtschaft

### Wird sich die Dynamik der Chemie halten können?

Wollen wir uns ein Bild über die Entwicklung der chemischen Industrie in der Schweiz machen, so stehen uns zwei «Anzeiger» zur Verfügung. Aus verschiedenen Elementen zusammengesetzt, sind sie voneinander unabhängig, doch eines haben sie gemeinsam: beide weisen auf die Dynamik hin, die diesen Zweig unserer Industrie in den letzten elf Jahren kennzeichnete.

Von 1961 bis 1972

- ist die Ausfuhr von chemischen Erzeugnissen von 1,7 Milliarden Franken auf 5,884 Milliarden gestiegen, womit die Wachstumsrate rund + 264 % beträgt,
- hat der Produktionsindex im Sektor Chemie von 84 Punkten (1963 = 100) auf 194 Punkte (Ende März 1972) zugenommen, was einer Wachstumsrate von + 130,9 % entspricht.

Ein Vergleich mit der Gesamtheit unserer Wirtschaft bestätigt, daß die Zuwachsraten der Chemie deutlich über den Landesdurchschnitt liegen.

In diesem Zusammenhang fallen zwei Tatsachen auf:

- Es sind nicht allein die großen multinationalen Chemiegesellschaften, die diesen Rhythmus vorschreiben: die kleineren und mittleren Unternehmen legen den gleichen Dynamismus an den Tag und sind denn auch ein wichtiger Bestandteil dieses Industriezweiges, dessen 420 Betriebe auf das ganze Land verteilt sind – in zwei Kantonen nur findet sich kein chemisches Unternehmen.
- Über die einzelnen Firmen hinaus profitiert das ganze Land von diesem Aufschwung: Bei relativ geringem Anteil am gesamten Industriepersonal (7,6 %) ist die Chemie in immer größerem Ausmaß an den schweizerischen Ex-

porten beteiligt (1961 mit 19,3 %, 1972 mit 22,5 %). Und – wie stünde es um den Wohlstand in unserem Land ohne die Exporte?

Bei der Betrachtung dieser Zahlen können wir uns aber fragen: In welchem Umfang wird die Chemie diesen Rhythmus auch in Zukunft einhalten können? Die erreichten Wachstumsraten waren in der Tat nur möglich dank umfangreichen Rationalisierungs- und Automationsmaßnahmen. Andererseits konnte die chemische Industrie eine Erweiterung ihres Mitarbeiterstabes in relativ kleinen Grenzen halten (Beschäftigungsindex Ende September 1972 125 für 1966 = 100); in letzter Zeit gelang es ihr sogar, den Personalbestand leicht zu reduzieren bei gleichzeitiger Produktionssteigerung (+ 4 % für das 3. Quartal 1972). Aber – können diese widersprüchlichen Bestrebungen, einerseits die Anzahl der produktiven Arbeitskräfte zu reduzieren und andererseits die Produktion zu steigern, unendlich fortgesetzt werden?

Vorortspräsident Dr. E. Junod, Mitglied der Generaldirektion von Hoffmann-La Roche, hat kürzlich die Zukunftsperspektiven dieses Wirtschaftszweiges analysiert; in einer für die «Schweizerische Kreditanstalt» bestimmten Konjunkturstudie unterstreicht er die Hauptmerkmale der Schweizer Chemie, nämlich

- den Spezialitätencharakter der erzeugten Produkte,
- die Abhängigkeit von der Aufnahmefähigkeit der ausländischen Märkte,
- die Selbstbestimmung ihrer Zukunft durch – in der Welt wohl einmalige – Anstrengungen auf dem Gebiete der Forschung und Entwicklung neuer Produkte.

In dieser Studie ist zu lesen: «Es bestehen gute Aussichten, daß wir unsere führende Stellung speziell im Bereiche der Pharmazeutika, Farbstoffe, Agrochemikalien sowie Riech- und Geschmacksstoffe behaupten können. Aufgrund all dieser Faktoren darf angenommen werden, daß in naher Zukunft das Wachstum der schweizerischen chemischen Industrie anhält.»

Dr. E. Junod weist ferner auf die Tatsache hin, daß nunmehr – da die Rezession in den Vereinigten Staaten als überwunden betrachtet werden kann – eine weitere Expansion des Welthandels durchaus im Bereiche des Möglichen liege, und meint dazu:

«Die daraus resultierende Nachfragesteigerung könnte zu einer Exportzunahme unserer Industrie führen, die allerdings innert relativ enger Grenzen liegen wird, weil einerseits die verfügbaren Kapazitäten praktisch ausgeschöpft sind und andererseits eine nennenswerte Produktionsvermehrung wegen der Knappheit an Arbeitskräften kaum mehr möglich ist. Aber auch längerfristig bestehen gute Aussichten, daß die schweizerische chemische Industrie die Fähigkeit hat, ihre Stellung international zu halten, wenn nicht sogar auszubauen. Da die Chemie ständig neue technische Möglichkeiten aufzeigt und damit in immer weitere Bereiche des Lebens einzudringen vermag, liegen die Voraussetzungen vor, sie als ausgesprochene Wachstumsindustrie zu klassieren.»

Diese Überlegungen lassen den Schluß zu, daß zwar die dynamische Expansion der schweizerischen chemischen Industrie – im Rahmen der nationalen Wirtschaft betrachtet – eine gewisse Verlangsamung erfahren dürfte, ihre weltweite Ausstrahlung hingegen, namentlich dank der Tätigkeit der multinationalen Gesellschaften, kaum davon betroffen wird, im Gegenteil!

Und deshalb wollen wir an dieser Stelle an das Verdienst jener mutigen «Pioniere» erinnern, die bereits Ende des letzten Jahrhunderts die Ansiedlung der Schweizer Chemie im Ausland als eine Notwendigkeit erachteten: Sie ahnten bereits, daß die Zukunft dieses Industriezweiges sowohl jenseits wie diesseits unserer Landesgrenzen liegt; wie recht sie damit hatten, beweist die Entwicklung in den letzten Jahren.

Infochemie

## Notizen

### Die Bedeutung der Kohle für Westeuropa

Die Kohle kann zur langfristigen Energieversorgung ganz Westeuropas einen wichtigen Beitrag leisten, heißt es in einem offiziellen britischen Bericht über die künftige europäische Energiepolitik. Der Bericht\* wurde vom staatlichen britischen Kohleamt (NBC) in Zusammenarbeit mit den Gewerkschaften und Verbänden der Kohleindustrie ausgearbeitet. Er empfiehlt der Europäischen Kommission eine umgehende Überprüfung der Prioritäten ihrer Energiepolitik, insbesondere im Hinblick auf die Bedeutung der Kohle.

Die Kohle ist nach wie vor die größte einheimische Energiequelle Westeuropas, aber Westeuropa ist gleichzeitig auch das einzige Gebiet in der Welt, in dem die Kohleproduktion nicht zugenommen hat. «Im Lichte künftiger Entwicklungen muß der Rückgang der Kohlenindustrie in Westeuropa als eine Fehlkonzeption angesehen werden», heißt es wörtlich in dem Bericht.

Nach dem Beitritt Großbritanniens zur Gemeinschaft wird die Kohlenindustrie praktisch auf die doppelte Größe an-

wachsen mit einem Arbeitskräftepotential von rund 600 000 Menschen, die etwa 300 Millionen Tonnen pro Jahr produzieren. Ihre Produktionskapazität stellt ein Viertel des gesamten Energieverbrauchs in den neun Mitgliedstaaten der erweiterten Gemeinschaft dar.

In dem Bericht heißt es weiter, selbst bei voller Nutzung anderer Brennstoffe wie Erdöl, Erdgas und Atomenergie werde der Bedarf an Kohle und importiertem Erdöl weiter stark ansteigen. Wie in den Vereinigten Staaten und Japan nahm auch in Westeuropa der Energiebedarf in den sechziger Jahren um 5 % jährlich zu, und man nimmt an, daß er sich bis zur Mitte der achtziger Jahre verdoppeln wird.

«Die Kohle leistet daher einen sehr erheblichen Beitrag zu den Energieerfordernissen der Gemeinschaft. Es ist eine sichere, einheimische Energiequelle mit angemessenen Reserven.» Die Entwicklung auf dem internationalen Ölsektor wird mit Sicherheit in den kommenden Jahren zu einem beträchtlichen Anstieg der Ölpreise führen. Wir glauben, daß ein großer Teil der Kohleproduktion der Gemeinschaft gegenüber dem Erdöl konkurrenzfähig sein wird.

Die längerfristigen Interessen der Gemeinschaft im Hinblick auf die Sicherheit der Energiequellen und eine preisgünstige Versorgung weisen daher in die gleiche Richtung – auf den weiteren Ausbau der Kohle- und anderer einheimischer Ressourcen als erste Priorität und eine möglichst weitgehende Befreiung von der Einfuhrabhängigkeit.» B. I.

\* *Coal and Energy Policy in Europe*, National Coal Board, Hobart House, Grosvenor Place, London SW1.

### Amerikanische Mittel gegen Överschmutzung der Meere

Auf eine ausgesprochene elegante Weise haben drei bei dem amerikanischen Konzern General Electric tätige Wissenschaftler das Problem gelöst, die Verschmutzung der Weltmeere durch Ablassen von Öl wirksam zu verhindern: Man braucht der Ladung eines Öltankers lediglich eine winzige Menge magnetisches Eisenpulver zuzusetzen, wodurch die Fracht für dauernd gekennzeichnet ist. Auf diese Weise kann man jederzeit feststellen, woher in das Meer abgelassenes Öl stammt und die dafür Verantwortlichen zur Rechenschaft ziehen. Es besteht auch keinerlei Gefahr einer Verwechslung, da es möglich ist, mit 11 Variationen von Ferritverbindungen rund 2000 verschiedene Kombinationen ähnlich wie die bei einem Panzerschrank üblichen herzustellen, die in einer Liste verzeichnet werden. Das würde ausreichen, da es auf den Weltmeeren rund 2000 Tanker gibt, die allein in einem Jahr zehntausendmal amerikanische Häfen anlaufen. Nach den Statistiken der amerikanischen Küstenwache wurde im ersten Halbjahr 1972 im Tagesdurchschnitt dreieinhalbmal Öl ins Meer abgelassen, was für die ungeheuerere Verschmutzung bezeichnend ist.

Im praktischen Betrieb würden die für die Umwelt harmlosen Magneteilchen im Öl schweben und könnten beim Entladen der Tanker durch ein Magnetfilter entfernt werden. Dabei ist von den drei Wissenschaftlern vorgeschlagen worden, auf 1 Million Teile etwa 10 Teile Magnetstaub zu verwenden. Sie sind so winzig, daß für 5 Milliarden solcher Teilchen im Kopf einer Stecknadel Platz hätten. Die damit verbundenen Kosten sind ganz geringfügig; für einen Tanker von 100 000 t Fassungsgehalt würden sie auf schätzungsweise 2500 Dollar kommen.

Voraussetzung ist allerdings, daß sich das Verfahren international durchsetzt, so daß die Gewähr dafür besteht, jede Verunreinigung der Weltmeere durch den Nachweis der Magneteilchen zu ermitteln.

Bi.

General Electric Company, Research and Development Center, P.O. Box 8, Schenectady (N.Y.) 12301 (USA)

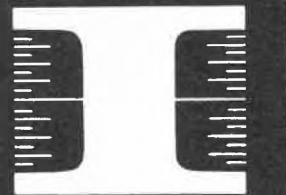
**INSTRUMENTEN –  
GESELLSCHAFT AG  
8040 ZÜRICH**

Postfach 460  
Turbinenstrasse 31a Telefon 01 / 44 03 55  
Telex 54494

1227 Carouge-Genève  
2, route des Jeunes  
téléphone 022 / 43 91 60

4000 Basel Service-Stelle  
Dornacherstrasse 45  
Telefon 061 / 35 20 92

3000 Bern Service-Stelle  
Greizerstrasse 83  
Telefon 031 / 41 66 27

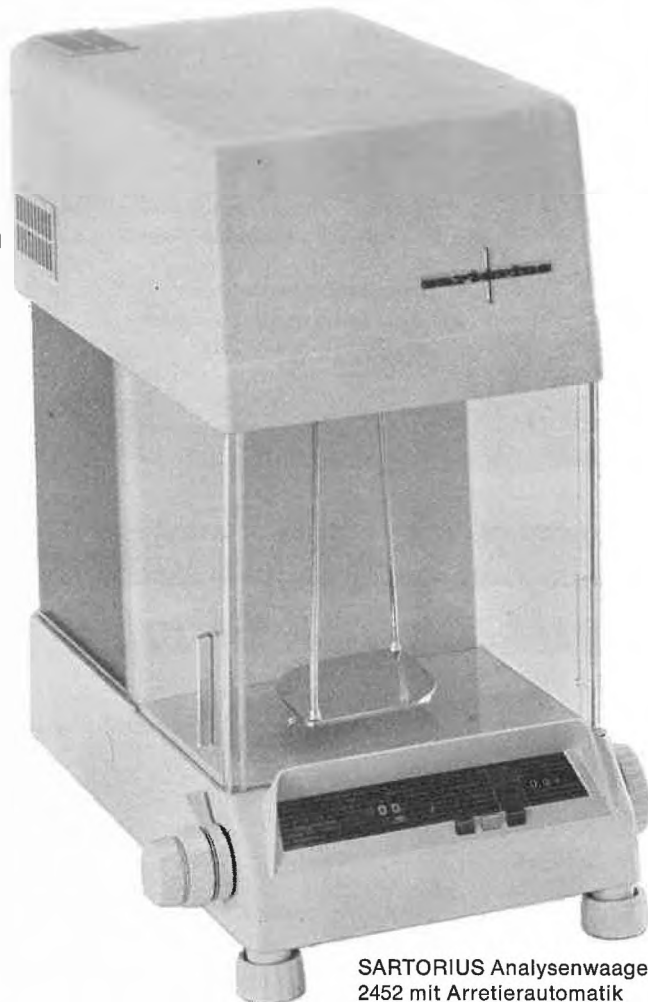


# Es muß nicht unbedingt eine SARTORIUS-Waage sein\*

**\* Nicht unbedingt eine  
SARTORIUS-Waage, die man  
gegen eine SARTORIUS-  
Waage eintauscht.**

**Wir nehmen, ohne mit der  
Wimper zu zucken, auch  
andere Marken zu Höchst-  
preisen an Zahlung.  
Natürlich nicht bis in alle  
Ewigkeit: nur bis Ende 1973.**

**Ärgern Sie sich also keinen  
Augenblick länger über Ihre  
alte Waage – profitieren Sie  
von unserem befristeten  
Eintausch-Angebot!**



SARTORIUS Analysenwaage  
2452 mit Arretierautomatik

## COUPON

Ich interessiere mich für  
Analysenwaagen und bitte  
Sie um

- Dokumentation  
 Vorführung  
 Telefonanruf

Einsenden an Herrn Joos, Instrumenten-Gesellschaft AG, Postfach 460, 8040 Zürich

Name \_\_\_\_\_

Firma \_\_\_\_\_

Straße \_\_\_\_\_

PLZ/Ort \_\_\_\_\_

Telefon \_\_\_\_\_

Silicagel Uetikon

UETIKON

## Silicagel Uetikon das aktive Trocken- und Adsorptionsmittel

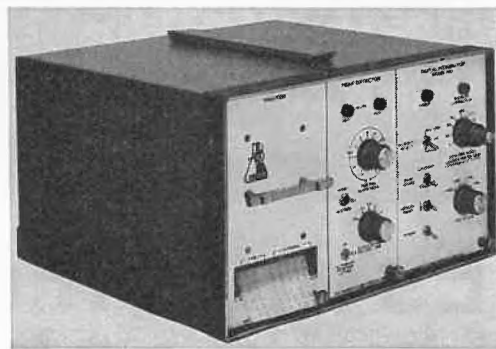
### Einsatzgebiete:

- Trocknung von Luft- und Gasströmen
- Trockenhaltung von Verpackungen, Behälter, Container etc. (mit Blaugel Uetikon in Stoffbeuteln)
- Entfeuchtung von Isolierglasfenstern
- Verwendung im Laboratorium
- Gasschutz
- Rückgewinnung flüchtiger Lösungsmittel
- Trocknung organischer Flüssigkeiten
- Katalysatoren
- pharmazeutische und kosmetische Industrie (Silicagel-Puder)

### Lieferformen:

- mittel- und engporig
- verschiedene Körnungen von 0-10 mm
- mit und ohne Feuchtigkeitsindikator

**Chemische Fabrik Uetikon**  
CH 8707 Uetikon am Zürichsee  
Tel. 01-74 03 01, Telex 75675



### ISCO-CHROMATOGRAPHIC INTEGRATOR-PRINTER Modell 95

Diese ISCO-Neuheit wurde ursprünglich für den UV-Durchflußanalyser Modell UA-4 entwickelt. Der Signal Conditioner – ein Zubehörteil – erlaubt den Einsatz mit den verschiedensten Analysern (Flüssigkeits-Chromatograph, Gaschromatograph, Aminosäureanalyser usw.).

Das Instrument vereinigt einen Integrator mit einem Drucker, bei dem 3 Digits der Retentionszeit und 5 dem integrierten Wert entsprechen. Der elektronische Integrator-Printer, der bis zu 50 000 Impulse pro Sekunde integriert, ist mit einem Puffer-Speicherregister, automatischer Basislinienkompensation, automatischem Digital Filter und vereinfachten Kontrollen ausgerüstet. Die Peakempfindlichkeit kann über einen weiten Bereich variiert werden und ein exklusiver, logischer Ablauf garantiert automatisch die optimale Integrierung verschiedenartiger Peakformen.

**Eingang:**  $\pm 5$  Volt, bzw. 5 bis 2000 mV oder 1 bis 400 mV. **Empfindlichkeit:** 5 bis 50 000 Imp/Sek in 9 festen Schaltstufen mit stufenweise einstellbarer Feinregulierung. **Ausgang:** 3 Digits für die Retentionszeit (0,1 und 1 Sek. oder 0,1 und 1 Min.), 5 Digits für den integrierten Wert BCD Ausgang für Locher oder Computer. **Analoger Ausgang:** 0-1V oder 0-1 mA für Schreiber. **Linearität:** besser 0,1% bei Vollausschlag. **Peakdauer:** min. 1 Sekunde, max. 2 Stunden. **Peakanstieg:** über 2 Verstärkerkontrollen (Anstieg/Zeit).

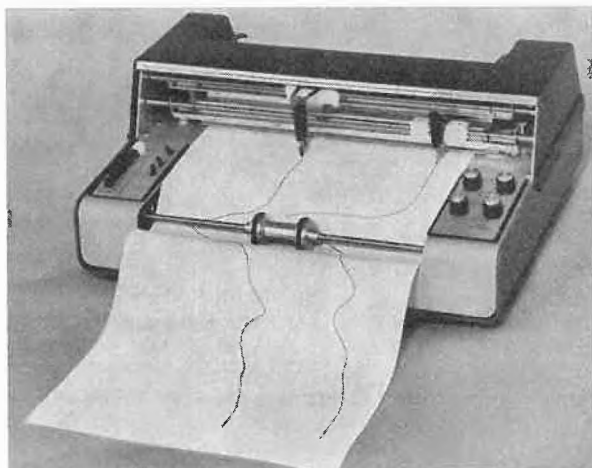
Manuelle Ausdrucksmöglichkeit eines Zwischenwertes jederzeit ohne Beeinflussung des Endresultates

Gauß'sche und «Tailing» Peaks – optimale Integrierung mit eingebauter spez. Schaltung

**DR. W. INGOLD AG, SCHEUCHZERSTRASSE 71, 8006 ZÜRICH**

HOUSTON INFORMATION

## Neu! Omni Scribe



- 1 oder 2 Kanäle
- 250 mm Schreibbreite
- 1 mV bis 100 V Voltausschlag
- Geschwindigkeiten von 20 cm/min bis 2,5 cm/h
- Kontaktloser Servonachlauf
- Rackmontage möglich
- Ab Fr. 1900.- (Mengen- und Wiederverkaufsrabatt)

Bitte verlangen Sie Unterlagen

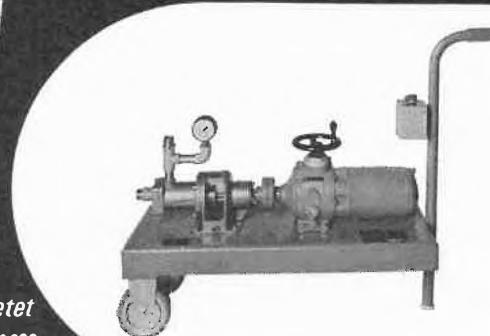
**Kontron Electronic AG**

Bernerstrasse 169, 8048 Zürich, Telefon 01 62 82 82, Telex 57439

im Ausland auch MOHNO oder MONO genannt

## MOINEAU

Exzenter-Schneckenpumpen



bietet  
grosse  
Vorteile:

- Höchst einfache Bauart
- sicher und verschleissfest
- für universellen Einsatz:

Abfüllen, Dosieren, Ansaugen, Fördern  
von dünn- und dickflüssigen Produkten  
bestens bewährt für Schlämme

- günstige Lieferfristen
- Ersatzteile ab Lager

Verlangen Sie  
Prospekte,  
Beratung,  
Auskünfte:

TEL. (021) 34 35 51  
TELEX 24 249

MOINEAU-Pumpen für die Schweiz

**SOCSTI**  
1024 ECUBLENS/LAUSANNE

*Reinhard Billet*

## Industrielle Destillation

Unter den Grundoperationen der thermischen Verfahrenstechnik nehmen die Destillation und die mit ihr verwandten Trennmethode ohne Zweifel den weitesten Raum ein.

In ihrer Darstellung werden Schwerpunkte gebildet, wobei im Bereich der Theorie die Phasengleichgewichte, auf der Seite der Anwendung die Auslegung und Planung industrieller Destillationsanlagen im Vordergrund stehen müssen. Dieses Buch befaßt sich hauptsächlich mit dem zweiten Themenkreis. Auf die Theorie wird nur insoweit eingegangen, als sie unmittelbar zur Lösung der in der Praxis entstehenden Probleme beitragen kann.

Bei den Einbauten für die Destillationskolonnen werden jene ausführlicher behandelt, die sich in den letzten Jahren bei den verschiedenen Trennprozessen der chemischen und verwandten Industrien hervorragend bewährt haben, und die daher auch immer häufiger eingesetzt werden. Zu ihrer verfahrenstechnischen und kostenmäßigen Beurteilung wird das Ergebnis einer umfangreichen Studie vorgelegt, die auf zahlreichen experimentellen Untersuchungen basiert. Somit wird eine Bewertung der Trennanlagen nach betrieblichen, verfahrenstechnischen und kostenmäßigen Gesichtspunkten möglich. Soweit es für die Auslegung von industriellen Destillationsanlagen von Bedeutung ist, wird auf die Praxis der Laboratoriumsdestillation eingegangen und gezeigt, wie man die erzielten Ergebnisse entweder direkt oder durch Simulation auf Großanlagen übertragen kann. Der Einsatz von Computern für industrielle Destillationen wird nur in einem der Zielsetzung dieses Buches angepaßten Umfang besprochen.

Die Zahlenbeispiele der einzelnen Kapitel sind unter dem Gesichtspunkt ausgewählt worden, das Verständnis für den dargebotenen Stoff zu vertiefen und seine Anwendung bei der Auslegung und beim Betrieb von Destillationsanlagen zu erläutern.

2. Ca. 512 Seiten mit ca. 380 Abbildungen. Format 24 x 24 cm. Leinen DM 108,— ISBN 3 - 527 - 25371 - 8.

VERLAG CHEMIE GMBH  
EINHEIM/BERGSTR.

**LABORA** 2000 S  
für Qualitäts-Laborarmaturen für Form und Konzeption der Zukunft S für System

LABORA 2000 S ist ein neues System für Laborarmaturen mit folgenden Vorteilen:  
**Mühevolle Anpassung** an jede Norm.  
**Kombinationsmöglichkeiten** unbeschränkt.  
**Keine Lieferverzögerungen** bei Sonderwünschen.  
**Günstige Preise** durch Serienproduktion der Baukastenteile.  
**Modernste Form**, welche je im Armaturenbau erreicht wurde.  
**Tadelloser Säureschutz** durch elektrostatische Einbrennlackierung.  
**Klare Kennzeichnung der Medien** durch verschiedenartige Griffe und Farbwahl bei der Einbrennlackierung.



**Qualität** durch sorgfältige Fabrikation, bestgeeignete Dichtungen je nach Medium, rostfreie Chromstahlsitze usw. und langjährige Erfahrung in der Herstellung konventioneller Laborarmaturen, Gehäuse, Verlängerungen und Tüllen in Messing, auf Wunsch in Bronze oder rostfreiem Stahl.

In- und ausländischer Patentschutz

Verlangen Sie Dokumentation oder Vorführung durch den Hauptsitz oder eine Filiale.



**R. Nussbaum & Co. AG**  
**4600 Olten 1**

Verkaufsdepot  
mit Reparaturwerkstatt und  
galvanischer Anstalt in:

**8045 Zürich**, Eichstraße 23  
Telephon 01 35 33 93  
Telex 53 077

**4000 Basel**, Hammerstraße 174  
Telephon 061 32 96 06  
Telex 62 857

Metallgießerei und  
Armaturenfabrik  
Telephon 062 21 33 33  
Telex 68 248

**1000 Lausanne**,  
12, chemin des Avelines  
Telephon 021 25 61 47  
Telex 24 826



## BAUSCH & LOMB SPEKTRAL PHOTOMETER



Spectronic 100

- digital, modern, kompakt
- volltransistorisiert
- Nullpunktabweichung max. 0.1 % / Tag



Spectronic 700

- kompaktes UV-Spektralphotometer
- Wellenlängenbereich stufenlos von 200—950 nm
- Lineare Skala für Transmission, Absorption und Konzentration

PS:

Beide Spectronic-Modelle sind für konventionelle Küvetten lieferbar oder wie abgebildet mit dem elektronisch geregelten Absaugsystem für rationellste Messungen.

Verlangen Sie Unterlagen bei der

**DIGITANA AG**

Gertrudstrasse 24 8003 Zürich  
☎ 01/39 41 11

6

Neu in der Reihe

# Studienbücher Chemie

## Säure/Base- Gleichgewichte Redoxvorgänge

von H. R. Christen. VI, 106 Seiten, 24 Abbildungen.  
Broschiert etwa Fr. 6,-

Der Inhalt dieses Studienbuches entspricht den Kapiteln 9 und 10 der neuesten Auflage von «Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie».

früher erschienen

**Atommodelle – Periodensystem – Chemische Bindung**  
von H. R. Christen Broschiert Fr. 8.50

im Druck

**Thermodynamik**  
von H. R. Christen

**Biochemie**  
von H. R. Christen und K. Freytag

**Ökonomische Grundlagen chemischer Technologie**  
von P. Freund

Erhältlich durch jede Buchhandlung

**Verlag Sauerländer, Aarau**  
**Diesterweg · Salle, Frankfurt am Main**

## Chronik Informationen Literatur

### Chronik

#### Ernennungen

Universität Basel. Dr. phil. *Jürg P. Rosenbusch* hat sich für das Gebiet Biochemie habilitiert. – Es erhielten Lehraufträge: Prof. Dr. med. *M. Staehelin* für Biochemische Genetik und PD Dr. phil. *H. Rudin* für Experimentalphysik.

Ecole Polytechnique Fédérale Lausanne. Der Bundesrat hat beschlossen, das Forschungszentrum für Plasmaphysik der EPF Lausanne anzugliedern. Der Direktor des Forschungszentrums, Dr. sc. math. *Eric Weibel*, zur Zeit außerordentlicher Professor mit teilweiser Unterrichtsverpflichtung an der EPF Lausanne, ist als Ordinarius für Plasmaphysik an der gleichen Lehranstalt gewählt worden.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Dr. *Walter Max Meier*, dipl. Phys. ETH, zur Zeit außerordentlicher Professor für Kristallchemie und Mineralsynthese, wurde zum Ordinarius für Kristallographie, insbesondere Kristallchemie, befördert.

Lonza AG. Der Verwaltungsrat ernannte mit Wirkung ab 1. Januar 1973 Dr. *Ivo Gerster* zum Direktor und gleichzeitig zum Mitglied der Geschäftsleitung.

#### Gestorben

Prof. Dr. *Paul Schläpfer*. Im Alter von 91 Jahren ist Professor Paul Schläpfer, früherer Direktor der Hauptabteilung B der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt (EMPA), gestorben. Während der ersten zwanzig Jahre seines Wirkens leitete Paul Schläpfer als Adjunkt, später als Direktor die damalige Eidgenössische Prüfungsanstalt für Brennstoffe in Zürich. Von 1937 bis zu seinem Rücktritt altershalber im Jahre 1949 war er ordentlicher Professor für Chemie und Werkstoffkunde an der ETH Zürich. In diese Zeit fällt auch seine Berufung als Direktor der Hauptabteilung B der EMPA und als stellvertretender Direktor der gesamten EMPA.

## Berichte Informationen

### «Die chemische Industrie in der Schweiz» \*

Der Informationsdienst der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI) (Nordstraße 15, 8035 Zürich) hat unter dem bescheidenen Hinweis «Merkblatt» in deutscher, französischer und italienischer Sprache eine zusammenfassende Schrift unter dem Titel *Die chemische Industrie in der Schweiz*\*\* herausgegeben, die in bester Form eine Lücke in der Orientierung über diesen bedeutenden Industriezweig in unserem Lande schließt. Es wurde aus allen einschlägigen Quellen ein Zahlenmaterial und Auskünfte in übersichtlichster Form zusammengestellt, die ganz besonders wertvoll und instruktiv sind. Unser Leser möge am besten einen Einblick in das «Merkblatt» erhalten, wenn wir hier die Stichworte der einzelnen Abschnitte zitieren: Die Hauptmerkmale. – Hunderte von verschiedenen Produkten. – Die Lokalisierung in der Schweiz.

\* Siehe auch *Chimia* 27 (1973) 46, Heft 1.

\*\* Die Schrift kann durch die Mitglieder des S Ch V kostenlos in der Geschäftsstelle der SGCI bezogen werden.

– 66 692 Mitarbeiter. – 11 % der Investitionen für den Umweltschutz. – Die Chemie in unserer Volkswirtschaft. – Die Expansionskraft der Schweizer Chemie. – Forschung und Entwicklung bereiten die Zukunft vor. – In allen fünf Kontinenten zugegen. – Tausende von Substanzen. – 10,9 % der Schweizer Importe sind chemische Erzeugnisse. – 21,5 % Anteil der chemischen Erzeugnisse an unserem Export. – Gewichtsmäßig importiert die Schweiz mehr chemische Erzeugnisse, als sie exportiert. Der Anteil der Schweiz an der Welt-Chemie. – Ein sorgfältig angelegtes Stichwortverzeichnis bildet ein wertvolles Hilfsmittel.

### Inorganic Chemistry Division, IUPAC

The origins of the Inorganic Chemistry Division of IUPAC date from the founding of the Union in 1919. At present the activities are coordinated through a Division Committee whose composition for 1971–73 is:

President: Professor O. Glemser (Germany)  
 Vice-President: Professor V. Gutmann (Austria)  
 Secretary: Professor L. Malatesta, Istituto di Chimica generale dell'Università di Milano, Via G. Venezian 21, I–20 133 Milano (Italy)

The scientific work is carried out through Commissions on Atomic Weights, Nomenclature of Inorganic Chemistry, and High Temperatures and Refractory Materials.

In addition to coordinating the work carried out by its Commissions on topics requiring international regulation, standardization or codification, the Division is closely concerned with sponsorship of major international symposia, particularly those involving new fields of interest. A bibliography of the Division's publications can be found in *IUPAC Information Bulletin* N° 45.

The following Final (Definitive) Reports have been published in *Pure and Applied Chemistry* during 1972:

- A Guide to Procedures for the Publication of Thermodynamic Data (Commission on Thermodynamics and Thermochemistry): 29 (1–3) 395–408.
- Erreurs en Microanalyse organique élémentaire (Commission des Méthodes microchimiques et d'Analyse des Traces) I: 29 (1–3) 409–92; II: 29 (4) 629–86; III: 30 (1–2) 301–34.
- Catalogue of Physicochemical Standard Substances (Commission on Physicochemical Measurements and Standards): 29 (4) 597–616.
- Recommendations on Ion Exchange Nomenclature (Commission on Analytical Nomenclature): 29 (4) 617–24.
- Recommendations for the Presentation of NMR Data for Publication in Chemical Journals (Commission on Molecular Structure and Spectroscopy): 29 (4) 625–8.
- Atomic Weights of the Elements 1971 (Commission on Atomic Weights): 30 (3–4) 637–50.
- \* Nomenclature, Symbols, Units and their Usage in Spectrochemical Analysis, I: General Atomic Emission Spectroscopy (Commission on Spectrochemical and other Optical Procedures for Analysis): 30 (3–4) 651–80. Price US \$ 1.20 (£ 0.40).
- Nomenclature of Inorganic Boron Compounds (Commission on Nomenclature of Inorganic Chemistry): 30 (3–4) 681–710.
- \* Definitive Rules for Nomenclature of Steroids (Commission on Nomenclature of Organic Chemistry and IUPAC-IUB Commission on Biochemical Nomenclature): 31 (1–2) 283–322. Price US \$ 1.50 (£ 0.50).
- Analysis of Interlaboratory Measurements on the Vapor Pressure of Gold [31 (3) 371–94] and of Cadmium and Silver [31 (3) 395–432] Commission on High Temperatures and Refractory Materials.
- \* Definitions, Terminology, and Symbols in Colloid and Surface Chemistry, I (Commission on Colloid and Surface Chemistry): 31 (4) 577–638. Price US \$ 2.25 (£ 0.75).
- A One-letter Notation for Amino Acid Sequences (IUPAC-IUB Commission on Biochemical Nomenclature): 31 (4) 639–46.
- Definitive Rules for Naming Synthetic Modifications of Natural Peptides (IUPAC-IUB Commission on Biochemical Nomenclature): 31 (4) 647–54.

Reprints of Reports marked \* may be purchased from the IUPAC Secretariat.

### Erforschung der Sonnenstrahlung durch Röntgenstrahlengitter

Vom National Physical Laboratory entwickelte und von einer südenglischen Firma gefertigte Röntgenstrahlengitter ermöglichten erstmals Analysen von Spektren mit Wellenlängen, die kürzer als 10 Ångström sind. Die Gitter fanden in einer deutsch-amerikanischen Rakete Verwendung, die vor einiger Zeit zur Beobachtung der Sonnenstrahlung gestartet worden war.

Die Beugungsgitter sind mit einem zinnenartigen Profil versehen, das einen Bereich von insgesamt 0,5 bis 200 Ångström erfaßt. Sie haben eine extrem glatte Oberfläche, die eine Diffraction von rund 5% unter 10 Ångström und etwa 20% darüber ergibt. Diese Gitter waren in einem deutschen Spektrographen installiert.

Im Spektralbereich von 0,5 bis 10 Ångström finden die Raster Anwendung beim Studium der Röntgenstrahlenemissionen von Plasmen hoher Temperatur und von außerirdischen Quellen, wo ein weiter Wellenlängenbereich registriert werden muß und die Aufnahmezeit kostbar ist. Im Bereich von 10 bis 200 Ångström können sie zur Analyse von elektronischen Mikrosonden und anderen spektrographischen Aufgaben genutzt werden.

Röntgenstrahlengitter unterscheiden sich von optischen Beugungsgittern durch die Form der Furchen und durch ihre glattere Oberfläche. Röntgenstrahlen sollen auf das Gitter durch einen engwinkligen Spalt auf die Oberfläche auftreffen; die den optischen Gittern eigentümlichen Unregelmäßigkeiten sind zwar kleiner als die Lichtwellenlänge, würden aber die Röntgenstrahlenbündel zerstreuen und absorbieren.

Durch eine Spezialbehandlung nach Einritzen der Furchen erhalten die Röntgenstrahlengitter eine hochgradig ebene Beschaffenheit, womit sie zur wirksamen Beugung von Röntgenstrahlen geeignet sind. Die Firma ist auf die Herstellung von hochleistungsfähigen Beugungsgittern im infraroten, ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich spezialisiert.

Die Rakete diente dem Zweck, die Eigenschaften solarer Aktivitätsgebiete durch Spektralmessungen der Röntgenstrahlenemissionen zu erforschen.

B. I.

Diffraction Gratings and Optics Ltd., Chobham,  
Woking (Surrey, England)

## Veranstaltungen

### Inland

Basler Chemische Gesellschaft. 22. Februar: Prof. Dr. D. Seebach (Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität, Gießen), Neue präparative Methoden mit  $\alpha$ -Hetero-alkyllithiumverbindungen. – 8. März: Prof. Dr. B. Samuelsson (Department of Chemistry, Karolinska Institut, Stockholm), Biochemical Studies on Prostaglandins (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität).

Biochemische Vereinigung Bern. 27. Februar: Prof. Dr. H. Zuber (Institut für Molekularbiologie und Biophysik der ETH Zürich), Thermophile und mesophile proteolytische Enzyme aus *Bac. Stearothermophilus* (17.15 Uhr im Hörsaal des Medizinisch-Chemischen Instituts der Universität).

Chemische Gesellschaft Fribourg. 27. Februar: Prof. Dr. A. Dreiding (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), Ein einfaches Modell für stereospezifische Reaktionen.

Chemische Gesellschaft Zürich, 21. Februar: Prof. Dr. D. Arigoni (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), Stereochemie von enzymatischen Reaktionen (18.15 Uhr im Saal D 2, Chemiegebäude der ETH).

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich. 22. Februar: Dr. H.-P. Wollenmann (Photographisches Institut der ETH Zürich), Die Bestimmung des Körnungsspektrums als Funktion der Tiefe der photographischen Schicht (17.15 Uhr im Hörsaal 22 f, Clausiusstraße 25).

### Abschiedsvorlesung

Samstag, den 24. Februar: Professor Rudolf Signer (Organisch-Chemisches Institut der Universität Bern), Fünfzig Jahre Polymerchemie (10.15 Uhr im Gemeinschaftshörsaal der Medizinischen Fakultät, Bühlstraße 28).

### Die allgemeine Strahlenbelastung des modernen Menschen

Gegenwärtig steht das Problem der Strahlenbelastung durch Kernkraftwerke im Vordergrund der Diskussion, während von andern Strahlenquellen kaum gesprochen wird. Die Schweizerische Vereinigung für Atomenergie (SVA) hat es deshalb in Zusammenarbeit mit dem Fachverband für Strahlenschutz e. V. übernommen, eine Tagung zu organisieren, welche das Verhältnis der natürlichen gegenüber der zivilisatorischen Strahlenbelastung ganz allgemein aufzeigen soll. Diese findet am 23. März 1973, im Hotel International, Zürich-Oerlikon, statt.

### Programm:

Begrüßung durch den Präsidenten der SVA, Prof. Dr. W. Winkler, Würenlingen.

Einführung durch den Tagungsvorsitzenden, Prof. Dr. W. Jacobi, Leiter des Instituts für Strahlenschutz, Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH, München, Neuherberg (BRD).

Die Radioaktivität der Biosphäre – Untersuchungen in der Schweiz, Referent: Prof. Dr. O. Huber, Vorsteher des Physikalischen Instituts der Universität, Freiburg (CH).

Die medizinische Strahlenbelastung der Bevölkerung, Referent: Dr. W. Seelentag, Chief Medical Officer, Radiation Health, World Health Organization, Genf.

Strahlenbelastung durch industrielle Anwendungen und Industrieprodukte, Referent: Oberregierungsrat Dr. Günter Wehner, Labor für Strahlenschutz, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig (BRD).

Die Strahlenbelastung durch Kernkraftwerke, Referent: Dr. J. Mehl, Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft, Bonn (BRD).

Die Grenzen der Strahlenbelastung, Referent: Prof. Dr. W. Jacobi, Neuherberg (BRD).

Film.

Panel- und allgemeine Diskussion unter der Leitung von Prof. Dr. W. Jacobi.

Programme und Anmeldeformulare können bezogen werden bei der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie, Postfach 2613, 3001 Bern, Tel. 031 22 03 82.

### Schweizer Mustermesse 1973, 7. bis 17. April

Die 57. Schweizer Mustermesse belegt mit der ersten Europäischen Uhren- und Schmuckmesse das gesamte Ausstel-

lungsgelände einschließlich der angrenzenden Freifläche. Von diesen insgesamt 170 000 m<sup>2</sup> sind allein 44 000 m<sup>2</sup> den mehr als 700 Ausstellern von Uhren und Schmuck vorbehalten; weitere rund 1800 Aussteller beschicken die ausgedehnten Sektoren des Konsumgüterangebots, der Baumesse, des technischen Industriebedarfs, der Nutzfahrzeuge und verschiedener Dienstleistungsunternehmen.

## Ausland

### Labex international 1973

Earls Court, London, 9 to 13 April, 1973

Sponsored by «Laboratory Practice» and the Scientific Instrument Manufacturers Association of Great Britain

Organised by U.T.P. Exhibitions Ltd., 36-37 Fumival Street, London EC4A 1JH

### Gemeinsame Tagung der Biochemischen Gesellschaften der Schweiz, der Bundesrepublik Deutschland und von Österreich

Innsbruck (Österreich)

3. bis 5. Oktober 1973

Themen:

1. Biochemie der höheren Pflanzen
2. Molekulare Aspekte des Wachstums und der Differenzierung
3. Biochemie der Viren (einschließlich der Phagen)
4. Regulation des Kohlenhydratstoffwechsels

Auskünfte erteilt: Professor W. Sachsenmaier, Institut für Biochemie und experimentelle Krebsforschung der Universität Innsbruck, Peter-Mayr-Straße 2, A-6020 Innsbruck

### 16<sup>e</sup> Salon International des Plastiques

Oyonnax, 14–18 juin 1973

Renseignements: 16<sup>e</sup> Salon International des Plastiques, Hôtel de Ville, F-01 Oyonnax

### Euchem-Konferenz «Festkörperchemie bei hohen Drucken» 1973

1. bis 5. April 1973

Schloß Elmau bei Mittenwald (Deutschland), organisiert von der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Chairman: Professor A. Weiß, München

Auskünfte: Gesellschaft Deutscher Chemiker, D-6 Frankfurt am Main, Postfach 119 075.

### SCI/Dechema Joint Conference on Conserving our Resources – The Contribution of Chemical Technology

26th/28th March, 1973

Cambridge (England)

Auskünfte: Dechema (Abteilung DFCIW), D-6 Frankfurt am Main 97, Postfach 97 01 46

### Interpack '73

3. Internationale Messe für Verpackungsmaschinen, Packmittel, Süßwarenmaschinen

Düsseldorf, 10. bis 16. Mai 1973

Auskünfte: Düsseldorfer Messegesellschaft mbH (NOWEA), D-4 Düsseldorf 30, Messengelände, Postfach 102 03

### Conserving our resources – The contribution of Chemical Technology

Conference to be held at Trinity College, Cambridge (England) 26 to 28th March, 1973

Society of Chemical Industry in association with Dechema (Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen)

Informations: Miss J. Bovier, Conference Secretariat, Society of Chemical Industry, 14 Belgrave Square, London SW1X 8PS

### Congrès International

Emploi des Calculateurs Electroniques en Génie Chimique

Paris, 24–28 avril 1973

123<sup>e</sup> Manifestation de la Fédération Européenne de Génie Chimique

à l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures à Chatenay-Malabry, près de Paris.

Les buts du congrès:

Le développement de l'emploi des calculateurs électroniques dans tous les domaines de la Chimie et de l'Industrie Chimique se comporte comme une source de progrès particulièrement importante. Il a donc paru nécessaire qu'après un certain nombre de colloques spécialisés qui ont eu un vaste auditoire, un congrès général sur l'emploi des calculateurs électroniques dans tous les domaines de la Chimie Industrielle et Appliquée soit réalisé à une échelle mondiale.

Le Secrétariat à qui toute correspondance doit être adressée est domicilié à la Société de Chimie Industrielle, 80, route de Saint-Cloud, F-92 Rueil-Malmaison.

## Bücher

**The Chemistry of Heterocyclic Compounds.** Herausgegeben von A. Weißberger und E. C. Taylor. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. a) Fused Pyrimidines, Part II: Purines. Von J. H. Lister. XVI + 655 Seiten. Gebunden £ 23.00; b) Indoles. Von W. J. Houlihan. Part I: XIV + 587 Seiten, gebunden £ 23.00. Part II: 616 Seiten, gebunden £ 19.00.

Mit diesen 3 Bänden ist die Weißbergersche Serie um zwei wichtige Kapitel bereichert worden: a) *Purine* (Lister, Chester Beatty Research Institute, London). Die zu einem Riesengebiet gewordene Klasse der Purine ist in ansprechender Art durch Lister zusammengestellt worden, keine leichte Aufgabe für eine einzelne Arbeitsgruppe bzw. einen Einzelforscher, dafür wirkt das Werk aus einem Guß. Auf den ersten 430 Seiten ist der übliche Aufbau zu finden, gründlich und ausgiebig behandelt: Synthesen, ausgehend vom Pyrimidinteil, Synthesen, ausgehend vom Imidazolteil, C-Alkyl-, Halogen-, Oxo- und Alkoxy-, Thio-, Amino-, Carboxy-, Nitro- und Nitroso-Derivate, N-Oxide. Es scheint wirklich nichts zu fehlen; auf weiteren 100 Seiten sind die Spektren von Jones und Lawley (ebenfalls Chester-Beatty) zusammengetragen, und schließlich sind noch die Tafeln, gegen 100 Seiten, zu erwähnen, enthaltend Purinderivat (Name), Smp. und Referenz, die für Nachschlagen und Auffinden ganz nützlich sein können. Wie zu erwarten ein guter Band. – Zwei weitere Bände aus der Weißbergerschen Serie: b) *Indole I und II* (herausgegeben von W. J. Houlihan, Sandoz-Wander). Die beiden Bände enthalten Einzelbeiträge: W. A. Remers, Perdue University, über Eigenschaften und Reaktionen; R. K. Brown, University of Alberta, über Synthesen; beides eminent wichtige und wie mir scheint vollständige Darstellungen. R. J. Parry, Stanford University,

befäßt sich im 2. Band mit der Biosynthese des Indolkerns, wobei auf einem sehr gedrängten Raum von 60 Seiten ein bemerkenswerter Überblick über die Hunderte von Indolalkaloiden geboten wird. Alkyl-, Alkenyl- und Alkynyl-Indole werden von L. R. Smith, Monsanto Company, gebracht. Haloindole und Organometallverbindungen sind von J. C. Powers, Georgia Institute of Technology, zusammengestellt, wobei der die Organometallverbindungen betreffende Teil recht interessante Reaktionen bringt. Die Chemie der Indole mit basischen Funktionen, von F. Troxler, Sandoz, Basel, zusammengestellt, befaßt sich insbesondere mit den vielen in Seitenketten basisch substituierten Indolen, eine für die Pharmachemiker ausgiebige Quelle neuer Ideen (vgl. Serotonin, Psilocybin, Lysergsäure und viele andere wirksame Stoffe). Schließlich sind als letztes Kapitel die oxydierten Derivate des Indols durch K. Rush, Eastman Kodak, Rochester, behandelt. Tabellarische Übersichten sind in allen Kapiteln eingestreut; ein 230seitiges Tabellenwerk findet sich im Anschluß an das Kapitel über basische Derivate, ein wertvoller und vollständiger Beitrag zum raschen Aufsuchen bekannter Aminoindole. Zusammenfassung über die 3 Bände: Wie die ganze Weißbergersche Serie, eine vollständige, wohldargestellte Zusammenstellung zweier weiterer heterozyklischer Klassen, die man nicht missen möchte.

A. Marxer

**A Dictionary of Scientific Units.** Von H. G. Jerrard und D. B. McNeill. 3. Auflage. IX + 212 Seiten. Verlag Chapman and Hall, London 1972. Gebunden £ 2.50.

Die quantitative Beschreibung wissenschaftlicher Erkenntnisse erfordert genau festgelegte Einheiten. In vielen Ländern wird zur Zeit das Internationale Maßsystem (SI) eingeführt. Vielerorts läßt aber diese Einführung noch auf sich warten (so z. B. auch in der Schweiz!), alte Einheiten werden nebeneinander mit den Einheiten des SI gebraucht. Dies führt oft zu Verwechslungen, Unsicherheiten und Fehlern. Es ist deshalb sehr zu begrüßen, daß speziell auch im englischen Schrifttum ein Büchlein erscheint, das als Nachschlagewerk in allen Fragen von Einheiten dienen kann. Man findet sehr viel interessante und wertvolle Informationen, auch über ausgefallene Einheiten: Wer kennt z. B. die Einheiten Clo, Baud, Eon, Duty, Fathom, Grave, Hartree, Inferno, Kerma, Leo, Mel, Noggin, Ohma, Perch, Rhe, Strich, Toise, Verber und Young?! – Einige Schönheitsfehler seien erwähnt: ein Nuklid wird charakterisiert durch Angabe von Massen- und Ladungszahl vor dem Elementsymbol, z. B.  ${}^{12}_6\text{C}$ , nicht  $\text{C}_6^{12}$ . Die Sekunde wird nicht konsequent mit s, sondern auch veraltet mit sec abgekürzt. Myria als Vorsilbe für  $10^4$  ist im SI nicht vorgesehen, dafür fehlen die Vorsilben für  $10^{15}$  und  $10^{18}$ : Penta bzw. Hexa. Wertvoll wäre eine Tabelle mit einer Zusammenstellung der im SI noch vorgesehenen Einheiten. Es bleibt lediglich zu hoffen, daß der Übergang zum SI in allen Ländern rasch erfolgt, ein Buch wie das vorliegende wird dann allerdings nur noch weitgehend historischen Wert besitzen. P. Jakob

**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 1972. Gebunden.

Das vorliegende Buch von G. Doggett ist der dritte Band zum Themenkreis 4 in «The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics». Es hat die Anwendung der VB- und MO-LCAO-Theorie auf die Bestimmung der elektronischen Struktur und der Geometrie isolierter anorganischer Moleküle wie Halogenide einiger Elemente der zweiten Periode, auf Übergangsmetallkomplexe und selbst auf drei Xenonfluoride zum Inhalt. Die Über-

gangsmetallkomplexe werden zusätzlich sehr eingehend mit Hilfe der Kristallfeldtheorie beschrieben. Dank der Einleitung, die die Prinzipien und Probleme der VB- und MO-LCAO-Methode noch einmal ausführlich zusammenstellt, erscheint die Behandlung des vorliegenden Stoffes sehr geschlossen. – Das Buch eignet sich besonders für Anorganiker und Physikochemiker mit Grundkenntnissen in Quantenchemie und Gruppentheorie, die an anschaulichen Deutungen der Bindungsverhältnisse in den genannten Verbindungstypen in der Sprache der drei dargestellten Näherungsmethoden interessiert sind oder sich in die Anwendung von VB- und MO-LCAO-Verfahren selbst einarbeiten wollen. Sie finden in diesem Buch eine prägnante Darstellung der auftretenden Probleme und ein reiches Verzeichnis von Literaturzitat bis zum Jahre 1970. Der übersichtliche Druck ist der Lektüre des Buches sehr zuträglich.

A. Kriebel

**Treatise on Analytical Chemistry.** Herausgeber: I. M. Kolthoff und P. J. Elving. Part I, Vol. 10, Seiten 5939–6533. Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 11.75.

Der neueste Band dieses enzyklopädischen Werkes über analytische Chemie befaßt sich mit der Gasanalyse mit Hilfe von Wärmeleitfähigkeitsmeßzellen und mit der Bestimmung von Gasen in Metallen. Im weiteren werden Konzepte bei der Instrumentierung sowie kontinuierliche Bestimmungen in Prozeßströmen behandelt. Weitere Kapitel sind der Planung von analytischen Experimenten und der analytisch-chemischen Literatur gewidmet. Die Behandlung der einzelnen Themen erfolgt äußerst eingehend und kompetent, wie man es sich bei dieser Reihe gewohnt ist. Allerdings sind auch hier die Nachteile enzyklopädischer Werke gegenüber Monographien zu spüren. Die Zeit zwischen Manuskriptabschluß und Erscheinungsdatum ist notwendigerweise ziemlich lange, so daß viele Beiträge schon etwas an Aktualität verloren haben. Besonders deutlich tritt dies im Kapitel über allgemeine Konzepte der Instrumentierung zutage, da es sich hier um ein besonders dynamisches Gebiet handelt. Andererseits ist gerade dieses Kapitel mit so viel Brillanz und profunder Sachkenntnis geschrieben, daß man gerne über diesen geringen Mangel hinwegsieht. Das Kapitel über die Planung analytischer Experimente erfüllt ein echtes Bedürfnis, indem hier die zur Untersuchung und Prüfung einer analytischen Methode notwendigen statistischen Verfahren in recht übersichtlicher und klarer Form zusammengestellt sind. – Der vorliegende Band dieser Reihe darf in der Bibliothek keines Chemikers fehlen, der sich mit instrumentellen analytischen Methoden im besonderen mit der «on stream»-Analytik beschäftigt will oder muß.

J. T. Clerc

**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.

Die Hauptattraktivität dieses Buches liegt in der programmierten Präsentation des Lehrstoffes. Das dem Aufbau zu Grunde gelegte Programm ist allerdings recht einfach und weist keine ausgedehnten Programmschleifen auf, in denen vom Adressaten nicht verarbeitete Teile des Lehrstoffes nochmals präsentiert werden. Der Rezensent, ob wohl sonst den Methoden des programmierten Unterrichts gegenüber sehr positiv eingestellt, kann sich des Eindrucks nicht erwehren, daß sich mit demselben Stoff, in konventioneller Weise auf wesentlich engerem Raum dargeboten der gleiche Lernerfolg mit geringerem Aufwand erreichen ließe. Der gebotene Stoff vermittelt minimale Grundkenntnisse zur Theorie der Infrarotspektroskopie. Auch zur Interpretation der Spektren werden nur die allernotwendigsten Grundkenntnisse vermittelt. Die technisch orientierten Ka-

pitel über Instrumentierung, Probenvorbereitung und Fehler-suche hingegen erscheinen ausgewogen und dürften für den Anfänger recht brauchbar sein. Schade ist, daß sich einige böse Fehler eingeschlichen haben, wie z. B. auf Seite 83, wo das gesamte Gebiet von 4000  $\text{cm}^{-1}$  bis 650  $\text{cm}^{-1}$  als «Fingerprint»-Gebiet definiert wird, oder auf Seite 144, wo % Absorption und % Transmission durcheinandergemischt werden. – Das Buch darf trotz einiger Bedenken als brauchbare elementare Einführung in die Infrarotspektroskopie empfohlen werden, in der allerdings die Vorteile des programmierten Unterrichts nur ungenügend genutzt werden.

J. T. Clerc

**The Early Transition Metals.** Von *D. L. Kepert*. X + 499 Seiten. Academic Press, London/New York 1972. Gebunden £ 8.00.

Die große Bedeutung, die das Studium der Übergangsmetalle in den vergangenen Jahrzehnten erlangt hat, manifestiert sich auch in einer relativ großen Zahl von Spezialwerken über diese Elementengruppe. Der Nachteil vieler dieser an sich wertvollen Monographien liegt in ihrer zu großen Spezialisierung, die jeden Leser mit etwas breiteren Interessen den Überblick vermissen lassen. Häufig reflektieren sie zu sehr die speziellen Forschungsinteressen des Autors, in dem sie sich auf bestimmte eng umrissene methodische oder stoffliche Aspekte beschränken. Das vorliegende Werk bildet in dieser Hinsicht eine erfreuliche Ausnahme. Es war ein Hauptanliegen des Autors, stets durch Quervergleiche entweder chemisch verwandtes Verhalten bei nahestehenden Elementen oder aber die charakteristischen und oft ganz sprunghaften Unterschiede hervorzuheben. Was die im Titel genannten Elemente u. a. auszeichnet, ist a) ihr Koordinationsvermögen, b) eine relativ starke Metall–Metall-Bindung und c) die Tendenz zur Kondensation zu polynuklearen Komplexen bei Hydroxoverbindungen. Diese drei Charakteristika werden in einem einführenden Kapitel diskutiert und danach die Elemente nebengruppenweise gesondert behandelt. Der Text bietet die strukturellen Aspekte sowohl des Festkörpers als auch des isolierten Moleküls oder Ions, die Chemie in Lösung, die Beschreibung der wichtigsten Reaktionen und präparative Angaben in angenehmer Mischung. Nicht weniger als 2445 Literaturzitate belegen das präsentierte Datenmaterial.

S. Fallab

**Introduction aux Mécanismes des Réactions inorganiques en solution.** Par *D. Benson*. Traduit de l'anglais par *Y. L. Pascal*. 188 pages. Editions Masson, Paris 1972. Broché 78 F.

L'étude du mécanisme des réactions en chimie minérale est considérablement facilitée par l'emploi d'isotopes traceurs stables ou radioactifs. Aussi ce domaine de la chimie s'est-il rapidement développé au cours de ces dernières années. – Cet ouvrage sera donc apprécié de tous ceux qui désirent explorer ce domaine, d'autant plus qu'il existe peu de traités qui l'abordent de façon claire et succincte et sans développements trop considérables. Bien qu'il s'agisse d'une introduction, on ne peut consulter cet ouvrage sans base suffisante en chimie physique et plus particulièrement en cinétique. – Ce traité comprend tout d'abord une introduction où les lois de la cinétique ainsi que les réactions de complexation et de solvatation sont brièvement rappelées. Dans un second chapitre intitulé: «Réactions de substitution des complexes métalliques» sont successivement présentés les complexes octaédriques, puis les complexes plans carrés et pour terminer les complexes tétraédriques. – Les réactions d'oxydo-réduction des ions métalliques sont traitées dans le 3<sup>e</sup> chapitre et il est question des réactions des sphères interne et externe, des

réactions un équivalent – un équivalent et des réactions deux équivalents – un équivalent. – Enfin, les chapitres 4, 5, 6 ont pour objet respectivement les réactions des anions oxygénées, les réactions radicalaires et les réactions protolytiques. – Chaque chapitre est complété par une bibliographie qui, malheureusement, ne s'étend pas au-delà de 1966–67 car le livre original a paru en 1968. Ce n'est pas d'une très grande importance car en fait ce livre a pour seul objet de donner les bases de ces mécanismes. Elles sont fort bien présentées, classées et s'en tiennent aux phénomènes fondamentaux. Elles permettront à chacun de s'initier sans peine à cet important domaine de la chimie minérale.

Denys Monnier

**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*. XIII + 176 Seiten. Verlag Hirzel, Stuttgart 1972. Gebunden DM 36.–.

Von dem 1965 in englischer Sprache herausgegebenen Werk liegt nun auch der zweite Teil in der von W. Vogell, Konstanz, besorgten deutschen Übersetzung vor. Während der erste Teil, der bereits 1968 deutsch erschienen ist, vom Atombau ausgehend rein deskriptiv die molekulare Struktur der Naturstoffe und daraus die Zellorganisation erklärt, behandelt der vorliegende zweite Teil mehr die dynamischen Aspekte der Biophysik. Mit Hilfe der klar, gründlich, jedoch kurz erläuterten Begriffe und Axiome der klassischen Thermodynamik werden vorerst die chemischen und physikalischen sowie die Membrangleichgewichte beschrieben. Am Beispiel der Diffusion werden dann Nicht-Gleichgewichtsvorgänge besprochen, welche zu den Transportphänomenen in biologischen Systemen überführen. Den Abschluß des Buches bilden zwei Kapitel über Reaktionskinetik von einfachen und enzymatischen Reaktionen. Jedem Kapitel ist eine Liste von Monographien und Lehrbüchern beigelegt, welche durch den Übersetzer mit neueren Werken ergänzt worden ist. Das Buch zeichnet sich durch einen klaren, didaktisch geschickten Aufbau aus und behandelt in elementarer Weise die biologischen Phänomene aus der Sicht des Physikochemikers. In konsequenter Art wird stets auf die Grundbegriffe der klassischen Thermodynamik zurückgegriffen. Der flüssige Stil und die genaue Ausdrucksweise zusammen mit der Tatsache, daß Mittelschulmathematik zum Verständnis der Formeln genügt, machen das Buch zu einer empfehlenswerten Einführung in die physikalischen Grundlagen biochemischer Vorgänge für Biologen, Lehrer und Mediziner. A. Boschetti

**Ion Exchangers. Properties and Applications.** Von *K. Dorfner*. VIII + 317 Seiten. Ann Arbor Science Publishers Inc., Ann Arbor 1972. Gebunden £ 7.85.

Die deutsche Ausgabe der Monographie über Ionenaustauscher von K. Dorfner liegt bereits in dritter Auflage vor. Sie ist jetzt auch in englischer Sprache erhältlich. Da die deutsche Ausgabe bereits in *Chimia* 24 (1971) 464 besprochen wurde, erübrigt es sich, hier auf den (unveränderten) Inhalt der englischen Ausgabe einzugehen. H. Zollinger

**Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie.** 8. Auflage. System-Nr. 61: Silber, Teil C: Legierungen. XXIV + 501 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1972. Gebunden DM 676.–.

Der vorliegende Teil behandelt die Legierungen des Silbers mit allen Metallen außer Au, Pt-Metallen, Re und Transuranen. Zweckmäßig sind auch die entsprechenden Mehrstofflegierungen enthalten. Damit überstreicht dieser Band eine Verbindungsklasse, in der wir zahlreiche wichtige Werkstoffe finden. Es ist deshalb vom Leser aus sehr zu begrüßen, daß die systematische Übersicht über die

verschiedenen Systeme, angefangen vom System Ag–Li bis zu Ag–Cu, durch eine anwendungsorientierte Zusammenfassung unter dem Titel «Technisch wichtige Legierungen» ergänzt wird. – Das gebotene Material stammt vorwiegend aus den letzten drei Jahrzehnten und schließt die neueren Arbeiten bis und mit 1970 ein. Die Einteilung ist klar und übersichtlich: Die einzelnen Systeme werden mit einem Abschnitt über Diffusion eingeleitet. Anschließend folgt eine Übersicht anhand des Zustandsdiagramms und die Aufzählung der Herstellungsverfahren für die einzelnen Phasen. Schließlich werden die physikalischen und chemischen Eigenschaften der verschiedenen Legierungen beschrieben.  
P. Schindler

**Elektronenspin-Resonanz.** Von F. Schneider und M. Plato. Thiemig-Taschenbücher, Band 40. VIII + 220 Seiten. Verlag Thiemig, München 1972. Broschiert DM 19,80.

Das vorliegende Büchlein gibt eine hervorragende Einführung in die Praxis der Elektronenspin-Resonanz-Spektroskopie. Einer einfach gehaltenen Beschreibung der theoretischen Grundlagen folgen zwei sehr ausführliche Kapitel über ESR-Spektrometer und über die Aufnahmetechnik. Anschließend werden in den beiden letzten Kapiteln die Analyse von ESR-Spektren und die Radikalerzeugungsmethoden behandelt. Der Schwerpunkt des Buches liegt ganz eindeutig bei der Beschreibung der Geräte und der Arbeitstechnik. Dementsprechend ist es als erste Einführung in die Methodik kaum geeignet. Vielmehr wird es in der Praxis sehr gute Dienste leisten, da die Meßtechnik der ESR-Spektroskopie sonst nirgends derart ausführlich beschrieben ist.  
E. Pretsch

**Kurzes Lehrbuch der Biochemie für Mediziner und Naturwissenschaftler.** Von P. Karlson. 8., völlig neubearbeitete Auflage. XII + 405 Seiten. Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1972. Kartiert DM 29,80.

Jede neue Auflage dieses sehr erfolgreichen Lehrbuches wird wegen des exponentiellen Wachstums der Biochemie immer weniger «kurz» zu erscheinen haben. (Nach einer Schätzung des *European Journal of Biochemistry* haben die zwölf führenden biochemischen Zeitschriften 1970 nicht weniger als 200 Seiten täglich publiziert!) – Karlson gelingt es immer wieder, eine gewaltige Menge an klar geschriebenem Stoff in jeder Auflage zu kondensieren, so daß zu erwarten ist, daß die vorliegende Auflage auch wieder den gleichen Erfolg haben wird wie die frühere 7. Auflage.  
G. Semenza

## 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. 22, 84. Jahrgang, Zweites November-Heft 1972: Zur technischen Anwendung der Halbleitereigenschaften von Farbstoffen, H. Meier, W. Albrecht und U. Tschirwitz. – Biochemie der Pteridine, H. Rembold und W. L. Gyure.

Nr. 23, 84. Jahrgang, Erstes Dezember-Heft 1972: Untersuchungen zur Wirkungsweise der Hormone (Nobel-Vortrag) E. W. Sutherland. – Spektroskopische Untersuchung von Molekülstrukturen (Nobel-Vortrag) G. Herzberg.

Nr. 24, 84. Jahrgang, Zweites Dezember-Heft 1972: Thermo-reversible Photo-Isomerisierungen, G. Quinkert. – Basisches Verhalten von Epoxiden in Gegenwart von Halogenid-Ionen, J. Buddrus.

**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. 23, 44. Jahrgang, Dezember 1972: Modellversuche und Modellrechnungen zur Sorption von Dialkyl-dithiophosphat an Bleiglanz, E. Baumgarten. – Meßmethode für radiale Dispersionskoeffizienten in Festbetten mit ringförmiger Quelle, J. Starnick, M. Mendes und R. Kerber. – Zur Reaktionskinetik des keramischen Brennvorganges. Teil 2: Nicht-isotherme Brennbehandlung, K. J. Hüttinger und U. Funk. – Einfluss der Wärmestrahlung und des Druckes auf den Wärmetransport in nicht durchströmten Schüttungen, P. Zehner und E. U. Schlünder. – Zur Erfassung von scheinbaren Wärmeleitfähigkeiten quer zur Strömungsrichtung in gasdurchströmten Schüttungen, G. Müller und H. P. Horting. – Untersuchungen der Mehrkomponenten-Diffusion im Gemisch Wasserstoff, Äthylen und Athan mit einem stationären Meßverfahren, D. Hesse und P. Hugo

Nr. 24, 44. Jahrgang, Dezember 1972: Medizinische und verfahrenstechnische Aspekte beim Bau und Betrieb künstlicher Nieren, K. Dieter, H. E. Franz und P. Piazzolo. – Einfluß des Turbulenzgrades auf den Wärme- und Stoffübergang in Schlitzdüsentrocknern, G. A. Dosdogru. – Wandreibung bei Schmutzrauhigkeit, G. Schropp. – Die Auflösung von Korngemengen in bewegten Lösungsmitteln, D. Marsal. – Druckverlust und mittlere Partikelgeschwindigkeit bei stationärer Gas/Feststoff-Strömung im senkrechten Rohr, P. Krötzsch. – Bildung von Gasblasen an Düsen bei konstantem Volumendurchsatz, K. Ruff. – Wirtschaftliche Gesichtspunkte zum Steam-Cracking-Verfahren, H. P. Langebach.

**Chemiker-Zeitung.** Chemie, Technische Chemie, Chemiewirtschaft. Redaktion: PD Dr. Klaus Maas, Dr. Heinz Möllinger, Prof. Dr.-Ing. Hermann Vollbrecht, Dipl.-Ing. Erik Zimmer. Verleger und Herausgeber: Dr. A. Hühig, D-6900 Heidelberg.

Nr. 12, 96. Jahrgang, Dezember 1972: Synthesen cyclischer Verbindungen mit Hilfe von Phosphinalkylenen, H. J. Bestmann und R. Zimmermann. – Chemie der substituierten Phosphate, H. W. Roesky. – Spektroskopische Daten von Phosphor-Fluor- und Phosphor-Fluor-Chalkogen-Verbindungen, H.-G. Horn. – Nomenklatur der anorganischen Phosphorverbindungen, E. Fluck. – Verwendung von Phosphaten als Zusatzstoffe zu Lebensmitteln, K. Lang. – Phosphat-substitute und phosphatfreie Waschmittel im Lichte der Patentliteratur, Dr. G. Zeit.

**CZ – Chemie – Technik.** Verfahrenstechnik, Chemische Apparatur, Betriebs- und Laborpraxis. Chefredakteur: PD Dr. rer. nat. Klaus Maas. Verlag und Herausgeber: Dr. A. Hühig, D-6900 Heidelberg.

Nr. 12, 1. Jahrgang, Dezember 1972: Chemie-Dokumentation in Deutschland, H. Grünwald. – Das Gmelin-Handbuch – Informationsmedium der Anorganischen Chemie, Margot Becke und K.-Ch. Buschbeck. – Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie – gestern, heute, morgen, O. Weißbach. – Eine neue Dokumentation der technisch-wissenschaftlichen Literatur als Hilfe für die Chemische Technik, G. Loose. – Battelle-Vertragsforschung in Frankfurt, A. Schwarz. – Ausbildung in instrumenteller Analytik – ein Dienst für den Kunden, S. Bessel.

# Der Einfluß des Menschen auf die geochemischen Kreisläufe in der Atmosphäre\*

Von DIETER M. IMBODEN und WERNER STUMM

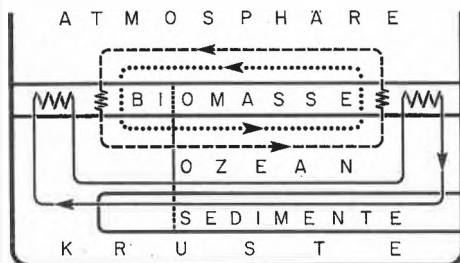
Eidgenössische Technische Hochschule (EAWAG), Zürich

## Abstract

Modern technology has introduced a great number of new substances in the natural geochemical cycles and additionally changed the course of existing cycles. The present link between the various systems of the geosphere (land, sea, atmosphere) requires a comprehensive understanding of these interactions. This report attempts to evaluate the natural and material fluxes and the ones introduced by man. The problem concerning in particular the importance of the atmosphere as a medium of transportation and the relationship existing between an atmospheric load by industrial production wastes and the corresponding water contamination is being examined.

## A. Geochemische und biochemische Kreisläufe

Die chemischen Elemente werden durch verschiedene Mechanismen transportiert, die man in zwei Hauptgruppen unterteilen kann: Unter den *geophysikalischen Prozessen* verstehen wir den Transport des Wassers und der darin enthaltenen Stoffe (Meer – Atmosphäre – Land – Meer), Erosion, Sedimentation und geologische Metamorphose, schließlich auch den Transport durch den Wind. Die *biologischen Prozesse* umschließen alle jene Phänomene, die durch den allgemeinen Stoffwechsel von Organismen bestimmt werden. Offensichtlich sind diese vor allem wichtig für jene Elemente, welche in biogenen Verbindungen auftreten. Allgemein ergeben sich durch das Wechselspiel von geophysikalischen und biologischen Vorgängen drei verschiedene Kreisläufe (Abb. 1):



- W-W- BIOMASSE GESCHWINDIGKEITSBESTIMMEND
- - - - - HYDROLOGISCH-BIOLOGISCHER KREISLAUF (C, N, S)
- — — — — MINERALIEN-KREISLAUF, BIOMASSE FÜR EINIGE GESCHWINDIGKEITSBESTIMMEND WIE P, Fe, Mn, Co
- ..... MEERSALZE, NICHT BESTIMMT DURCH BIOMASSE (Cl, Na)

Abb. 1. Die geochemischen und biochemischen Kreisläufe

1. *Der hydrologische-biologische Kreislauf* verläuft parallel zu demjenigen des Wassers, also vom Meer via Atmosphäre aufs Land und von dort in den Flüssen zurück ins Meer. Ihm folgen neben H und O vor allem C, N und S. All diese Elemente sind wichtig für Lebensprozesse. C, N und S treten in der Biomasse reduziert auf [etwa in Form von  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ ,  $\text{NH}_4^+$  oder  $\text{S}^{2-}$ ]. Die Biomasse ist somit geschwindigkeitsbestimmend für die Umwandlung dieser Verbindungen in jene gasförmige Form ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}$ ), welche für den Transport durch die Atmosphäre aufs Land Voraussetzung ist, obschon nur ungefähr der  $10^{-6}$ te Teil der Gesamtmenge C, N und S in der Biomasse gebunden ist.

2. *Der Mineralienkreislauf* ist wesentlich langsamer als der hydrologische Kreislauf. Er verläuft, bei den Erosionsprozessen beginnend, via die Flüsse ins Meer und in die Sedimente. Der Rücktransport aufs Land geht nur in geologischen Zeiträumen vor sich, entweder durch eine erneute Erosion der Sedimente infolge von Verschiebungen zwischen Wasser- und Landgebieten oder durch geologische Metamorphose, wobei die Sedimentgesteine in Eruptivgesteine umgewandelt werden. Einige der Elemente, welche diesem Zyklus folgen, spielen in der Biomasse als Spurenstoffe eine wichtige Rolle, so z. B. P, Fe und Mn. Sie durchlaufen innerhalb der Biosphäre des Landes bzw. des Wassers oft viele kleine Zyklen, werden dort also verhältnismäßig lange zurückgehalten, bevor sie in den Sedimenten den organischen Prozessen für sehr große Zeiträume entzogen werden. Insofern kommt der Biologie für die Kreisläufe dieser Elemente geschwindigkeitsbestimmende Bedeutung zu. Allerdings bringt der Einfluß des Menschen (erhöhte Erosion, Abbau von Rohstoffen) die Gefahr einer Beschleunigung der Zyklen und damit einer Störung des biologischen Nährstoffgleichgewichtes mit sich.

3. *Der Kreislauf der Meersalze* verläuft ebenfalls parallel zum hydrologischen Kreislauf. Die im Gischt hoher Wellen oder in der Brandung entstehenden Wassertröpf-

\* Revidierte Fassung eines Vortrages der Autoren am «Working Symposium on Sea-Air Chemistry (WORKSSAC)» in Fort Lauderdale (Florida), Februar 1972.

chen sind oft so klein, daß sie vom Wind in große Höhen getragen werden. Die darin enthaltenen Meersalze können in der Atmosphäre über große Distanzen transportiert werden; sie fallen im Regen oder in trockener Form auf die Kontinente und gelangen von dort in den Flüssen zurück ins Meer. Die wichtigste Rolle spielen dabei Na und Cl. Im Prinzip haben aber alle Komponenten des Meersalzes Anteil an diesem Kreislauf, obschon quantitativ für gewisse Elemente der hydrologisch-biologische bzw. der Mineralienkreislauf wichtiger sein kann. Der Meersalzzyklus ist weitgehend unabhängig von biologischen Vorgängen. Dies heißt aber nicht, daß er umgekehrt nicht selber biologische Vorgänge beeinflussen kann. Wir wollen in dieser Arbeit diese Zusammenhänge, speziell denjenigen zwischen der Aktivität des Menschen und dem Meersalzzyklus, zu beschreiben versuchen.

**B. Die Erosion und das Alter der Ozeane**

Die Entdeckung der Rezirkulation der Meersalze vom Meer auf die Kontinente und die Abschätzung der jährlich transportierten Mengen hängen eng zusammen mit dem Versuch verschiedener Geologen und Geophysiker, aus der Meerwasserzusammensetzung das Alter der Ozeane zu bestimmen. Wie Tabelle 1 zeigt, sind die durch die Atmosphäre gehenden Materienflüsse tatsächlich von nicht zu vernachlässigender Größenordnung.

Tabelle 1. Globale Materieflüsse

Die Bedeutung des Materietransportes in der Atmosphäre wird deutlich durch einen Vergleich mit der jährlich durch die Flüsse ins Meer transportierten Menge an gelösten Substanzen

	Megatonnen pro Jahr	Referenz
Gelöste Stoffe in den Flüssen ins Meer	3900	28
Meersalze auf die Kontinente via Atmosphäre	320*	2
Staub aus Verwitterungsprozessen in die Atmosphäre	100 bis 500	2
Partikel aus industriellen Prozessen in die Atmosphäre	40	28
SO <sub>2</sub> -Verschmutzung der Atmosphäre	100	28
Erdölprodukte in die Atmosphäre	100	28
Organische Stoffe vom Meer auf die Kontinente via Atmosphäre	30 bis 50	28
Ölverschmutzung der Ozeane	2 bis 5	28
Pb in die Atmosphäre	0,3	28

\* Entspricht einem jährlichen Transport von 100 t Na vom Meer auf die Kontinente (LIVINGSTON<sup>2</sup>)

ERIKSSON<sup>1</sup> hat in den Jahren 1959/60 in einer grundlegenden Arbeit über den natürlichen Zyklus von Cl und S drei Methoden aufgezählt, welche Information über den Transport von Salzen vom Meer aufs Land liefern können, nämlich:

1. Analyse von Niederschlägen
2. Vertikale Sondierungen und Messung von Luftströmungen; daraus mit den Gleichungen der Aerodynamik den totalen Fallout berechnen
3. Globale Massenbilanz

Die ersten beiden Methoden setzen die Existenz von Meßdaten voraus, welche bis heute nur unvollständig vorliegen. Andererseits ist es nur in beschränktem Maße möglich, mit globalen Massenbilanzen, welche für geologische Zeiträume gültig sind, den erst in jüngster Zeit eine Rolle spielenden Einfluß des Menschen zu erfassen. Die frühesten Arbeiten versuchen, den Standpunkt der globalen Betrachtung einzunehmen, wozu namentlich die Ermittlung der Erosionsgeschwindigkeit gehört. Wie wir sehen werden, können solche Überlegungen zusammen mit zielgerichteten Meßkampagnen eine Vorstellung über die durch unsere moderne Technologie in Gang gesetzten Umweltveränderungen liefern.

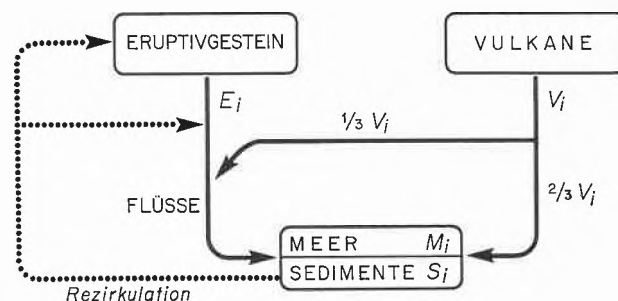
Ein einfaches Erosionsmodell geht auf CLARKE, GOLDSCHMIDT, CONWAY und RUBEY zurück. Darin wird in folgender Form eine einfache Beziehung zwischen der total erodierten, der sedimentierten und der im Meer gelösten Materie hergestellt.

$$\text{Verwitterte Gesteine} \rightarrow \text{Sedimente} + \text{Meer}$$

Die Berechnung der seit dem Bestehen der Ozeane erodierten Gesteinsmenge  $E_0$  beruht auf einer Bilanzbetrachtung für Na (Abb.2). Der mittlere Na-Gehalt von Eruptivgestein sei  $\eta$ , derjenige der Sedimente  $\sigma$  und die Na-Konzentration im Meer sei  $\mu$ . Da Vulkane praktisch kein Na liefern, ergibt sich die Gleichung

$$\eta E_0 = \sigma S_0 + \mu M_0.$$

$S_0$ : totale Sedimentmenge  
 $M_0$ : totale Meerwassermenge



$$E_i + V_i = M_i + S_i \text{ (für Element } i \text{)}$$

Abb.2. Erosionsmodell von CLARKE und GOLDSCHMIDT. Das einfachste Bilanzmodell nimmt an, daß sich die erodierte Menge eines chemischen Elementes vollständig in den Sedimenten bzw. gelöst im Meer wiederfindet. Aufgrund heute gemessener Erosionsgeschwindigkeiten ergäbe sich ein Ozeanalter von nur rund 200 Millionen Jahren. Spätere Autoren haben dieses «Einbahnmodell» durch Annahme einer Rezirkulation von Sedimentgesteinen ergänzt; damit wird das berechnete Alter der Ozeane größer

Tabelle 2. Die geochemische Massenbalance zwischen Lithosphäre, Hydrosphäre und Atmosphäre (nach LI<sup>5</sup>)

Berechnungsgrundlage bilden Ladungsbilanz, Massenbilanz der stabilen Isotope O<sup>18</sup>, C<sup>13</sup> und S<sup>34</sup> und die durchschnittliche Zusammensetzung der Eruptivgesteine. Die Koeffizienten der oberen chemischen Gleichungen sind in Mol angegeben

42 KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>				595 SiO <sub>2</sub>	34 Na <sup>+</sup>		
94 NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>				47 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4 Mg <sup>2+</sup>	1,75 O <sub>2</sub>	
82 CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	+ 56 HCl	+		5,5 FeS <sub>2</sub>	+ 38 Cl <sup>-</sup>	+ 7 N <sub>2</sub>	+ 44 CH <sub>2</sub> O
78 CaSiO <sub>3</sub>	219 CO <sub>2</sub>	4300 H <sub>2</sub> O	→	7 CaSO <sub>4</sub>	2 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		
129 MgSiO <sub>3</sub>	20 H <sub>2</sub> S	7 N <sub>2</sub>		153 CaCO <sub>3</sub>	4300 H <sub>2</sub> O		
81 FeSiO <sub>3</sub>	160 H <sub>2</sub> O			22 MgCO <sub>3</sub>			
18 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16 H <sub>2</sub>			18 NaCl			
59 SiO <sub>2</sub>							
Eruptivgesteine 100 kg	reaktiv 15,3 kg	nicht reaktiv 77,7 kg	→	Sedimente 111,6 kg	Hydrosphäre 79,9 kg	Atmosphäre 0,3 kg	Organischer Kohlenstoff 1,3 kg
	magmatische flüchtige Stoffe						
Für die ganze Geosphäre n Geogramm (10 <sup>20</sup> g)	21 500	3300	16 700	24 000	17 000	70	300

Die im Meer gelösten Stoffmengen sind im Vergleich zur totalen Erosionsmenge klein, so daß  $E_0 \sim S_0$  gesetzt werden darf. Somit ergibt sich eine Gleichung für  $E_0$ :

$$E_0 = \frac{\mu}{\eta - \sigma} M_0.$$

Nach CLARKE und GOLDSCHMIDT ist  $\eta = 0,028$ ,  $\sigma = 0,010$ . Die Na-Konzentration im Meerwasser (kg Na pro kg H<sub>2</sub>O) ist rund 11<sup>0/100</sup> ( $\mu = 0,011$ ), die totale Wassermenge  $M_0 = 1,4 \times 10^{18}$  t. Also ist  $E_0 = 8,5 \times 10^{17}$  t, was einer Erosion von 167 kg Eruptivgestein pro cm<sup>2</sup> Erdoberfläche (Meer + Kontinente) bzw. einer totalen Na-Erosion von  $2,4 \times 10^{16}$  t entspricht. Aus der heute ungefähr bekannten von den Flüssen jährlich dem Meer zugeführten Na-Menge von rund  $200 \times 10^6$  t<sup>2</sup> ergibt sich ein Alter des Meeres von nur etwa 10<sup>8</sup> Jahren, falls eine zeitlich konstante Erosionsrate angenommen wird.

RUBEY<sup>3</sup> stellte fest, daß die totale Menge gewisser Elemente, so vor allem Cl und S, aber auch B, CO<sub>2</sub>, Br und Wasser, nicht aus der Erosion von Eruptivgestein erklärt werden können. RUBEY führt für sie den Begriff «excess volatiles» ein, um damit auszudrücken, daß sie größtenteils vulkanischen Ursprungs sein müssen.

Basierend auf der gleichen Bilanzbetrachtung haben HORN und ADAMS<sup>4</sup> mit Hilfe einer elektronischen Rechenmaschine die Erosion, Sedimentation und Lösung im Meer sämtlicher Elemente in konsistenter Art berechnet. Sie erhalten eine totale Erosion von  $2 \times 10^{18}$  t Eruptivgestein, also rund den doppelten Wert von ERIKSSON. Nicht im Gleichgewicht, also «excess volatiles», sind neben den schon von RUBEY angegebenen Elementen Mangan, Arsen, Selen, Jod, Blei und Molybdän.

Kürzlich hat LI<sup>5</sup> eine neue geochemische Massenbilanz zwischen Lithosphäre, Hydrosphäre und Atmosphäre aufgestellt. Neben der durchschnittlichen Zusammensetzung der Eruptiv- und Sedimentgesteine benützt er zudem die Ladungsbilanz und die Bilanz der stabilen

Isotope O<sup>18</sup>, C<sup>13</sup> und S<sup>34</sup>. Sein Resultat ist in Tabelle 2 dargestellt. Nach LI werden 100 kg Eruptivgestein zu 111,6 kg Sedimentgestein erodiert.

Die totale Menge erodierten Gesteins beträgt  $2,15 \times 10^{18}$  t in guter Übereinstimmung mit ADAMS und HORN.

Das zu kleine Na-Alter der Ozeane gab Anstoß zu verschiedenen neuen Bilanzkonzeptionen. Offenbar sind im einfachen Schema von CLARKE zwei recht bedeutende Effekte vernachlässigt worden, nämlich:

1. die «schnelle» Rezirkulation von Meersalzen vom Meer via Atmosphäre auf die Kontinente
2. die «langsame» Rezirkulation von Sedimentgesteinen (oder des entsprechenden metamorphen Gesteins) auf die Kontinente durch Veränderung der Topographie der Erdoberfläche

ERIKSSON hat versucht, das Na-Alter des Meeres mit der «schnellen» Rezirkulation der Meersalze allein zu korrigieren. Er vergleicht dabei zwei verschiedene Hypothesen. In Alternative 1, welche auf CONWAY<sup>6</sup> zurückgeht, setzt er voraus, daß alles Chlor in den Flüssen zyklischen Ursprungs ist. Die Rezirkulationsraten der übrigen Meersalzkomponenten ergeben sich aus der Annahme, daß die relative Zusammensetzung der Salze in der Atmosphäre gleich ist wie diejenige im Meer. Dies ist aber offenbar, wie z. B. ROSSBY und ECNER<sup>7</sup> festgestellt haben, nur bedingt richtig. Das Cl/Na-Verhältnis in Niederschlägen ist im allgemeinen kleiner als dasjenige im Meerwasser (= 1,8). Die Vermutung liegt nahe, daß ein Teil des Chlors in der Atmosphäre in die Gasphase transferiert und so dem Salzpartikel verlorengeht. Zudem könnte schon an der Meeresoberfläche beim Entstehen der Salzpartikel eine chemische Fraktionierung auftreten.

ERIKSSON hat wegen des möglichen Cl-Verlustes eine Alternative 2 berechnet, welche auf dem Na-Gehalt basiert. Er nimmt an, daß 80% des Na in den Flüssen zyklischen Ursprungs sei. Daraus berechnet er wiederum

Tabelle 3. Jährlich transportierte Mengen von Na, Cl und Ca Aus globalen Massenbilanzrechnungen. E1 = ERIKSSON<sup>1</sup>, Alternative 1 (alles Cl in den Flüssen kommt via Atmosphäre aus dem Meer); E2 = ERIKSSON<sup>1</sup>, Alternative 2 (80% des Na in den Flüssen stammen aus dem Meer); L = LIVINGSTON<sup>2</sup>

[t/Jahr 10 <sup>6</sup> ]	Na			Cl			Ca		
	E1	E2	L	E1	E2	L	E1	E2	L
Via Flüsse ins Meer	99	99	205	101	101		349	349	488
Von Vulkanen auf Kontinenten*	-	-	-	3	3		-	-	
Erosion	44	20	101	0,16	~0		347	346	
Rezirkuliert aus Meer	42	66	98	75	73	keine Zahlen	2	3	keine Zahlen
Input des Menschen in die Gewässer	13	13	6	23	23				

\*  $\frac{1}{3}$  des jährlichen Inputs der Vulkane in die Atmosphäre

die anderen Rezirkulationsraten mit Hilfe der relativen Meersalzkonzentrationen. Die beiden Varianten sind einander in Tabelle 3 gegenübergestellt.

Die Wahl von 80% Na als Rezirkulationsrate beruht bei ERIKSSON auf einem angenommenen Alter der Ozeane von 10<sup>9</sup> Jahren. Er schätzt die jährliche Menge des von den Flüssen transportierten Na auf rund 100 × 10<sup>6</sup> t, so daß zusammen mit der schon berechneten total erodierten Na-Menge von rund 2 × 10<sup>16</sup> t 20% des Na in den Flüssen aus Erosion stammen muß. Nach neueren Rechnungen von LIVINGSTON<sup>2</sup> beträgt die jährlich in den Flüssen transportierte Na-Menge allerdings 200 × 10<sup>6</sup> t, so daß in ERIKSSONS 2. Alternative der rezirkulierte Anteil auf 90% heraufgesetzt werden müßte, will man das gleiche Ozeanalter beibehalten.

LIVINGSTON<sup>2</sup> hat die Massenbilanzrechnung kritisch überarbeitet. Er stützt sich auf bessere Daten über Flußwasserkonzentrationen und auf Messungen von Meersalzen in Niederschlägen. Anders als ERIKSSON und dessen Vorgänger, welche die «langsame» Rezirkulation vernachlässigten, versucht LIVINGSTON die «schnelle» und «langsame» Rezirkulation aus Messungen und geologischen Überlegungen abzuschätzen und daraus das Alter der Ozeane zu erhalten.

Die vollständige Bilanz-Gleichung lautet also:

$$\text{Eruptivgesteine} + \text{frühere Sedimente} + \text{Juveniles Material (vulkanische Gase)}$$

LIVINGSTON setzt sich zuerst mit der Frage auseinander, als wie typisch die heutigen Na-Flußwasserkonzentrationen für die geologische Vergangenheit gelten dürfen. Er zeigt, daß gewisse Faktoren für die globale Erosionsgeschwindigkeit nicht ins Gewicht fallen können, so z. B. die Veränderung des Flächenverhältnisses zwischen Kontinenten und Meeren, die Variation des CO<sub>2</sub>-Gehaltes der Luft oder der Einfluß der menschlichen

Aktivität. Letzterer könne höchstens von lokaler Bedeutung sein\*.

Nach LIVINGSTON sind die zwei wichtigsten Faktoren, welche die Erosion bestimmen, die geologische Struktur (Sediment- oder Eruptivgestein) des entwässerten Gebietes und die Niederschlagsmenge pro Fläche. Beide Größen haben sich global im Mittel nicht stark verändert, so daß die heutige Erosionsrate wenigstens in der Größenordnung repräsentativ für die geologische Vergangenheit sein dürfte.

Die Rezirkulation des Natriums via Atmosphäre auf die Kontinente berechnet LIVINGSTON mit Hilfe von Regenwasseranalysen von JUNGE und WERBY<sup>9</sup>, wobei der im Regenwasser nicht erfaßte zusätzliche trockene Fallout auf 25% der Na-Menge im Regen geschätzt wird<sup>10</sup>. Zusammen mit der totalen Na-Menge im Meer erhält LIVINGSTON mit dem Clarkeschen Modell ein Alter der Ozeane von nur etwa 200 × 10<sup>6</sup> Jahren. Damit wird offensichtlich, daß die globalen Bilanzrechnungen, wie sie ERIKSSON verwendet, auch dann für das Alter des Meeres irreführend sind, wenn man die «schnelle» Rezirkulation berücksichtigt. Von entscheidender Bedeutung ist somit offenbar die «langsame» Rezirkulation, die BARTH<sup>11</sup> als «sedimentary recycling» bezeichnet. Unter dem Blickwinkel geologischer Zeitdimensionen erscheint Erosion und Sedimentation weniger als ein im Clarkeschen Bild irreversibler Prozeß, sondern als eine Art stationärer Zustand. Sedimente werden über die Meeresoberfläche angehoben und damit erneut der Erosion ausgesetzt durchschnittlich etwa im gleichen Maß, wie sie gebildet werden. LIVINGSTON schätzt die heutigen Sedimente nur auf 15 bis 24% jener Menge, die je sedimentierte. Zusammen mit der geschätzten metamorphen Sedimentsmenge ergibt sich schließlich ein Alter der Ozeane zwischen 1,3 und 2,5 Milliarden Jahren.

Neuere Arbeiten führen zu anderen Zeiten. So berechnet LI in der schon zitierten Arbeit<sup>5</sup> die «mittlere Aufenthaltzeit der Sedimente» (Zeit zwischen Sedimentation und Metamorphose bzw. erneuter Erosion) zu (210 ± 5) × 10<sup>6</sup> Jahren. Auch dürfte LIVINGSTONS korrigiertes Ozeanalter immer noch zu klein sein. Die ältesten gefundenen maritimen Fossilien besitzen ein Alter von rund 3 Milliarden Jahren. Weiter läßt nach LI<sup>12</sup> das Verhältnis zwischen den beiden stabilen Isotopen Sr<sup>86</sup>

$$= \text{Sedimente} + \text{Salze (Ozeane)} + \text{Atmosphäre}$$

und Sr<sup>87</sup> in Evaporiten auf ein Ozeanalter von 3,2 Milliarden Jahren schließen.

Wir haben in Tabelle 3 ERIKSSONS Zahlen für den Ca-Kreislauf beigefügt. Wenn auch (vor allem in Anbetracht der oben erwähnten Kritik an dieser Methode)

\* Diese Behauptung steht im Widerspruch zu einer spätern Arbeit von JUDSON<sup>8</sup>, in welcher die Erhöhung der Erosion durch den Menschen auf einen Faktor 2 bis 3 geschätzt wird.

die absoluten Zahlen wahrscheinlich falsch sind, so zeigen sie doch eindrücklich, daß für die meisten Meersalze (außer vielleicht Na und Cl) und sicher für alle Spurenelemente die globale Bilanzrechnung untauglich ist zur Berechnung der Rezirkulation via Atmosphäre, da sie als die Differenz zweier Zahlen der gleichen Größenordnung erscheint und somit äußerst empfindlich auf alle Ungenauigkeiten in den gemessenen Daten ist. Dies gilt speziell auch dann, wenn wir die Veränderungen der Zyklen durch den Menschen erfassen wollen. Wir werden deshalb in den nächsten Kapiteln die auftretenden Transportmengen direkt aus gemessenen Konzentrationen in der Atmosphäre zu berechnen versuchen.

### C. Die Zusammensetzung des Aerosols und der Einfluß der Meersalzrezirkulation

Nach LIVINGSTON<sup>2</sup> werden jährlich rund  $100 \times 10^6$  t Na vom Meer auf die Kontinente transportiert. Wenn wir einmal annehmen, daß bei der Bildung des Aerosols an der Wasseroberfläche keine wesentliche chemische Fraktionierung auftritt, so entspricht dies einer jährlichen totalen Meersalzmenge von rund  $300 \times 10^6$  t. Die Atmosphäre wird als Transportmedium benützt, so daß sich diese gewaltigen Mengen in einem entsprechenden Aerosolgehalt widerspiegeln müssen. Nun ist freilich das Meer nicht die einzige Quelle atmosphärischer Substanzen; gleichzeitig wird die Atmosphäre auch von den Kontinenten (Winderosion, Vulkane) und – in den letzten Jahren in zunehmendem Maße – vom Menschen mit Aerosolen belastet (Abb. 3).

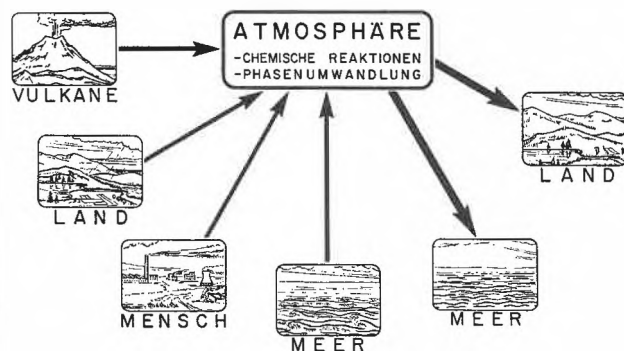


Abb. 3. Ursprung und Ziel von Substanzen in der Atmosphäre. Die Abschätzung der Meersalzrezirkulation aus Messungen des Aerosolgehaltes der Troposphäre ist nur bedingt möglich, da auch andere Prozesse als Quellen solcher Stoffe in Frage kommen. Die vom Menschen in die Atmosphäre gebrachten Stoffkonzentrationen können lokal bedeutend größer sein als diejenigen natürlicher Prozesse

Die Interpretation von Regenwasseranalysen und Luftfiltrationsmessungen ist aus diesem Grunde nicht einfach. Man muß versuchen, die Herkunft der Luft (und damit die Herkunft der gemessenen Substanzen) in die Betrachtung einzubeziehen. Weiter spielt die Größe des Partikels eine Rolle für die Ermittlung dessen Herkunft.

In der Atmosphäre finden chemische und physikalische Prozesse statt. Diese können die relative Zusam-

mensetzung eines Aerosols marinen Ursprungs während dessen Wanderung stark ändern. Große Aufmerksamkeit haben in diesem Zusammenhang Messungen der Verhältnisse Cl/Na, K/Na und Cs/Na im Regen oder der Luft gefunden<sup>13-16</sup>. Oft werden vom Meerwasserverhältnis abweichende Werte als chemische Fraktionierung an der Meeresoberfläche gedeutet. Obschon es physikalisch-chemische Erklärungen für eine solche Fraktionierung gibt, sind die entsprechenden theoretisch möglichen Anreicherungsfaktoren kleiner als 20 bis 30%, die gemessenen hingegen oft bedeutend größer. Die Erklärung dazu ist eher in den atmosphärischen Reaktionen und in einer Überlagerung von Aerosolen verschiedenen Ursprungs zu suchen.

ROSSBY und EGNÉR<sup>7</sup> haben das in Niederschlägen über Schweden gemessene Cl/Na-Konzentrationsverhältnis mit den jeweilig herrschenden atmosphärischen Strömungsverhältnissen zu korrelieren versucht. Dabei stellten sie fest, daß Regen aus Luftmassen, welche direkt vom Meer kommen, einen nahe beim Meerwasser liegenden Cl/Na-Wert besitzen, während «alte Luftmassen», welche einen langen Weg über Land hinter sich haben, praktisch kein Chlor mehr enthalten. Die Autoren erklären diese Cl/Na-Variation mit einem selektiven Vorgang bei der Kondensation des Regenwassers. In frischer Meeresluft werden proportional mehr Na-Verbindungen (in Form von NaCl oder auch anderen Na-Salzen) als Kondensationskerne benützt. Später dienen dazu vor allem Cl-Verbindungen (HCl-Tröpfchen,  $H_4NCl$ ,  $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$ ), was zu einem Anstieg des Cl/Na-Verhältnisses im Regen führt. «Alte» Meerluft enthält nur noch sehr kleine Konzentrationen von Meersalzen. Da hingegen Aerosol kontinentalen Ursprungs Na, aber praktisch kein Cl enthält, sinkt schließlich das Cl/Na-Verhältnis zu sehr kleinen Werten.

Eine andere Erklärung des variablen Cl/Na-Wertes im Regen und im Aerosol der unteren Luftschichten gibt DUCE<sup>17</sup>. Er berechnet den Verlust an Cl in die Gasphase für marine Wassertröpfchen. Dieser Prozeß wird beschleunigt durch gasförmiges  $SO_2$  natürlichen (in Küstenzone) und künstlichen (Verbrennung fossiler Brennstoffe) Ursprungs, welches zu  $SO_3$  oxidiert und als  $H_2SO_4$  das Cl im Wassertröpfchen ersetzt. Eine quantitative Berechnung dieser Prozesse ist schwierig, da die Oxydationsgeschwindigkeit des  $SO_2$  stark von der Konzentration gewisser Katalysatoren (z. B.  $MnSO_4$ ) in der Luft abhängt. Als Konsequenz dieser Theorie müßte eine direkte Beziehung zwischen der Cl/Na-Verkleinerung und einem  $SO_3/Na$ -Anstieg bestehen, wie sie wenigstens tendenziell schon gefunden worden ist<sup>1</sup>. Allerdings ist eine solche Korrelation überlagert von anderen Effekten, so von der selektiven Kondensationskernbildung.

JUNGE<sup>18</sup> unterscheidet zwischen marinem Aerosol und sogenanntem «Background-Aerosol». Jene troposphärische Luftschicht, welche eine relativ homogene Verteilung von Aerosolen marinen Ursprungs enthält, ist über dem Meer etwa 3 km hoch und steigt über den Kon-

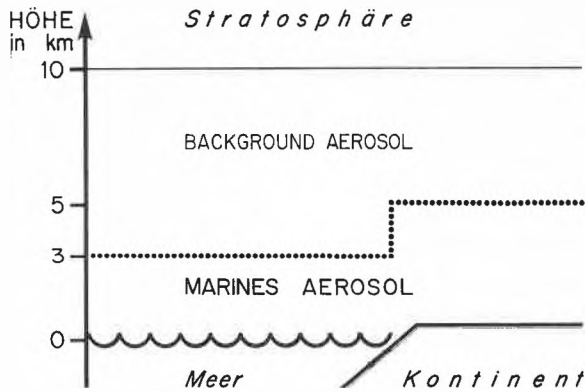


Abb. 4. Marines Aerosol und «Background-Aerosol» nach JUNGE. Die troposphärische Luftschicht, welche eine relativ homogene Verteilung von Aerosolen marinen Ursprungs enthält, ist über dem Meer etwa 3 km hoch und steigt über den Kontinenten infolge größerer Luftturbulenz auf 5 km. Sie wird überlagert von Aerosolen größerer Aufenthaltszeit, welche aus verschiedenen Quellen stammen

continenten infolge größerer Luftturbulenz bis auf 5000 m. Sie wird überlagert von Aerosolen mit größerer Aufenthaltszeit, deren Ursprung das Meer oder die Kontinente sein können (Abb. 4).

Wenn wir für eine grobe Abschätzung annehmen, das marine Aerosol besitze über den Kontinenten eine mittlere Aufenthaltszeit von 9 Tagen (was jährlich 40 totalen Washouts entspricht) und sei homogen in einer Luftschicht von rund 5000 m verteilt, so ergibt sich dort eine mittlere Meersalzkonzentration von einigen  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . GOLDBERG<sup>19</sup> hat den mittleren Staubgehalt (kontinentalen Ursprungs) der Luft mit  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  angegeben, eine Zahl von der gleichen Ordnung wie diejenige für marines Aerosol. Eine Trennung von kontinentalen und marinen Substanzen ist deshalb oft schwierig.

Im Zusammenhang mit der Frage nach dem Einfluß des Menschen auf die atmosphärischen Transporte ist es wichtiger, zu wissen, in welcher Richtung die ungestörten Kreisläufe in der Atmosphäre gehen, ob vom Land zum Meer oder umgekehrt. Die Beantwortung dieser Frage ist nicht für alle chemischen Elemente so einfach wie etwa für Cl und Na einerseits, Ca und Si andererseits. Das Studium der Meersalzrezirkulation gewinnt eine neue Bedeutung bei der Untersuchung von Spurenelementen des Meerwassers wie etwa der Metalle.

In Abb. 5a und 5b sind die Konzentrationen einiger Elemente in maritimem Aerosol oder in maritimem Regen als Funktion der relativen Konzentrationen des Meeres und der Erdkruste aufgetragen. Aus diesen korrelativen Darstellungen geht hervor, daß die Elemente Cl, Na, Mg, Ca, K und Br in ungefähr gleichen Proportionen in der Troposphäre auftreten wie im Meerwasser. Die Elemente Fe, Mn, Cu, Cr, Co, Cs und Sc sind in den Aerosolen oder in maritimem Regen in einer Zusammensetzung vertreten, die derjenigen eines kontinentalen Staubes entspricht.

Die Konzentrationen mehrerer Elemente können weder durch eine Herkunft aus dem Meer noch aus der Erd-

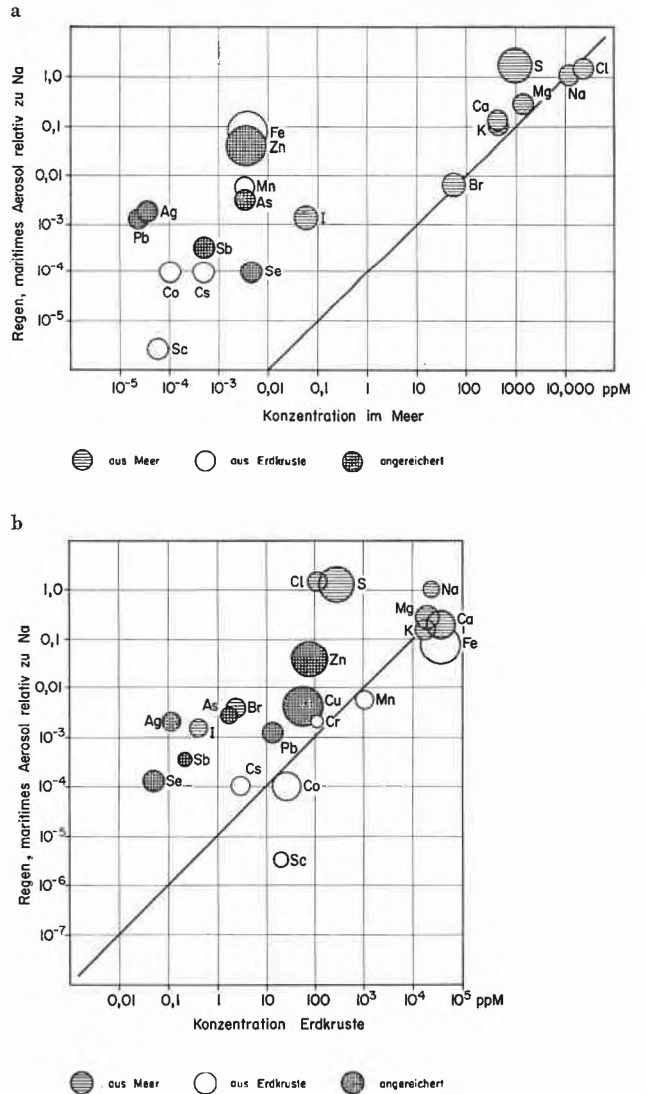


Abb. 5. Die Verunreinigung der maritimen Aerosole. Die Korrelation zwischen den relativen Konzentrationen von Elementen im Regen oder in maritimem Aerosol und jenen des Meeres (Abb. 5a) bzw. der Erdkruste (Abb. 5b) indiziert die ursprüngliche Herkunft der Verbindungen.

⊗ = Elemente aus zivilisatorischer Verunreinigung. Verwendete Daten: atmosphärische Aerosole an der Westküste der USA in 3 km Höhe nach RANCITELLI und PERKINS<sup>20</sup>; Regenwasser, 8 km westlich der Westküste von Quillaynte (Washington)<sup>20</sup>; marine Aerosole nach DUDEY *et al.*<sup>30</sup>; Angaben über Br und I in der marinen Atmosphäre von Hawaii nach DUCE *et al.*<sup>31</sup>. Normierung der Konzentrationen mit Na-Konzentration oder mit  $0,546 \times [\text{Cl}]$

kruste erklärt werden. Lediglich die Anreicherung von Jod und allenfalls von S läßt sich auf eine chemische Fraktionierung an der Meeresoberfläche zurückführen (Umwandlung von  $\text{I}^-$  und  $\text{IO}_3^-$  in molekulares  $\text{I}_2$  oder  $\text{HIO}$  bzw. Verlust von S in der Form von  $\text{H}_2\text{S}$  aus anaeroben Küstengebieten). Die anderen Elemente (Zn, Pb, As, Sb, Ag und Se) sind als Folge der zivilisatorischen Verunreinigung der Troposphäre in stark erhöhter Konzentration vorhanden. Die gleichen Elemente sind auch in der Liste von Verbindungen vertreten, die nach BER-

Tabelle 4. Atmosphärischer Transport einiger Metalle

Ein Vergleich von gemessenen Metallkonzentrationen im Regen mit den aufgrund der geschätzten Meersalzrezirkulation berechneten Werten zeigt eine deutliche Anreicherung mancher Elemente. Es handelt sich um jene Substanzen, die durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe relativ zu ihrem natürlichen Auftreten in besonders großer Menge freigesetzt werden

1	2			4	5	6		8	9
	Natürlicher Input in die Atmosphäre					Im Regen gemessen			
	Aus Meer [10 <sup>6</sup> t/a]	Von den Kontinenten [10 <sup>6</sup> t/a]	Total [10 <sup>6</sup> t/a]	Total relativ zu Na [-]	Relativ zu Na [-]	Anreicherung $\frac{\text{Kolonne 6}}{\text{Kolonne 5}}$	[10 <sup>6</sup> t/a]	Relativ zum totalen natürlichen Input, Kolonne 3	
Na	350	11	361	1	1	—	0,28	$8 \times 10^{-4}$	
Mg	45	7	52	0,14	0,2	1,4	0,28	$5 \times 10^{-3}$	
Ca	13	15	28	0,078	0,15	1,9	1,4	0,05	
K	13	10	23	0,064	0,15	2,3	—	—	
Sr	0,27	0,14	0,41	$1,1 \times 10^{-3}$	—	—	0,07	0,17	
Fe	$3 \times 10^{-4}$	17	17	0,047	0,1	2,2	1,4	0,08	
Pb	$10^{-6}$	$6 \times 10^{-3}$	$6 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-6}$	$10^{-3}$	50	0,004**	0,7	
Cu	$10^{-4}$	0,04	0,04	$1,1 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-3}$	45	0,002	0,05	
Mn	$7 \times 10^{-5}$	0,4	0,4	$1,1 \times 10^{-3}$	$6 \times 10^{-3}$	5,5	0,007	0,02	
Al	$3 \times 10^{-4}$	31	31	0,086	—	—	1,4	0,05	
V	$7 \times 10^{-5}$	0,06	0,06	$1,7 \times 10^{-4}$	—	—	0,012	0,2	
Hg	$10^{-6}$	~0,1*	0,1	$2,8 \times 10^{-4}$	~ $2 \times 10^{-4}$	~0,7	0,0016	$1,6 \times 10^{-3}$	

\* Nach WEISS *et al.*<sup>32</sup> gelangt Hg vor allem durch Entgasung der Erdkruste in die Atmosphäre, doch sind quantitative Angaben umstritten<sup>33</sup>

\*\* Ohne Tetraäthylblei im Treibstoff

TINE und GOLDBERG<sup>20</sup> bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe besonders wirksam mobilisiert werden.

#### D. Der Einfluß des Menschen auf die geochemischen Kreisläufe

Die Entdeckung der Atmosphäre als wichtiges Glied im geochemischen Kreislauf vieler, nicht nur gasförmiger Elemente ist von großer Bedeutung für das Studium der Veränderungen, welche unsere Technologie in der Natur bewirkt. Eines der eindrucklichsten und bekanntesten Beispiele ist der Kreislauf des Schwefels. BERNER<sup>21</sup> hat

kürzlich die verschiedenen globalen Transportmengen abgeschätzt; seine Resultate sind in Abb. 6 zusammengestellt. Danach liegt der Ursprung des von den Flüssen ins Meer gebrachten Sulfates ungefähr je zu einem Drittel in der Erosion, der Rezirkulation aus dem Meer via Atmosphäre und in der Verbrennung fossiler Brennstoffe.

Für viele Substanzen ist eine direkte Trennung der atmosphärischen Konzentrationen hinsichtlich ihres Ursprungs nicht so einfach wie im Falle des Schwefels. GOLDBERG<sup>19</sup> berechnet den totalen Ausfall von Substanzen aus der Atmosphäre auf das Meer und die Kontinente aus den in der Luft gemessenen Konzentrationen, indem er annimmt, daß die Luftschicht bis in eine Höhe um 5000 m jährlich 40 mal «entleert» wird.

Damit schätzt er die jährliche Mobilisierung von Partikeln der Oberfläche der Kontinente in die Atmosphäre auf  $500 \times 10^6$  t. Wenn wir als grobe Näherung annehmen, die Oberfläche der Kontinente bestehe heute etwa zu zwei Dritteln aus Eruptiv- bzw. zu einem Drittel aus Sedimentgestein, so entspricht dies rund  $11 \times 10^6$  t Na kontinentalen Ursprungs. Als Basis für das marine Aerosol benützen wir LIVINGSTONS Berechnung der jährlichen Transportmenge von  $100 \times 10^6$  t Na vom Meer aufs Land, was einer totalen Produktion von etwa  $350 \times 10^6$  t Na an der Meeresoberfläche entspricht. In Tabelle 4 sind die mit dieser Na-Menge berechneten totalen Transportmengen einiger Metalle aufgeführt und Regenwassermessungen gegenübergestellt. Zum Vergleich sind weiter die von BERTINE und GOLDBERG<sup>20</sup> geschätzten Mengen tabelliert, welche durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe (Kohle, Erdöl) jährlich in die Atmosphäre gelangen.

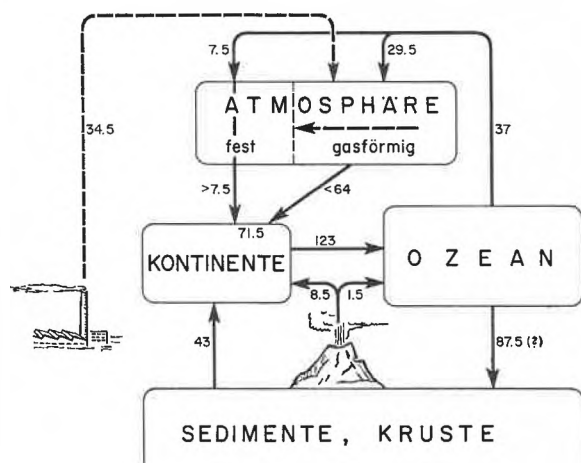


Abb. 6. Schwefelzyklus nach BERNER. Der Einfluß des Menschen im geochemischen Kreislauf des Schwefels ist von vergleichbarer Größenordnung wie natürliche Prozesse. So stammt der von den Flüssen ins Meer transportierte S rund je zu einem Drittel aus dem Meer (Rezirkulation), von der Erosion und von der Verbrennung fossiler Brennstoffe [Werte in 10<sup>6</sup> t/Jahr]

Tabelle 5. Industrielle Luftverschmutzung in Chicago nach WINCHESTER und NIFONG<sup>22</sup>

Für gewisse Gebiete hängt die Zusammensetzung des Aerosols praktisch nur von den lokalen industriellen Emissionen ab. Die gemessenen Werte im Aerosol über Chicago zeigen recht genau jene relative Zusammensetzung von Metallen, welche aus den berechneten Emissionen zu erwarten wäre

	Industrielle Emissionen (t/a)				Total	Aerosol	
	Fossile Brennstoffe	Eisen und Stahl	Zement	Motorfahrzeuge		Messung ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Nach berechnetem Input*
Fe	19400	65800	800		86000	6540	6540
Zn	260	3600			3900	510	300
Cr	100				100	54	8
Cu	110	3100			3200	380	250
Mn	70	4500			4600	180	350
Co	50				50	1,5	3,5
Ag	3				3	1,9	0,2
As	44				44	4,2	3,4
Ca	10700	10500	15800		37000	3950	2800
Mg	2000	3000	500		5500	1350	420
Al	40000	4400	900		45000	1850	3400
Ti	2400				2400	190	180
Na	1400				1400	285	100
S	670000	1000		6000	680000	11500**	50000***
Se	20			1	20	2,6	1,5
V	610				610	9,3	45
Ni	1000				1000	< 50	75
Br				700	700	94	55

\* Angepaßt an die Fe-Konzentration von  $6540 \mu\text{g}/\text{m}^3$

\*\* Partikulärer S

\*\*\* Gasförmiger und partikulärer S

Wenn auch die fossilen Brennstoffe eine weitverbreitete und für viele Elemente die wichtigste Quelle der atmosphärischen Belastung durch den Menschen darstellen, so ist dennoch nicht zu erwarten, daß in der globalen Rechnung in Tabelle 4 die gemessenen Anreicherungsfaktoren im Regen mit dem berechneten Verhältnis (Kolonne 9) übereinstimmen. Es sind oft lokale Effekte, welche eine Rolle spielen, etwa bei der Frage nach der Belastung von Binnengewässern durch atmosphärische Stoffe. Neben der Energieerzeugung beeinflussen die Eisen- und Stahlindustrie, die Zementindu-

strie und die Motorfahrzeuge den lokalen Zustand der Atmosphäre. WINCHESTER und NIFONG<sup>22</sup> haben für die Umgebung von Chicago (Nordwest-Indiana) anhand der dortigen industriellen Tätigkeit die an die Atmosphäre abgegebenen Elemente berechnet und die Daten mit Messungen von Luftfiltraten verglichen (Tabelle 5). Die fast ausnahmslos gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten weist darauf hin, daß in dieser stark industrialisierten Region die Zusammensetzung des Aerosols praktisch ganz von den lokalen Emissionsquellen bestimmt wird.

Neben Schwefel haben vor allem die beiden Schwermetalle Pb und Hg die Aufmerksamkeit der Ökologen auf sich gezogen. In Tabelle 6 sind für die Schweiz einige Zahlen zusammengestellt, welche die natürlichen und künstlichen Kreisläufe des Bleis beschreiben. Offensichtlich übertrifft die Freisetzung von Pb durch Verbrennen von Bleibenzin bei weitem die natürlichen Prozesse.

In Tabelle 7 sind ähnliche Daten für Quecksilber aufgeführt. Der industrielle Hg-Verbrauch der Schweiz von rund  $10^{-3} \text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{Jahr}$ , von dem ein großer Anteil als Abfall in der Umwelt enden dürfte, kann verglichen werden mit kürzlich durchgeführten Hg-Konzentrationsmessungen in Sedimenten einiger Schweizer Seen (VERNET und THOMAS<sup>23</sup>). Die Autoren schätzen den normalen Hg-Gehalt der Sedimente anhand von Messungen am relativ ungestörten Brienersee auf 200 ppb (1 ppb =  $10^{-3} \text{mg}/\text{kg}$ ). Sie finden im Vergleich dazu Konzentrationen von 600 ppb in der Rhone (stark industrialisierte Gebiete des Wallis), von 760 ppb im Bodensee und rund 1000 ppb im Lac de Joux. Aufgrund eines durchschnittlichen jährlichen Sedimentszuwachses von  $150 \text{g pro m}^2$  Einzugsge-

Tabelle 6. Pb-Mengen in der Geosphäre der Schweiz

Die vom Menschen in der Schweiz in Umlauf gesetzten Pb-Mengen sind weit größer als jene natürlicher Prozesse. In den USA werden jährlich etwa  $1,2 \times 10^6 \text{ t}$  Pb industriell verarbeitet. Davon werden nur etwa 45% rezirkuliert, während der Rest im Laufe der Zeit an die Umwelt verlorengeht<sup>34</sup>. Die Verhältnisse in Europa dürften ähnlich sein, so daß gemäß den Schweizer Bleiimporten vermutlich jährlich einige tausend Tonnen Pb in die Umwelt gelangen

	Total [t/Jahr]	Pro Fläche [g/m <sup>2</sup> ·Jahr]
Marines Aerosol	$10^{-4}$	$2 \times 10^{-9}$
Erosion*	250	$6 \times 10^{-3}$
Kontinentales Aerosol	0,4	$10^{-5}$
Durch Verbrennung von Tetraäthylbleibenzin freigesetzt**	1200	0,03
Bleiimport Schweiz (1971)	25000	0,6

\* Mit einer angenommenen Erosionsrate von 20 cm Eruptivgestein pro 1000 Jahre mit einem Pb-Gehalt von 16 ppm<sup>4</sup>.

Dies entspricht - in Anbetracht der Topographie der Schweiz - der doppelten Erosionsschätzung von JUDSON<sup>8</sup>

\*\* Verbrauch von  $2,4 \times 10^6 \text{ t}$  Benzin mit rund  $0,5 \text{ g Pb/l}$

Tabelle 7. Hg-Mengen in der Geosphäre der Schweiz

VERNET und THOMAS<sup>23</sup> haben einen erhöhten Gehalt an Hg in einigen Schweizer Seen nachgewiesen. Der daraus berechnete erhöhte Input von Hg im Einzugsgebiet dieser Seen stimmt größenordnungsmäßig mit Berechnungen über den industriellen Hg-Verbrauch in der Schweiz überein

	Total [t/Jahr]	Pro Fläche [g/m <sup>2</sup> ·Jahr]
Marines Aerosol	10 <sup>-4</sup>	2 × 10 <sup>-9</sup>
Erosion *	0,8	2 × 10 <sup>-5</sup>
Kontinentales Aerosol inkl. Evaporation aus Erdkruste <sup>22,23</sup>	0,8 bis 8	2 × 10 <sup>-4</sup>
Hg-Verbrauch Schweiz (1969/70)	45	10 <sup>-3</sup>
Hg-Abgabe in die Atmosphäre durch Verbrauch fossiler Brennstoffe (Schweiz) **	6	1,5 × 10 <sup>-4</sup>
Aus erhöhter Hg-Konzentration in Sedimenten <sup>23</sup> berechnete künstliche Hg-Belastung		bis 1,2 × 10 <sup>-4</sup>

\* Erosion wie bei Pb mit mittlerem Hg-Gehalt von 0,05 ppm<sup>35</sup>

\*\* Verbrauch von rund 12 × 10<sup>6</sup> t flüssigen Brenn- und Treibstoffen mit durchschnittlich 5 ppm Hg und unter der Annahme, daß 10% der Asche in die Atmosphäre gelangen<sup>19</sup>

biet (aus Messungen von THOMAS<sup>24</sup> errechnet) ergibt sich eine Erhöhung der Hg-Belastung von 0,8 · 10<sup>-4</sup> g/m<sup>2</sup>·Jahr (Einzugsgebiet des Bodensees) bis 1,2 · 10<sup>-4</sup> g/m<sup>2</sup>·Jahr (Einzugsgebiet des Lac de Joux). Solche Werte liegen in Anbetracht des Hg-Verbrauches durchaus im Bereich des Möglichen.

Dieses Beispiel läßt vermuten, daß für gewisse chemische Elemente eine direkte Wechselwirkung zwischen der Belastung der Gewässer und derjenigen der Atmosphäre besteht. Für die Schweiz fehlen zwar heute noch Angaben, welche eine vollständige Stoffbilanz für einen See aufzustellen gestatten würden. Hingegen haben dies WINCHESTER und NIFONG<sup>22</sup> für den Lake Michigan versucht. In Tabelle 8 sind einige dieser Resultate aufgeführt. Danach fällt vor allem für Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Ti, V und Zn die Luft als Quelle der Gewässerbelastung ins Gewicht.

Neben der industriellen atmosphärischen Belastung gilt es, die Bedeutung der natürlichen Meersalzzirkulation durch die Atmosphäre innerhalb der diversen geochemischen Vorgänge zu untersuchen. Wie Tabelle 4 zeigt, treten meistens die vom Meer aufs Land transportierten Stoffe in Anbetracht ihrer kleinen Konzentration in ihrer Wichtigkeit zurück gegenüber dem direkten Einfluß der Landoberfläche (Erosion durch Wasser und Wind) oder der Belastung durch die Aktivität des Menschen. Eine wichtige Rolle könnten höchstens die Hauptkomponenten des Meersalzes spielen.

Wie wir erwähnt haben, stammt (ausgenommen in Gebieten großer industrieller Tätigkeit) praktisch alles Cl in den Flüssen aus dem Meer. Cl spielt aber in der Biologie höchstens eine negative Rolle. So kann z. B. Chlor durch die Spaltöffnungen in die Pflanze eindringen und die sogenannte Chlorose hervorrufen. Dies wird in Gegenden mit sehr hohen Cl-Konzentrationen in der Luft

Tabelle 8. Vergleich des Stoffeintrages durch Zuflüsse und Atmosphäre für den Lake Michigan nach WINCHESTER und NIFONG<sup>22</sup>

Aufgrund einer vollständigen Erfassung aller größeren Emissionen wird gezeigt, daß die Atmosphäre für den Lake Michigan eine wichtige Quelle von Metallen darstellt, die in einigen Fällen den Beitrag der Zuflüsse übertrifft

Element	Durch Zuflüsse [t/Jahr]	Aus der Luft [t/Jahr]	Verhältnis (Luft/Zufluß) X, wenn $\geq 10$
Al	13 000	45 000	
Br	650	725	
Ca	490 000	37 000	
Cd	—	12	?
Cl	250 000	635	
Co	6,5	50	X
Cr	33	100	
Cu	230	3 200	X
Fe	(22 000)	86 000	?
K	75 000	15	
Mg	134 000	5 500	
Mn	230	4 600	X
Na	200 000	1 400	
Ni	10	1 100	X
P	650	150	
Pb	100	2 200	X
S	180 000	680 000	
Se	6,5	(20)	?
Sn	—	13	?
Ti	100	2 400	X
V	29	610	X
Zn	650	390	

beobachtet, so z. B. in Küstengegenden (Indien), neuerdings auch in der Umgebung von Kehrlichtverbrennungsanlagen (Verbrennen von PVC).

YAALON und LOMAS<sup>25</sup> haben beispielsweise in Israel in einer Distanz von 50 m vom Mittelmeer einen Cl-Ausfall von rund 300 g/m<sup>2</sup>·Jahr gefunden. Dies ist 250 mal mehr als LIVINGSTONS Durchschnittswert. Dieser Wert fällt mit zunehmender Distanz vom Meer exponentiell ab, beträgt aber 6 km im Landinnern immer noch 25 g/m<sup>2</sup>·Jahr. Solche Salzmengen könnten in Gebieten mit wenig Niederschlag einen starken Einfluß auf die Bodenbeschaffenheit und die landwirtschaftliche Nutzung haben.

Na ist nicht nur im Meersalz, sondern auch in der Erdkruste ein recht häufiges Element. Ein großer, wenn nicht der größte Teil des global in den Flüssen transportierten Na stammt aus dem Meer. Für einzelne Regionen können die Zahlen allerdings in den Durchschnittswerten abweichen. Aus Regenwasseranalysen kann z. B. die jährlich rezirkulierte Na-Menge für die Schweiz abgeschätzt werden. Sie liegt über dem Durchschnittswert von LIVINGSTON, eventuell infolge der großen Regenmengen (Tabelle 9). Andererseits ist die jährlich durch Erosion freigesetzte Na-Menge recht hoch, da in der Schweiz mit einer durch die Topographie bedingten überdurchschnittlichen Erosionsrate zu rechnen ist. Die Zahlen in Tabelle 9 lassen jedenfalls den Schluß zu, daß die Rezirkulation von Na für das Gebiet der Schweiz biologisch keine (positive oder negative) Bedeutung hat.

Tabelle 9. Na-Zyklus für die Schweiz

Messungen von Na im Regen geben eine höhere Rezirkulationsrate als die globale Schätzung von LIVINGSTON, eventuell wegen der großen Regenmenge in der Schweiz. Schätzungen über die Erosion in der Schweiz sind unsicher. HINRICH<sup>26</sup> berechnet aus dem Schwefelstoffgehalt des Rheines zwischen Bodensee und Holland eine durchschnittliche Erosion von 0,002 cm/Jahr, während JUDSON<sup>8</sup> einen globalen Wert von 0,01 cm/Jahr angibt. In Anbetracht der Topographie der Schweiz benützen wir einen Wert zwischen 0,003 und 0,02 cm/Jahr

	[t/Jahr]
Vom Meer rezirkuliert:	
- Umgerechnet auf die Fläche der Schweiz aus dem globalen Wert von LIVINGSTON <sup>2</sup>	27 000
- Aus Regenkonzentrationsmessungen <sup>26</sup>	60 000
Aus Erosion freigesetzt (Erosion 0,003 bis 0,02 cm jährlich)	40 000 bis 200 000

Es gibt allerdings Pflanzennährstoffe, deren Zufuhr aus der Atmosphäre von Bedeutung ist. GERICKE und KURMIES<sup>26</sup> haben aus Regenwasseranalysen von 9 Meßstationen in der Bundesrepublik Deutschland die Mengen an Schwefel, Stickstoff und Phosphor ermittelt, welche pro Jahr und Fläche auf den Boden gelangen. Während bei N und P der marine Einfluß gegenüber anderen Effekten nicht ins Gewicht fallen dürfte, ist dieser im Falle des Schwefels von Bedeutung.

Tabelle 10. S-Zyklus in der Schweiz

Die von BERNER<sup>21</sup> berechnete globale Herkunft des S in den Flüssen (Abb. 6) zeigt für das stark besiedelte Gebiet der Schweiz eine eindeutige Verschiebung zu den zivilisatorischen Emissionen

	[g/m <sup>2</sup> Jahr]
Im Regen (gemessen in Liebefeld <sup>27</sup> )	1,4
Zum Vergleich: Durchschnitt in Westdeutschland	8,9
Spitzenwert in Industriegebiet	bis 100
Vom Meer rezirkuliert (aus globalem Wert von LIVINGSTON <sup>2</sup> berechnet)	0,06
Erosion	0,1 bis 0,8
Verbrennung von Heizöl in der Schweiz (Verbrauch 1969: $7,5 \times 10^6$ t mit durchschnittlichem S-Gehalt von 0,6%)	1,1

Die in Tabelle 10 für die Schweiz geschätzten Werte des S-Kreislaufes zeigen zudem, daß die von BERNER (Abb. 6) berechneten globalen Massentransporte lokal starke Unterschiede zeigen können. Interessanterweise sind die S-Konzentrationen im Regenwasser in der Schweiz bedeutend tiefer als in Deutschland. Überdies stimmen die Messungen in der Schweiz ziemlich gut mit jenem Wert überein, den man aus dem jährlichen Verbrauch von Heizöl erwarten würde. Offenbar hat diese S-Zufuhr die natürlichen Vorgänge an Wichtigkeit bereits übertroffen.

ZUBER<sup>27</sup> hat die Bedeutung der Pflanzennährstoffe aus der Atmosphäre untersucht. Er zeigt, daß der Transport von S vom Meer auf das Land für das Biotop wich-

tig ist. In den meisten westeuropäischen Ländern übertrifft allerdings heute die Schwefelzufuhr durch industrielle Luftbelastung den natürlichen Zyklus. Hingegen würden wahrscheinlich auch heute noch in Skandinavien die Böden ohne S-Rezirkulation vom Meer an Schwefel verarmen<sup>26</sup>.

### E. Zusammenfassung

Hydrogeochemische Kreisläufe koppeln in komplizierter Weise Land, Wasser und Atmosphäre. Bilanzbetrachtungen über die globalen Umwandlungen vom Eruptivgestein mit juvenilem Material zu Sedimenten, Ozeanen und Atmosphäre ermöglichen eine grobe Abschätzung der Materieflüsse (z. B. der Erosionsrate) und des Alters der Ozeane. Für diese Abschätzung muß aber auch der Kreislauf der Meersalze (Rezirkulation von Meersalzen via Atmosphäre auf die Kontinente) und die geologische Rezirkulation von Sedimentgesteinen an die Oberfläche der Kontinente berücksichtigt werden.

Der Einfluß des Menschen und seiner Zivilisation auf die Kreisläufe kann quantitativ beurteilt werden aus dem Vergleich des zivilisatorisch bedingten Materieflusses mit demjenigen der natürlichen Zirkulation.

Anhand einiger Beispiele (Schwefel, Schwermetalle) wird gezeigt, daß der Mensch Prozesse eingeleitet hat, die von ähnlichem und zum Teil sogar von größerem Ausmaß sind als die Prozesse der Natur. Die Atmosphäre wirkt als Förderband für die schnelle Vermischung der Geosphäre mit umweltbeeinträchtigenden Stoffen und für den Eintrag von gewissen Verunreinigungen (Kohlenwasserstoffe, Blei, Azidität) in die Binnengewässer. Die marinen Aerosole sind deutlich angereichert mit As, Sb, Se, Zn, Pb und Ag, Elementen, die durch zivilisatorische Tätigkeit, vor allem durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe, mobilisiert werden und für die das Meer als Senke dient. Wenn die jährliche Produktion eines Metalles (Extraktion aus der Erde) seine jährliche Elimination (Geschwindigkeit der Sedimentation im Meer) übersteigt, muß eine potentielle Verunreinigung und eine Beeinträchtigung des Ökosystems erwartet werden.

Für den Raum Schweiz zeigen beispielsweise einfache Stoffbilanzabschätzungen für Blei und Quecksilber, daß die «künstlichen» Kreisläufe wichtiger sind als die natürlichen Kreisläufe. Damit ist eine progressive Belastung der Oberflächengewässer und deren Sedimente verbunden, welche in einzelnen Fällen experimentell nachgewiesen werden kann.

### Literatur

- 1 E. ERIKSSON, *Tellus* 11 (1959) 375 und 12 (1960) 63.
- 2 D. A. LIVINGSTON, *Geochim. Cosmochim. Acta* 27 (1963) 1055.
- 3 W. W. RUBEX, *Bull. Geol. Soc. Amer.* 62 (1951) 1111.
- 4 M. K. HORN und J. A. S. ADAMS, *Geochim. Cosmochim. Acta* 30 (1966) 279.
- 5 Y.-H. LI, *Amer. J. Sci.* 272 (1972) 119.
- 6 E. J. CONWAY, *Proc. Royal Irish Acad.* 48 (1942) 119.

- 7 C.-G. ROSSBY und H. EGNÉR, *Tellus* 7 (1955) 118.
- 8 S. JUDSON, *Amer. Scientist* 56 (1968) 356.
- 9 C. E. JUNGE und R. T. WERBY, *J. Meteorol.* 15 (1958) 417.
- 10 C. E. JUNGE und P. E. GUSTAFSON, *Tellus* 9 (1957) 164.
- 11 T. F. W. BARTH, *Geochim. Cosmochim. Acta* 23 (1961) 1.
- 12 Y.-H. LI, persönliche Mitteilung.
- 13 F. MACINTYRE, *Tellus* 22 (1970) 451.
- 14 A. L. LAZRUS, H. W. BAYNTON und J. P. LODGE, *Tellus* 22 (1970) 106.
- 15 D. J. BRESSAN, R. A. CARR und P. E. WILKNISS, *Amer. Chem. Soc.* 1971 (September), Advances Chem. Series, Washington, im Druck.
- 16 R. CHESSELET in *The Changing Chemistry of the Oceans*, Herausgeber: D. DYRSSEN und D. JACNER, Almquist & Wiksell, Stockholm 1972.
- 17 R. A. DUCE, *J. Geophysic. Res.* 74 (1969) 4597.
- 18 C. E. JUNGE, *Air Chemistry and Radioactivity*, Academic Press, New York 1963.
- 19 E. D. GOLDBERG, *Man's Role in the Major Sedimentary Cycle*, 1971; und Comments in Earth Sciences, *Geophysics* 1 (1971) 117.
- 20 K. K. BERTINE und E. D. GOLDBERG, *Science* 173 (1971) 233.
- 21 R. A. BERNER, *J. Geophysic. Res.* 76 (1971) 6597.
- 22 J. W. WINCHESTER und G. D. NIFONG, *Water, Air & Soil Pollution* 1 (1971) 50.
- 23 J.-P. VERNET und R. L. THOMAS, *Levels of Mercury in the Sediments of some Swiss Lakes including Lake Geneva and the Rhone River*, 1972.
- 24 E. A. THOMAS, *Mem. Ist. Ital. Idrobiol. Suppl.* 8 (1955) 357.
- 25 D. H. YAALON und J. LOMAS, *Agr. Meteorol.* 7 (1970) 443.
- 26 S. GERICKE und B. KURMIES, *Phosphorsäure* 17 (1956) 279.
- 27 R. ZUBER, *Mitt. Lebensm. Hyg. Bern* 53 (1962) 499.
- 28 S CEP, *Man's Impact on the Global Environment*, Massachusetts Institute of Technology, 1970.
- 29 L. A. RANCITELLI und R. W. PERKINS, *J. Geophysic. Res.* 75 (1970) 3055.
- 30 N. D. DUDEY, L. E. ROSS und V. E. NOSHKIN, NBS, *Special Publication No. 312*, Washington (D. C.) 1969, S. 55.
- 31 R. A. DUCE, J. W. WINCHESTER und T. W. VON NABL, *J. Geophysic. Res.* 70 (1965) 1775.
- 32 H. WEISS *et al.*, *Science* 174 (1971) 694.
- 33 E. M. DICKSON, *Science* 177 (1972) 536.
- 34 S. K. HALL, *Env. Sci. Techn.* 6 (1972) 31.
- 35 J.-P. VERNET und R. L. THOMAS, *Le mercure dans l'environnement et le rôle de la géologie sédimentaire*, 1972.
- 36 H. HINRICH, *Dtsch. Gewässerkundl. Mitt.* 15 (1971) 113.

## Aspects of the Transition Metal to Carbon $\sigma$ -bond; Stable Binary Alkyls\*

By GEOFFREY WILKINSON

Department of Inorganic Chemistry  
Imperial College of Science and Technology, University of London

### Summary

The thermal instability of binary transition metal alkyls is a consequence of facile pathways for decomposition, notably the hydride transfer from a  $\beta$ -carbon atom followed by elimination of alkene. Where this reaction is not possible, as in compounds  $MR_n$  where  $R = CH_3, CH_2C_6H_5, CH_2Si(CH_3)_3$  etc., stable alkyls may be synthesised. Examples of the new classes of alkyls, trimethylsilylmethyls and 1-norbornyls are noted and the properties of hexamethyltungsten outlined.

Quite soon after FRANKLAND's discovery in 1849 of the first organometallic compounds, the zinc alkyls, attempts were made to synthesise transition metal alkyls; however not until the isolation of the trimethylplatinum iodide tetramer,  $[(CH_3)_3PtI]_4$ , by POPE and PEACHY in 1907 was a stable product obtained.<sup>1</sup> During the next fifty years or so, repeated attempts to isolate alkyls or transition metals generally failed; coupling or other decomposition reactions were a common feature. Indeed, in 1955, COTTON wrote<sup>1</sup>: "It will be apparent from this overall picture of alkyls and aryls of transition metals that the often heard generalisation that they are much less stable and accessible than those of non-transition metals is quite true." A basis of theoretical respectability to this statement was provided by overlap calculations, which purported to show the intrinsic low ability of transition elements to form  $\sigma$ -bonds to carbon in its usual  $sp_3$  and  $sp_2$  hybridization states.<sup>2</sup>

During the early 1950's a number of alkyl compound, with what are now termed  $\pi$ -bonding ligands, COs  $\pi$ - $C_5H_5$ ,  $PR_3$ , etc., also bound to the metal were prepared. Some examples are  $h^6$ - $C_5H_5Fe(CO)_2CH_3$ ,  $(Et_3P)_2PtICH_3$ ,  $h^5$ - $(C_5H_5)_2Ti(C_6H_5)_2$  and  $CH_3Mn(CO)_5$ . It began to appear that only in the presence of such "stabilizing" ligands could  $\sigma$ -bonded alkyls and aryls generally be isolated. Thus in the latest extensive review on  $\sigma$ -bonded alkyls and aryls, PARSHALL and MROWCA<sup>3a</sup> write, "By any criterion, simple transition metal alkyls are very unstable" and "In contrast to the simple alkyls, some metal complexes bearing other ligands in addition to alkyl or aryl groups are strikingly stable". Even GREEN,<sup>3b</sup> in a detailed discussion of the stability of transition metal to carbon  $\sigma$ -bonds in which was clearly stated the important distinction which should be, but is not always, made between thermodynamic and kinetic stability, concluded that "it seems unlikely that metal-carbon bonds are particularly strong".

\* Lecture presented to the Chemical Societies of Fribourg, Zürich and Basel. November 7th, 8th, 9th, 1972.

<sup>1</sup> For reviews giving early references see F. A. COTTON, *Chem. Rev.* 55 (1955) 551; H. H. ZEISS, *Organometallic Chemistry*, Reinhold, 1960.

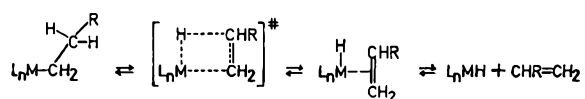
<sup>2</sup> H. H. JAFFE and G. O. DOAK, *J. Chem. Physics* 21 (1953) 196.

<sup>3</sup> a) G. W. PARSHALL and J. J. MROWCA, *Adv. Organometal. Chem.* 7 (1968) 157. For structures of many such compounds see M. R. CHURCHILL, *Perspectives in Structural Chem.* 3 (1970) 91. b) M. L. H. GREEN, *Organometallic Compounds*, Vol. 2: *The Transition Elements*, Methuen, London 1968.

Now the bond strength data available is extremely meagre. For the Pt-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> bond in *trans*-(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> a value of *ca* 250 kJ mol<sup>-1</sup> was obtained,<sup>4</sup> which can be compared with *E*(Hg-C) in diphenylmercury of 136 kJ mol<sup>-1</sup>. From the unimolecular gas phase decomposition of *h*<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> a value of Pt-CH<sub>3</sub> of *ca* 164 kJ mol<sup>-1</sup> was estimated,<sup>5</sup> while combustion data<sup>6</sup> led to estimates of Ti-CH<sub>3</sub>, *ca* 250 kJ mol<sup>-1</sup> and Ti-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *ca* 350 kJ mol<sup>-1</sup>, for (*h*<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiR<sub>2</sub>, R = CH<sub>3</sub> and C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Other Ti-C bond energies, e.g., for Ti(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Cl, *ca* 130 kJ mol<sup>-1</sup>, are said to be consistent with the activation energy of 85 to 125 kJ mol<sup>-1</sup> for the thermal decomposition of a different type of alkyl, namely (*h*<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiClR, R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, etc.<sup>7</sup>

Although these estimates are for alkyls or aryls with other ligands present on the metal, they do not suggest that transition metal to carbon bonds are intrinsically weaker than those between carbon and non-transition metals. Arguments based on chemical or thermal stability of compounds—stable is a much misused and misapplied word—or on the *apparent* non-existence of compounds are clearly insupportable. Since oxygen and nitrogen (and of course halogens) may form “stable” compounds with transition metals in various oxidation states, e.g., Cr(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> or Ti[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>, why not carbon?

We sought<sup>8</sup> the answer to this question by considering that one of the major pathways for decomposition of transition metal alkyls is the hydride transfer-alkene elimination reaction. This reaction is the reverse of the synthesis reaction for metal to carbon bonds by attack of an alkene on a metal hydride species and which is involved at some point in many catalytic cycles such as those of homogeneous hydrogenation or hydroformylation of alkenes. The reaction is one involving transfer to the metal atom of a hydrogen from the β-carbon of an alkyl chain:

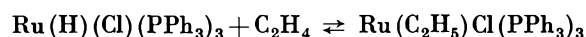


In the absence of “stabilizing” ligands i.e. for a binary alkyl, the metal hydride (probably solvated in solution) formed on elimination of alkene could decompose further to metal and hydrogen. This mechanism has been generally accepted and has been established in certain cases. A good example is the decomposition of *n*-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CuP(*n*-Bu)<sub>3</sub>. Here CuH is formed by H-transfer and alkene elimination; this then reduces the Cu-C in a second molecule resulting finally in the products but-1-ene, *n*-butane copper metal and hydrogen.<sup>9a</sup> By contrast, the related neophyl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CuP(*n*-Bu)<sub>3</sub>, which has no hydrogen atoms on the β-carbon, decomposes largely by homolytic fission and a free radical pathway.<sup>9b</sup>

It is important to note that the hydride transfer-alkene elimination pathway involves a *change in coordination*

number of the metal. In the alkyl, there is only a metal to carbon σ-bond, whereas in the hydride-alkene intermediate, two metal sites are involved. This means that if the required vacant coordination site on a metal alkyl species is unavailable, then decomposition by this particular pathway clearly cannot proceed. Of course, a site may be freed by thermal or photochemical dissociation of a ligand.

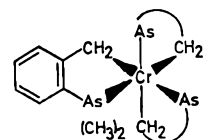
The corollary to this is that alkyls may not be stable even when so-called stabilizing ligands are present on a metal *provided* that one of the ligands is readily lost, or if the complex itself is coordinatively unsaturated. A good example of the instability of an alkyl even when π-bonding ligands are present is:



The equilibrium lies well to the left at 25°/1 atm pressure. Another example is RhH(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Such complexes quite often provide catalytic cycles for isomerisation or other reactions of alkenes;<sup>10</sup> indeed, catalytic reactions depend on the lability of the metal-alkyl group.

The blocking of coordination sites by ligands may thus provide a rationale for the existence of some of the alkyls noted earlier. This concept is also illustrated by the stability of metal to carbon bonds in classical WERNER type octahedral complexes of metal ions whose electronic structure is such that they are substitution inert. Thus there are alkyls<sup>11</sup> of Cr<sup>III</sup>, Co<sup>III</sup> and Rh<sup>III</sup> even with water or ammonia as ligands, one example being [RhC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup>. The well known Vitamin B<sub>12</sub> coenzyme and the numerous synthetic analogues such as the dimethylglyoxime cobalts or cobaloximes are other examples; these have four nitrogen atoms in the plane with an alkyl group and another ligand in the *trans* positions.

The complex I is an especially good example;<sup>12</sup> the blocking of coordination sites is coupled with an alkyl which cannot readily undergo the H-transfer alkene elimination reaction and is coupled further with the chelate effect. This compound is stable to 350°C.



A more unusual way of inhibiting or preventing the hydride transfer reaction proceeding is to use an alkyl group whose nature is such that there is either no β-hydrogen or the β-carbon is replaced by another element which cannot form a double bond to carbon, and hence cannot form an alkene.<sup>8</sup>

Some such binary alkyls were known for some time for certain transition metals, notably the benzyls of Ti, Zr and Hf<sup>13</sup> and the methyl, Ti(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, although the latter is thermally most unstable as discussed later. The

Table 1. Representative binary alkyls of transition metals

Compound	Form, m.p.	Properties; structure	
<i>Trimethylsilylmethyls R<sup>a</sup></i>			
VOR <sub>3</sub>	Lemon yellow needles	m.p. 75	Diamagnetic, V = O stretch
R <sub>2</sub> N <sub>6</sub> (CSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N <sub>6</sub> R <sub>2</sub>	Red-brown prisms	m.p. 152	Has (CSiMe <sub>3</sub> ) bridge groups <sup>b</sup>
CrR <sub>4</sub>	Purple-red needles	m.p. 40	d <sup>2</sup> tetrahedral
W <sub>2</sub> R <sub>6</sub>	Orange plates		Isomorphous Mo <sub>2</sub> R <sub>6</sub> with MM bond <sup>c</sup>
ReOR <sub>3</sub>	Red needles	m.p. 138	Has Re = O stretch
<i>Neopentyls; tritylmethyls<sup>a</sup></i>			
Ti(CH <sub>2</sub> CMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Pale yellow prisms	m.p. 99	Diamagnetic
Mo <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CMe <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	Pale yellow prisms	m.p. 135	Diamagnetic, Mo-Mo bond
Cr(CH <sub>2</sub> CPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Purple prisms	m.p. 130 <sup>o</sup>	
<i>Norbornyls (R')<sup>d</sup></i>			
CoR' <sub>4</sub>	Brown		Paramagnetic μ = 2.0
FeR' <sub>4</sub>	Purple		diamagnetic
MnR' <sub>4</sub>	Green		Paramagnetic μ = 3.78
CrR' <sub>4</sub>	Red-brown		Paramagnetic μ = 2.84

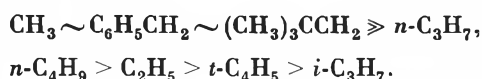
<sup>a</sup> G. WILKINSON *et al.*, *J. Chem. Soc. (Dalton)* 1972, 533; *J. Organometal. Chem.* 38 (1972) C35 and in press.

<sup>b</sup> F. HUG, W. MOWAT, A. C. SKAPSKI and G. WILKINSON, *Chem. Comm.* 1971, 1477.

<sup>c</sup> F. HUG, W. MOWAT, A. C. SKAPSKI, A. SHORTLAND and G. WILKINSON, *Chem. Comm.* 1971, 1079.

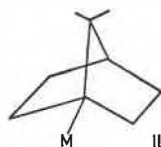
<sup>d</sup> B. K. BOWER and H. G. TENNANT, *J. Amer. Chem. Soc.* 94 (1972) 2512.

applicability of this concept to binary alkyls of other metals is well demonstrated by studies on the relative stabilities of dialkylmanganese compounds made *in situ* in ether solutions.<sup>14</sup> These show that the most stable species are those that do not readily eliminate alkene, the order being



Of course the phenyl group is also in this category and it has long been known that phenyl compounds are often more stable than the corresponding alkyls. This does not necessarily mean that they can be easily isolated however, as other decomposition pathways are possible.<sup>15</sup>

The concept of the prevention of H-transfer alkene elimination led us to the synthesis of *trimethylsilylmethyl compounds*, generally M(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, and later to the corresponding neopentyl and related species.<sup>8,16</sup> Some representative examples are given in Table 1. More recently, a second major new class of alkyls which also fit the required criteria have been described by BOWYER and TENNANT.<sup>17</sup> These are the *1-norbornyl and related compounds*, in which the metal is bound to the bridge head carbon as in II



Some examples of this class are also given in Table 1.

For both norbornyls and trimethylsilylmethyls, the thermal and chemical stability may be quite high; it is of course quite reasonable to assume that with these

rather bulky ligands, especially the norbornyls, steric factors and the shielding of the metal from attacking reagents may be of considerable importance. It is also noteworthy that both alkyls give tetrahedral compounds of metals in the IV oxidation state. For Mn, Fe and Co it is quite remarkable to find compounds in the IV oxidation state with carbon as a ligand since this oxidation state with other ligand atoms is exceedingly rare.<sup>10</sup>

<sup>4</sup> S. J. ASHCROFT and C. T. MORTIMER, *J. Chem. Soc. A* 1967, 930.

<sup>5</sup> K. W. EGGAR, *J. Organometal. Chem.* 24 (1970) 501.

<sup>6</sup> V. I. TELNOI *et al.*, *Doklady Akad. Nauk.* 174 (1967) 1374.

<sup>7</sup> N. M. CHIRKOV, *Kinetics and Catalysis (Kinet. i. Katal)* 11 (1970) 269.

<sup>8</sup> G. YAGUPSKY, W. MOWAT, A. SHORTLAND and G. WILKINSON, *Chem. Comm.* 1970, 1369.

<sup>9</sup> (a) G. M. WHITESIDES *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 1426.

(b) G. M. WHITESIDES, E. J. PANEK and E. R. STEDRONSKY, *J. Amer. Chem. Soc.* 94 (1972) 232.

<sup>10</sup> See F. A. COTTON and G. WILKINSON, *Advanced Inorganic Chemistry*, 3rd edition, Wiley, 1972, Chapter 24.

<sup>11</sup> M. D. JOHNSON and N. WINTERTON, *J. Chem. Soc. A* 1970, 50; G. WILKINSON *et al.*, *J. Chem. Soc. A* 1968, 1801; M. ARDON *et al.*, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 2812; C. T. LOO *et al.*, *J. Chem. Soc. (Dalton)* 1972, 585.

<sup>12</sup> A. TZSCHACH and H. NINDEL, *J. Organometal. Chem.* 24 (1970) 159.

<sup>13</sup> U. ZUCCHINI *et al.*, *J. Organometal. Chem.* 26 (1971) 357; J. J. FELTEN and W. P. ANDERSON, *J. Organometal. Chem.* 36 (1972) 87; W. BRÜSER *et al.*, *J. Organometal. Chem.* 32 (1971) 335. - For X-ray structural studies G. R. DAVIES *et al.*, *Chem. Comm.* 1971, 677, and I. W. BASSI *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1971) 3787.

<sup>14</sup> M. TAMURA and J. K. KOCHI, *J. Organometal. Chem.* 29 (1971) 111.

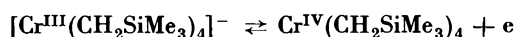
<sup>15</sup> See e.g. W. HERWIG and H. H. ZEISS, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 4798; G. M. WHITESIDES and W. J. EHMANN, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 5625; numerous papers by H. H. ZEISS in *J. Organometal. Chem.*

<sup>16</sup> W. MOWAT, A. SHORTLAND, G. YAGUPSKY, N. J. HILL and G. WILKINSON, *J. Chem. Soc. (Dalton)* 1972, 533; *J. Chem. Soc. (Dalton)* 1973, in press.

<sup>17</sup> B. K. BOWER and H. G. TENNANT, *J. Amer. Chem. Soc.* 94 (1972) 2512.

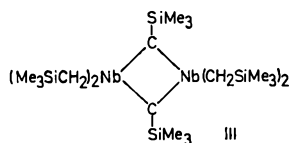
For Cr<sup>IV</sup> species, which have been studied in detail,<sup>16</sup> the electronic absorption and electron spin resonance spectra can be interpreted on the basis of an essentially tetrahedral *d*<sup>2</sup> structure. The blue or red-purple species are petroleum soluble and volatile; they can be compared with the corresponding well known alkoxides and dialkylamides.

So far, the mechanisms of the formation of these alkyls have not been studied. In one case, Cr<sup>IV</sup>, it is clear that in the reaction of the lithium alkyl with CrCl<sub>3</sub>(tetrahydrofuran)<sub>3</sub>, an anionic Cr<sup>III</sup> species is first formed and that this can be readily oxidised to the Cr<sup>IV</sup> complex:



*E* = -1.28 vs S. C. E. in ethanol

However, in other situations disproportionation reactions may be involved and how the binuclear species with a metal-metal bond, e. g., (Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Mo≡Mo(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and the niobium and tantalum bridged «carbene» complexes III are formed is not at all understood.



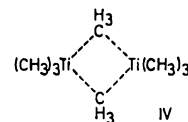
Although not all of the transition metals have as yet been obtained as binary alkyls, there seems no good reason to doubt that in due course such compounds will be synthesized. The myth of the instability of the transition metal to carbon bond has now been finally destroyed.

Table 2. Force constants for tetravalent methyls

Data by H. H. EYSEL, H. SIEBERT, G. GROH and H. J. BERTHOLD, *Spectrochim. Acta* 26A (1970) 1595

M (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Si	Ge	Sn	Pb	Ti
mdyne A <sup>-1</sup>	2.93	2.72	2.25	1.90	2.28

The methyl group is of especial interest since not only is it the simplest alkyl, but it cannot undergo the H-transfer alkene elimination reaction. Until recently the only known binary methyl was Ti(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, although trimethyldichlorides of Nb and Ta, and methylpentachlorotungsten were known. Purely on the basis of the force constant data, Table II, it is difficult to understand why Ti(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> decomposes above -40°C whereas tetramethyl lead can be distilled at 110°/1 atm without decomposition. Clearly however, as a transition metal compound TiMe<sub>4</sub> is coordinatively unsaturated and decomposition pathways may be possible through intermediates or transition states with bridging methyl groups as in IV.



Such pathways involving expansion of the coordination shell are impossible for the Group IV methyls.

The effect of blocking the vacant coordination sites in Ti(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> or TiCl<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> by two ligands or a chelate ligand such as 2,2'-dipyridyl is clearly shown by the substantially increased thermal stability of such octahedral adducts.<sup>18</sup>

This idea suggested to us that if an octahedral methyl could be synthesised, there should be a good chance for thermal stability. The obvious candidate was hexamethyltungsten since hexachlorotungsten is readily available, and the obvious route is the interaction of WCl<sub>6</sub> with methyl lithium in ether. It is possible that this reaction has been studied previously without success, since for success it is necessary that only half of the stoichiometric quantity of CH<sub>3</sub>Li be used. If greater quantities are used no (CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>W is obtained, probably due to the formation of anionic species. The reaction is a complex one and has not been studied in detail. At -20° in ether, red solutions are initially formed followed by the formation of yellow crystals which turn green and redissolve to give a greenish brown solution. Electron spin resonance spectra show that this solution contains W<sup>V</sup>. On removal of solvent, yields close to 50% based on WCl<sub>6</sub> of W(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub> can be obtained.<sup>19</sup> The final step presumably involves a disproportionation: 2W<sup>V</sup> ⇌ W<sup>VI</sup> + W<sup>IV</sup>. Since essentially all of the CH<sub>3</sub>Li finishes up as W(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub> presumably diethylether is acting as the reductant. Hexamethyltungsten is a red crystalline, extremely volatile solid, m. p. ca 30°. Its spectroscopic properties are quite straightforward and those expected for an octahedral species, e. g., a single W-C stretch at 482 cm<sup>-1</sup> and a single proton resonance line at τ = 8.38 with *J*(H-<sup>183</sup>W) = 3.0 Hz.

The formation of this compound clearly does dispose of the idea that transition metals in high oxidation states cannot form stable alkyls. There seems now no reason to doubt that other transition metal methyls in high oxidation states can be prepared, provided that the appropriate synthetic procedure is discovered. Preliminary experiments show that a petroleum soluble, volatile species, possibly U(CH<sub>3</sub>)<sub>8</sub> is obtained by the interaction of UCl<sub>6</sub> and CH<sub>3</sub>Li.

Some reactions of W(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub> are shown in Figure 1. One of the important reactions of W(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub> is that with tertiary phosphines such as P(CH<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, since it shows that hexamethyltungsten can expand its coordination shell and can form 7-coordinate adducts. Since the presence of phosphines (or alkenes, which presumably also coordinate) inhibits the reaction of CO with W(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, this suggests that this and other reactions

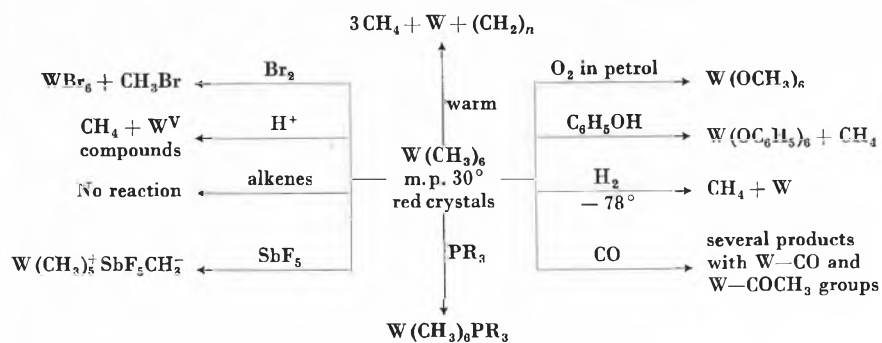
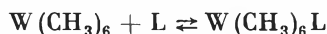
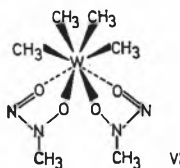


Fig. 1. Some reactions of hexamethyltungsten

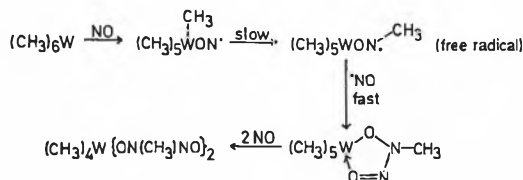
probably proceed *via* initial formation of a 7-coordinate species:



One of the few well defined quantitative reactions is that with nitric oxide. This gives the compound VI which has a distorted 8-coordinate  $W^{VI}$  structure<sup>20</sup> with four



$CH_3$  groups bound to tungsten and two N-methyl-N-nitrosylaminate chelate rings. This molecule is stereochemically non-rigid since on cooling the proton resonance of the methyl groups bound to tungsten shows a single line at 30°C broadens and below -50° shows a well defined doublet. We have been able to show by *in situ* reaction in an n.m.r. tube that the two chelate rings are formed successively. The mechanism may well involve steps of the following kind



Only few NO reactions of this type have been characterised;<sup>21</sup> the derivative obtained from  $(h^5-C_5H_5)_2Zr(CH_3)_2$  probably has a chelate ring rather than a unidentate  $-ON(CH_3)NO$  group as proposed.<sup>21</sup> The formation of a 9-coordinate Zr complex then clearly explains why only *one* of the Zr- $CH_3$  groups reacts.

In conclusion we can say that:

- (i) the transition metal to carbon bond is *not* especially weak;
- (ii) thermally stable binary alkyls can be synthesised provided the nature of the alkyl group is chosen so that the hydride-transfer alkene elimination pathway for decomposition is prevented;
- (iii) stable complex alkyls can be obtained when vacant coordination sites on the metal are blocked by suitable ligands, often  $\pi$ -bonding ones, except in octahedral substitution inert complexes of  $Cr^{III}$ ,  $Co^{III}$  and  $Rh^{III}$  where even  $H_2O$  or  $NH_3$  can suffice;
- (iv) the isolation of hexamethyltungsten dispels the myth that transition metals in high oxidation states cannot form binary alkyls and gives hope that methyls or other alkyls in the highest known oxidation states of transition metals can be prepared.

<sup>18</sup> K. J. THIELE and J. MÜLLER, *Z. anorg. Chem.* 362 (1968) 113, 120; R. J. M. CLARK and A. J. MCALESS, *J. Chem. Soc. A* 1970, 2026; G. W. A. FOWLES *et al.*, *J. Chem. Soc. A* 1971, 1920; R. TABACCHI and A. JACOT-GUILLARD, *Chimia* 24 (1970) 271.

<sup>19</sup> A. SHORTLAND and G. WILKINSON, *Chem. Comm.* 1972, 318; *J. Chem. Soc. (Dalton)* 1973, in press

<sup>20</sup> S. F. FLECHTER, A. SHORTLAND, A. C. SKAPSKI and G. WILKINSON, *Chem. Comm.* 1972, 922.

<sup>21</sup> For references see P. C. WAILES, H. WEIGOLD and A. P. BELL, *J. Organometal. Chem.* 34 (1972) 155.

## 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)

# Chromium(III)hydroxide hydrate—a new hydroxide structure type with cross-linked hydrogen bonding\*

### Summary

Precipitation of hexaquo chromium(III) solutions with  $\text{OH}^-$  ions yields a hydroxide with analytical composition  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  of the anti-bayerite type. The lattice constants of the pseudo-hexagonal unit cell are  $a_0 = 5,047$  and  $c_0 = 4,73$  Å. This lattice has vacancies where bayerite would have occupied octahedral sites, and *vice versa*, in a hexagonal closest arrangement of  $\text{OH}^-$  and  $\text{H}_2\text{O}$ . It consists of layers of isolated  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_3(\text{OH})_3]$  units. These are held together by a network of two kinds of hydrogen bonds. IR evidence gives O...HO distances of 2,7 and 2,9 Å, respectively. Precipitation experiments with  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  enriched solvent could be explained by a simple and fast deprotonation mechanism where the inner coordination sphere of the hexaquo chromium (III) ion remains unaltered. Upon ageing an amorphous phase of undefined composition is formed, where corner and/or edge sharing of hexaquo chromium (III) octahedra occurs. The solubility rate of this aged product in acids is distinctly lower, as the inner coordination sphere of the  $\text{Cr}^{3+}$  has to be attacked.

### 1. Introduction

As known since the investigations of FRICKE<sup>1</sup> and HANTZSCH and TORKE<sup>2</sup> the precipitation of hexaquo chromium (III) solutions with hydroxide ions yields a phase of analytical composition  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . BACCAREDDA and BEATI<sup>3</sup> found that diffraction data point to a bayerite type lattice, an opinion maintained up to now<sup>4</sup>. This lattice, however, cannot accommodate the three hydrate waters. We have reproduced the early experiments and try in this present investigation to interpret analytical, X-ray, and IR data and to put forward a mechanism for the formation of this new lattice.

### 2. Experimental

A freshly prepared 0,1N  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  solution was precipitated with a stoichiometric amount of 0,1N ammonia at room temperature. The product was isolated by centrifuging, washed five times with water and dried in air. By a similar procedure a small portion of  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  was prepared using  $^{18}\text{O}$  enriched water,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , as a solvent. Care was taken that only a negligible amount of  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  entered the inner coordination sphere of the hexaquo chromium (III) ion prior to the precipitation of  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>5</sup>. The X-ray powder pattern of this hydroxide was identical with that of the normal  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . The  $^{18}\text{O}$  abundances in the reactant solutions of chromium (III) nitrate and ammonia and in the washing water were determined by mass spectrometry using the  $\text{CO}_2$  exchange technique<sup>6</sup>. Similarly, the hydroxide was exchanged with  $\text{CO}_2$  in sealed quartz tubes by heating for 20 hours at 350°C. A cycloidal mass spectrometer CEC 21-620 A, kindly provided by the Federal Institute of Reactor Research (Würen-

lingen), was used for the isotope analysis. X-ray powder patterns were taken on a Guinier-de Wolff camera using copper radiation. An aluminium foil 0,08 mm thick directly in front of the film absorbed the fluorescence radiation of Cr. Infrared spectra were recorded on a Beckman IR-9 spectrometer in KBr pellets, Nujol mull, and Fluorolube mull.

### 3. Results

The following  $^{18}\text{O}$  abundances were found (atom %):

Mother liquid after precipitation	2,85
0,1 N $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ solution before precipitation	2,85
0,1 N ammonia before precipitation	2,84
$\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,519
Last (fifth) portion of washing water	0,250

The IR spectra showed two distinct OH stretching frequencies (fig. 1), a narrow one at about  $3500\text{ cm}^{-1}$  and a fairly broad one at about  $3000\text{ cm}^{-1}$ . The first can be attributed to a rather long OH...O bond, of the order of about 2,9 Å while the second points to a distinctly shorter hydrogen bond of the order 2,7 Å. For comparison we refer to NAKAMOTO *et al.*<sup>7</sup>. The shape of the second mentioned stretching frequency happens to be quite similar to that of diaspor  $\alpha\text{-AlOOH}$ <sup>7</sup>.

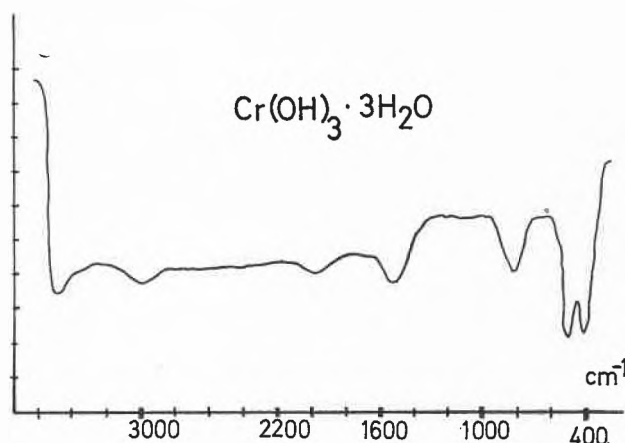


Figure 1. IR spectrum of chromium (III) hydroxide hydrate. Fluorolube mull technique

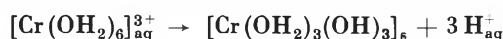
The X-ray powder pattern could be indexed with a pseudo-hexagonal unit cell using  $a_0 = 5,047$  and  $c_0 = 4,73$  Å as lattice constants. Four lines remained unexplained and suggest a super-cell. The appearance of the powder pattern is that of the bayerite type.

\* Received February 14, 1973.

#### 4. Discussion

The isotope analysis of the mother liquid and the solid hydroxide shows that  $H_2^*O$  essentially remains in the aqueous phase. The small enrichment left in the hydroxide can be explained by uncomplete removal of mother liquid from the finely divided solid. In such cases the washing process tends to be tedious; thus, after the fifth washing a slightly higher abundance of  $H_2^*O$  in the water was still detectable (0,250 instead of 0,197 atom<sup>0/100</sup>).

It can be assumed that the inner coordination sphere of  $Cr^{3+}$  remains unaltered during the crystallisation process of the hydroxide. This fact and the stoichiometry of the precipitate suggest strongly that the following deprotonation takes place:



The  $[Cr(OH_2)_3(OH)_3]$  units crystallise to a close packed arrangement as drawn out schematically in fig. 2\*.

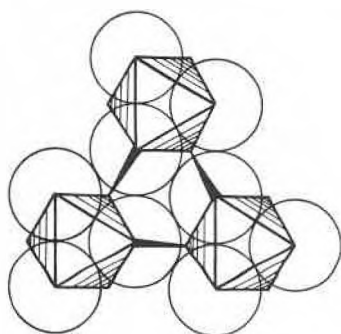


Figure 2. Part of a layer of the proposed anti-bayerite lattice for chromium (III) hydroxide hydrate. Circles represent oxygen ions. Protons and the next oxygen layer are omitted. Octahedra represent  $Cr^{3+}$  positions slightly above the plane of the drawing. Three black spikes indicate hydrogen bonds of the first of the two different sets

Fig. 2 shows part of a layer of close packed  $OH^-$  ions and water molecules. Octahedral sites occupied by  $Cr^{3+}$  ions are symbolised by octahedra. Some hydrogen bonds of one of the two sets mentioned are drawn. If this picture is carried on, an arrangement similar, but inverse, to the bayerite type lattice appears: sites occupied in this type are vacant in chromium (III) hydroxide hydrate, and *vice versa*. We propose to call this arrangement "anti-bayerite type".

\* We wish to point out that we are indebted to Professor G. SCHWARZENBACH, Zurich, for having given us the crucial idea to this interpretation.

Since the mentioned units are essentially isolated in this arrangement (as opposed to bayerite where edge, corner and face sharing  $OH^-$  octahedra hold the lattice together), it seems obvious to take the IR evidence into consideration and to assume a cross-linked hydrogen bond network. One  $OH \dots O$  bridge is shown in fig. 2, but another kind must also exist as per  $Cr^{3+}$  unit six more protons are available for bonding.

On ageing or by heating (even under water), chromium (III) hydroxide hydrate turns into a totally amorphous phase of undefined composition, and of distinctly deeper green colour. This is probably due to condensation of the isolated octahedral units to corner or edge sharing dimers or higher polynuclears. Under these circumstances no lattice order whatsoever beyond the first neighbour is detectable.

If polynuclears have had time to form in the  $Cr^{3+}$  solution, the simple deprotonation mechanism does not lead to the crystalline hydroxide. The latter dissolves readily in acids as opposed to the amorphous product where the inner coordination sphere of the  $Cr^{3+}$  ion must be attacked. This is further support to the anti-bayerite type described above.

A full account on this new hydroxide structure will be published elsewhere.

*Acknowledgments.* Authors are grateful to Professor W. FEITKNECHT for the suggestion to investigate this hydroxide, to Professor G. SCHWARZENBACH for valuable discussions, to Mr. P. BÜRKI for preparative work, to Mr. O. ANTONSEN (Federal Institute of Reactor Research, Würenlingen) for mass spectrometric measurements, and to the Swiss National Foundation for financial support.

RUDOLF GIOVANOLI, WILLY STADELMANN  
and HEINZ GAMSJÄGER

Institute of Inorganic Chemistry of the University of Berne,  
Freiestrasse 3, P.O.B. 140, CH-3000 Berne 9 (Switzerland)

- <sup>1</sup> R. FRICKE, *Z. anorg. allg. Chem.* 132 (1924) 273.
- <sup>2</sup> A. HANTZSCH und E. TORKE, *Z. anorg. allg. Chem.* 209 (1932) 60.
- <sup>3</sup> M. BACCAREDDA and E. BEATI, *Atti del X<sup>o</sup> Congresso Internazionale di Chimica, Roma 1938*, vol. 2, p. 99.
- <sup>4</sup> ASTM card No. 16-817 (new name: JCPDS, or Joint Committee for Powder Diffraction Standards).
- <sup>5</sup> J. P. HUNT and H. TAUBE, *J. Chem. Physics* 19 (1951) 602; R. A. PLANE and H. TAUBE, *J. Physic. Chem.* 56 (1952) 33; J. P. HUNT and R. A. PLANE, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 5960.
- <sup>6</sup> P. BAERTSCH, *Helv. Chim. Acta* 36 (1953) 1352.
- <sup>7</sup> K. NAKAMOTO, M. MARGOSHES and R. E. RUNDLE, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 6480.

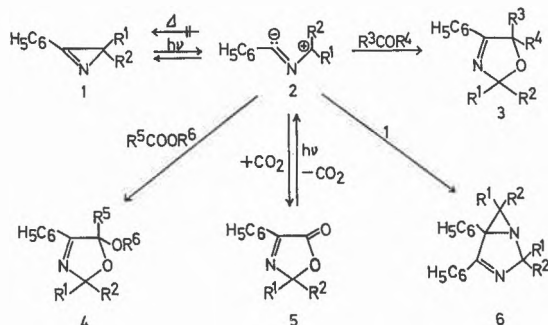
## Vortragsreferate

Chemische Gesellschaft Zürich und  
Basler Chemische Gesellschaft

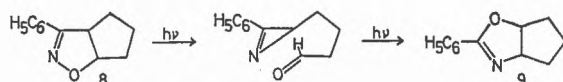
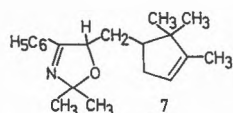
13. Dezember 1972 und 25. Januar 1973

H. SCHMID (Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich), *Photochemische Reaktionen von heterozyklischen Verbindungen*

Anlässlich des Zweiten Internationalen Kongresses über die Chemie von Heterozyklen in Montpellier (Juli 1969) wurde u. a. berichtet, daß 3,5-Diphenyl-2-isoxazolin bei Bestrahlung mit UV-Licht neben anderen Produkten 4,5-Diphenyl-3-oxazolin gibt. Schon damals wurde als Mechanismus für die Bildung des Oxazolins eine photolytische Spaltung des Isoxazols in Benzaldehyd und 3-Phenyl-2H-azirin, nachfolgende photolytische Ringöffnung des letzteren zu Benzonitril-methylenylid und Cycloaddition dieses 1,3-Dipols mit Benzaldehyd postuliert. In der Folge wurde in Zürich die Fähigkeit der (leicht zugänglichen) 3-Phenyl-2H-azirine vom Typ 1 bei UV-Bestrahlung hinter Pyrexglas in Kohlenwasserstofflösungen in Dipole des Typs 2 überzugehen, die dann mit den verschiedensten Dipolarophilen «thermisch» zu reagieren vermögen, ausführlich untersucht. Die Reaktion mit aromatischen oder aliphatischen Aldehyden zu Oxazolinonen 3 ist allgemein; mit Ketonen reagiert namentlich 1 ( $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$ ) sehr gut. An den «trägen Dipol» aus 1 ( $R^1 = R^2 = \text{H}$ ) addieren Ketone dann gut, wenn die Ketogruppe durch Substituenten mit -I- und -M-Effekt aktiviert ist<sup>1</sup>. Alle diese intermolekularen Additionen verlaufen regiospezifisch im Sinne der Formel 3. In Chinonen addieren primär die C,C-Doppelbindungen. Acrylester und Acrylonitrile und ihre Derivate geben, wie PADWA und seine Gruppe gezeigt haben<sup>2</sup>, Pyrroline. Die präparativen Ausbeuten in allen diesen Reaktionen liegen zwischen etwa 30 und 90%.



(R<sup>5</sup> =  $\alpha$ -Halogenalkyl, R<sup>6</sup> = Alkyl;  
R<sup>5</sup> = Alkyl, R<sup>6</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)



<sup>1</sup> P. CLAUS, TH. DOPPLER, N. GAKIS, M. GEORGARAKIS, H. GIEZENDANNER, P. GILGEN, H. HEIMGARTNER, B. JACKSON, M. MÄRKY, N. S. NARASIMHAN, H. J. ROSENKRANZ, A. WUNDERLI, H.-J. HANSEN und H. SCHMID, *IV. IUPAC Symposium on Organic Photochemistry, Baden-Baden 1972*; *Pure & Appl. Chem.* 33 (1973) 339.

<sup>2</sup> A. PADWA, *IV. IUPAC Symposium on Organic Photochemistry, Baden-Baden 1972*; A. PADWA, M. DHARAN, J. SMOLANOFF und S. I. WETMORE jr., *Pure & Appl. Chem.* 33 (1973) 269.

Glatte 1,3-dipolare Additionen mit den photochemisch erzeugten Dipolen gehen auch Verbindungen mit aktivierten C,C-Dreifachbindungen oder aktivierten Nitrilgruppen ein. Besonders bemerkenswert ist der Befund, wonach selbst die Carbonylgruppe von leicht aktivierten Estern ( $\alpha$ -Halogen-carbonsäurealkylester, Carbonsäurephenyl- oder trifluoräthylester, u. a. m.) glatt zu Oxazolinonen vom Typ 4 reagiert. Dasselbe gilt für die Reaktion der Dipole 2 mit Kohlendioxid; die in guter Ausbeute resultierenden, sonst nur in Einzelfällen herstellbaren Isoazlactone 5 stellen konservierte Dipole 2 dar, da sie aus 5 durch Bestrahlung regeneriert werden können. Da 2 mit Kohlendioxid reagiert, ist es nicht verwunderlich, daß auch Verbindungen mit anderen kumulierten Doppelbindungen (Ketene, Isocyanate, Isothiocyanate, Carbodiimide) diese Additionen zeigen. Hierbei entstehen zum großen Teil bisher noch unbekannte Heterozyklen.

Fehlt dem Dipol 2 ein Partner, so reagiert er mit seinem Vorläufer, dem Azirin 1, zu (photochemisch nicht stabilen) Dimeren des Typs 6<sup>1,2</sup>.

Schließlich ist es auch möglich, im selben «Topf» gleichzeitig und abgestuft durch Photolyse aus dem Azirin den Dipol und aus einem anderen Material das Dipolarophil zu erzeugen; so liefert beispielsweise Campher (via Norrish-Typ I-Spaltung) und 1 ( $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$ ) das Produkt 7. Eine intramolekulare Variante der Azirinphotoreaktion stellt die Photoisomerisierung 8  $\rightarrow$  9 dar.

Durch Bestrahlung von 1 ( $R^1 = R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ) bei  $-185^\circ$  in einer Glasmatrix kann man den entsprechenden Dipol 2 ( $R^1 = R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ) «sehen»<sup>3</sup>; mit 366-nm-Licht wird er in 1 zurückverwandelt, und selbst bei  $-150$  bis  $-160^\circ$  reagiert er mit Trifluoressigsäure-methylester zum Oxazolin 4 ( $R^5 = \text{CF}_3$ ,  $R^6 = \text{CH}_3$ ).

Der Vortragende dankt sehr allen seinen unter <sup>1</sup> und <sup>3</sup> erwähnten Mitarbeitern.

<sup>3</sup> W. SIEBER, geplante Dissertation, Universität Zürich.

Autoreferat

## Photographisches Kolloquium der ETH Zürich

14. Dezember 1972

J. EGGERS (Agfa-Gevaert AG, Leverkusen), *Übersicht über die Anwendung der ESR-Spektroskopie in der photographischen Forschung*

Ein Elektronenspinresonanz (ESR)-Signal zeigt spezifisch das Vorhandensein von ungepaarten Elektronen an, wobei die Wechselwirkung des Elektronenspins mit dem Bahnmoment (bei paramagnetischen Ionen), Kristallfeldern oder Liganden (bei Komplexen paramagnetischer Ionen) zur Aufspaltung des Grundsignals in Feinstrukturlinien führt. Bei Wechselwirkung mit Kernen, die ein magnetisches Moment besitzen, treten sogenannte Hyperfeinstrukturlinien auf (z. B. bei organischen Radikalen <sup>1</sup>H, <sup>14</sup>N, bei dotierten Silberhalogenidkristallen <sup>107</sup>Ag, <sup>109</sup>Ag, <sup>35</sup>Cl). Wenn weitere magnetische Kerne im Aufenthaltsbereich des ungepaarten Elektrons im Kristall vorhanden sind, wird zusätzlich die sogenannte Superhyperfeinstrukturaufspaltung beobachtet. Man erhält also nicht nur Auskunft über das Vorhandensein eines ungepaarten Elektrons, sondern auch über dessen Aufenthaltsbereich und über die Art der in Wechselwirkung tretenden Kerne mit magnetischem Moment.

Beispiele für Anwendungsmöglichkeiten, welche im Zusammenhang mit Problemen der photographischen Forschung stehen, sind:

1. Oxydation von Entwicklersubstanzen
2. Spektrale Sensibilisierung
3. Photovernetzung
4. Paramagnetische Zentren in Silberhalogenidkristallen
5. Paramagnetische Zentren in Zinkoxid

Zu 1: Da die Lebensdauer der Radikale, welche bei der Oxydation von photographischen Entwicklersubstanzen auftreten, sehr kurz ist, müssen Methoden zu Hilfe genommen werden, welche die Konstanz der Radikalkonzentration während der Meßzeit garantieren. Dies ist z. B. die Durchflußmethode. Registriert wird die Änderung der magnetischen Suszeptibilität  $\chi'$  bei Änderung des Magnetfeldes  $H$ , d. h.  $d\chi'/dH$ .

Die Lage einer Signallinie wird durch den sogenannten  $g$ -Wert charakterisiert<sup>1</sup>. Durch Abschalten des Durchflusses kann man die Zeitabhängigkeit der Radikalkonzentration verfolgen, wobei auf diejenige Magnetfeldstärke konstant eingestellt wird, bei der das Maximum des Signals aufgezeichnet wird.

In organischen Radikalen von der Art der Semichinone ist das ungepaarte Elektron über den Bereich des  $\pi$ -Elektronensystems verschmiert. Als Kerne mit magnetischem Moment kommen hauptsächlich  $^1\text{H}$  und  $^{14}\text{N}$  in Betracht. Das Hyperfeinstrukturspektrum hängt außer von der Zahl und der Art der Kerne davon ab, ob bei mehreren Kernen diese gleich stark koppeln oder nicht. Die Kopplungsstärke wird von der gesamten Umgebung im Molekül mitbestimmt, so daß nur im Molekül symmetrisch angeordnete Kerne gleiche Kupplungskonstanten aufweisen. Die Größe der Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons zu den einzelnen Kernen bestimmt die Größe der Aufspaltungsfaktoren. Radikale ohne Atomkern mit magnetischem Moment zeigen im Spektrum nur eine Linie: ein Beispiel ist das Tetrahydroxysemichinonanion<sup>2</sup>. Beispiele für Radikale mit ungleichartigen Protonen sind: Hydroxysemichinonsulfosäure mit zwei Protonen und vier Linien, Hydroxysemichinonanion und Semichinonsulfosäure mit jeweils drei Protonen und acht Linien<sup>2</sup>. Äquivalente Protonen haben gleiche Aufspaltungsfaktoren und wegen der Überlagerungen Linien unterschiedlicher Höhe. Beispiele hierfür sind: das Semichinonanion mit vier äquivalenten Ringprotonen. Das Spektrum (5 Linien im Verhältnis 1:4:6:4:1)<sup>3</sup> unterscheidet sich deutlich vom neutralen Semichinonradikal, das wegen des zusätzlichen Protons an einem Sauerstoff andere Symmetrieverhältnisse besitzt (Intensitätsverhältnisse der Linien: 1:2:1:1:2:1:2:1:2:4:2:2:4:2:1:2:1:1:2:1)<sup>4</sup>. In Lösungen von oxydierten Entwicklersubstanzen liegen oft Gemische von Radikalen vor. Wird z. B. Hydroxyhydrochinon in Anwesenheit von Sulfid mit Ferricyanid oxydiert, so beobachtet man die Spektren von Hydroxysemichinon und Hydroxysemichinonsulfosäure nebeneinander<sup>2</sup>. Die Spektren werden sehr linienreich, wenn  $^{14}\text{N}$ -Atome in Wechselwirkung mit dem ungepaarten Elektron treten. So ergeben sich nach Berechnung gemäß der Konstitution für das  $\text{N-N}$ -Diäthylsemichinondiimin 1701 und für das 1-Phenyl-3-pyrazolidonradikal 1458 Linien.

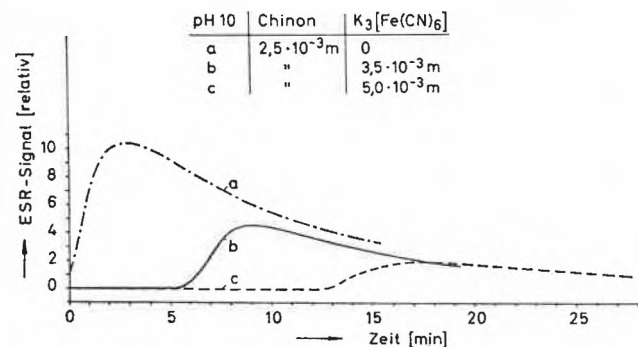


Abb. 1

Durch Messung der Zeitabhängigkeit der Radikalkonzentration lassen sich Aussagen über den Mechanismus und die Kinetik von Oxydations- und Folgereaktionen gewinnen.  $p$ -Benzochinon bildet bei pH 10 Semichinon; den Konzentrationsverlauf zeigt Kurve a in Abb. 1. Setzt man außerdem Ferricyanid bei Reaktionsbeginn zu, so entsteht zunächst kein Semichinon, sondern das Ferricyanid wird reduziert. Nach einer gewissen Zeit, die von der zugesetzten Menge Ferricyanid abhängt, ist das Ferricyanid verbraucht; nun kann sich sekundär Semichinon bilden (Abb. 1, Kurven b und c). Man kann auf diese Weise feststellen, wie viele Oxydationsäquivalente das Hydrochinon über den zum Chinon führenden 2-Äquivalent-Prozeß hinaus verbraucht. Andere Beispiele sind: der Einfluß von Gelatine und Arginin auf die Bildung und Zerstörung des Semichinons<sup>5</sup>, die Verfolgung des zeitlichen Verlaufs der Semichinondiiminzerstörung durch Folgereaktionen<sup>6</sup> sowie der Zeitverlauf der Semichinonkonzentration und der gebildeten Schwärzung bei der Entwicklung eines Filmstreifens in Lithentwickler (Abb. 2)<sup>7</sup>.

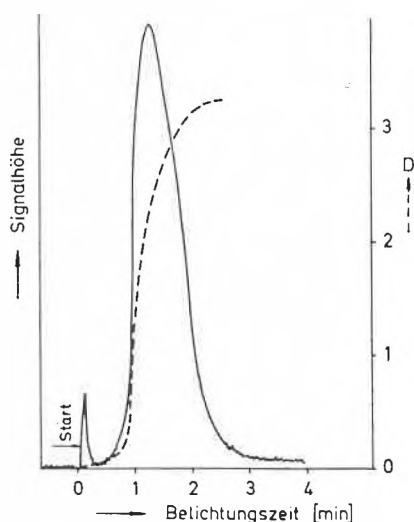


Abb. 2

Zu 2: Wenn bei Belichtung ein Elektronenübergang vom Farbstoffmolekül zum Silberhalogenid stattfindet, wäre es nicht ausgeschlossen, daß ungepaarte Elektronen im Sensibilisator oder paramagnetische Zentren im Silberhalogenid auftreten, die dann mit ESR-Spektroskopie nachzuweisen wären. Es wurde gezeigt<sup>8</sup>, daß Sensibilisatorfarbstoffe auf  $\text{AgBr}$  adsorbiert, durch Belichtung bei  $77^\circ\text{K}$  ein einfaches Signal erzeugen, das bei Abschalten der Belichtung langsam und unvollkommen, bei Erwärmung momentan verschwindet. Eine eindeutige Zuordnung konnte weder hier noch bei ESR-Messungen an Komplexen von Sensibilisatorfarbstoffen mit verschiedenen Akzeptoren<sup>9</sup> gefunden werden.

<sup>1</sup> Siehe z. B. G. SCHOFFA, *Elektronenspinresonanz in der Biologie*, Verlag Braun, Karlsruhe 1964.

<sup>2</sup> H. G. FITZKY, J. EGGERS und K. FRANK, *Photogr. Korr.* 103 (1967) 60.

<sup>3</sup> B. VENKATARAMAN und G. K. FRAENKEL, *J. Chem. Physics* 23 (1955) 588.

<sup>4</sup> T. E. GOUGH, *Trans. Faraday Soc.* 62 (1966) 2321.

<sup>5</sup> J. EGGERS, *Photogr. Sci. Engng.* 15 (1971) 128.

<sup>6</sup> J. EGGERS, Jubiläumsfestschrift 100 Jahre Photographische Gesellschaft Wien, 1961, S. 40.

<sup>7</sup> F. SCHELFAUT und H. G. FITZKY, private Mitteilung.

<sup>8</sup> W. C. NEEDLER, R. L. GRIFFITH und W. WEST, *Nature* 191 (1961) 902.

<sup>9</sup> J. E. LUVALLE, A. LEIFER, M. KORAL und M. COLLINS, *J. Physic. Chem.* 67 (1963) 2635.

ESR-Messungen sind auch zur Identifizierung von Triplettzuständen geeignet, wobei die gegenseitige Dipolwechselwirkung der beiden ungepaarten Elektronen eine sogenannte Nullfeldaufspaltung ergibt, die zu einer Feinstruktur des ESR-Signals führt, deren Werte vom Abstand der Punktdipole abhängen ( $\sim 1000$  Gauß bei einigen Å Abstand). Bei eingefrorenen alkoholischen Lösungen von Cyaninfarbstoffen<sup>10</sup> zeigen die Nullfeldaufspaltungsparameter eine reguläre Abhängigkeit von der Kettenlänge des konjugierten  $\pi$ -Elektronen-Systems.

An Zinkoxid wurden paramagnetische Oberflächenzustände von adsorbierten Sensibilisatormolekülen festgestellt<sup>11</sup>, die vom äußeren Sauerstoffdruck abhängen, d. h. Sauerstoffzentren der Oberfläche sind bei der Sensibilisierung des photochemischen Prozesses im Zinkoxid mit im Spiel.

**Zu 3:** Bei der Photovernetzung von Polyvinylcinnamat<sup>12</sup> durch UV-Bestrahlung treten Radikale auf. Das ESR-Spektrum zeigt eine starke Einzellinie, die in der nachfolgenden Dunkelpause unverändert bleibt (Cinnamoylradikal), und ein schwächeres Quartett, das nach Abschalten der Belichtung abnimmt (Hauptkettenradikal).

**Zu 4:** Man suchte lange nach ESR-Signalen von ungepaarten Elektronen in belichteten reinen Silberhalogeniden. Die neueren Arbeiten<sup>13</sup> zeigen deutlich, daß ungepaarte Elektronen mit größerer Aufenthaltswahrscheinlichkeit an einem Ort (und nur solche geben ein ESR-Signal) in Silberhalogenidkristallen dann auftreten, wenn Dotierungen mit Fremddionen zu paramagnetischen Zentren führen. Das einzige Zentrum, das auch ohne Dotierung aufzutreten scheint, ist das bei 20°K durch Bestrahlung von AgCl gebildete paramagnetische  $Ag^{2+}$ -Zentrum, das dem Einfang eines Defektelektrons an einem  $Ag^+$ -Ion entspricht. Das ESR-Spektrum lieferte<sup>14</sup> die Wechselwirkung mit dem Kernspin des Silbers und des Chlors. In chalkogendotierten Silberhalogeniden entstehen in Abhängigkeit von der Bestrahlungstemperatur unterschiedliche Zentren<sup>15</sup>.  $Fe^{2+}$ - und  $Cu^+$ -Ionen im Silberhalogenidgitter fangen bei Belichtung Defektelektronen ein, was an der Entstehung der ESR-Signale von  $Fe^{3+}$  und  $Cu^{2+}$  verfolgt werden kann.

**Zu 5:** Zinkoxidpulver, das für elektrophotographische Zwecke brauchbar ist, besitzt paramagnetische Zentren an der Oberfläche und im Innern der Kristalle, welche zu Signalen in der ESR-Spektroskopie führen. Einige Zentren sind photoempfindlich, andere sind vom Druck des Sauerstoffs der Umgebung abhängig. Die Linie  $g = 1,954$  wird dem Sauerstoffzwischen-gitterion, das bei Belichtung durch Defektelektroneneinfang eine negative Ladung verloren hat<sup>14, 15, 16, 17, 18</sup>, die Linie  $g = 1,958$  einer Sauerstoffdefektstelle, in der ein Elektron eingefangen ist<sup>15, 18</sup>, zugeschrieben. Weitere Linien werden wegen ihrer Abhängigkeit vom Sauerstoff mit verschiedenen an der Oberfläche adsorbierten Sauerstoffzentren in Zusammenhang gebracht.

Die ESR-Spektroskopie ist also zu einem wichtigen Hilfsmittel in der Erforschung photographischer und photochemischer Vorgänge geworden. Ihr Vorteil ist die hohe Empfind-

lichkeit und das spezifische Ansprechen auf ungepaarte Elektronen. Die Spektren sagen etwas über die Verteilung der Elektronen, die Anordnung von benachbarten Atomkernen mit Kernspin, über die Orientierung der Zentren in Kristallen und über den homöopolaren oder heteropolaren Bindungscharakter aus. Die Signalhöhe ist näherungsweise proportional der Konzentration der ungepaarten Elektronen. Die Messung der Zeitabhängigkeit erlaubt Rückschlüsse auf den Mechanismus und die Kinetik der stattfindenden Prozesse.

Herrn Dr. H. G. FITZKY danke ich für Überlassung der Versuchsunterlagen, Diskussionen und Durchsicht der Manuskripte.

Autoreferat

## Berner Chemische Gesellschaft

December 15th 1972

Dr. B. H. DAVIES (Department of Biochemistry and Agricultural Biochemistry, University College of Wales, Aberystwyth), *The Biosynthesis of Carotenes in Fungi*

The overall pattern of carotene biosynthesis in fungi emerged from studies carried out in Bern some twenty years ago. SCHOPFER and GROB<sup>1</sup> had shown that acetate stimulated the formation of  $\beta$ -carotene ( $\beta, \beta$ -carotene) by cultures of *Phycomyces blakesleeanus*, and the availability of <sup>14</sup>C-labelled acetic acid enabled GROB and BÜTLER<sup>2</sup> to show that the carotene molecule is formed by the tail-to-tail condensation of two halves, each consisting of four isoprene units joined head-to-tail. Subsequent studies, in which [<sup>2-14</sup>C] mevalonic acid (MVA) was converted into  $\beta$ -carotene by fungal cultures,<sup>3, 4</sup> confirmed this biosynthetic pattern. It is now established that the loss of  $C_1$  from MVA 5-pyrophosphate yields isopentenyl pyrophosphate (IPP) which isomerises to dimethylallyl pyrophosphate. Condensation of one molecule of the latter with one, two or three molecules of IPP yields, in turn, the pyrophosphates of geraniol (GPP,  $C_{10}$ ), farnesol (FPP,  $C_{15}$ ) and geranylgeraniol (GGPP,  $C_{20}$ ).<sup>5</sup> The first  $C_{40}$  hydrocarbon precursor of the coloured carotenes is formed by the dimerisation of GGPP, presumably with prephytoene pyrophosphate (PPPP)<sup>6</sup> acting as an intermediate (see Figure 1).

For some years now, studies on carotene biosynthesis have attempted to answer four basic questions. These are related to (a) the nature of the first  $C_{40}$  hydrocarbon, (b) the metabolic sequence by which this is dehydrogenated to the coloured carotenes, (c) the conversion of acyclic carotenes to isomers with cyclic end groups, e.g.  $\beta$ -carotene, and (d) the control of carotene formation.

The formation of the sterol precursor, squalene ( $C_{30}$ ) is presumed to occur by a series of reactions in which two molecules of FPP are converted into presqualene pyrophosphate (PSPP). The cyclopropylcarbinyl cation formed from PSPP by the loss of pyrophosphate is stabilised by the stereospecific transfer of a hydride ion from NADPH.<sup>7</sup> An analogous mechanism at the carotene level would result in the formation of lycopersene (7, 8, 11, 12, 15, 7', 8', 11', 12', 15'-decahydro- $\psi, \psi$ -carotene) from GGPP. These reactions have been demonstrated in purified enzyme systems and a requirement for NADPH

<sup>10</sup> R. A. PIERCE und R. A. BERG, *J. Chem. Physics* 56 (1972) 5087.

<sup>11</sup> H. G. FITZKY, *Photogr. Korr.* 103 (1967) 173.

<sup>12</sup> S. KIKUCHI und K. NAKAMURA, *Techn. Pap., Reg. Techn. Conf. Soc. Plast. Eng., Mid-Hudson Sect.* 1967, S. 175; *Chem. Abstr.* 70 (1969) Nr. 18, S. 27.

<sup>13</sup> Zusammenfassung: O. STASIW, *Mber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin* 19 (1971) Nr. 4/5, 285.

<sup>14</sup> M. HÖHNE und M. STASIW, *Phys. Status Sol.* 28 (1968) 247.

<sup>15</sup> J. SCHNEIDER und A. RÄUBER, *Z. Naturforsch.* 16a (1961) 712.

<sup>16</sup> C. H. GEISSLER und G. L. SIMMONS, *Physics Letters* 11 (1964) 111.

<sup>17</sup> H. G. FITZKY, *Elektrophotographie, Sonderheft der Photogr. Korr.* 1966, 35.

<sup>18</sup> D. HAHN, R. NINK und D. SEVERIN, *Phys. kondens. Materie* 5 (1966) 371.

<sup>1</sup> W. H. SCHOPFER und E. C. GROB, *Experientia* 6 (1950) 419.

<sup>2</sup> E. C. GROB und R. BÜTLER, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 1975.

<sup>3</sup> E. C. GROB, *Chimia* 11 (1957) 338.

<sup>4</sup> G. D. BRAITHWAITE und T. W. GOODWIN, *Biochem. J.* 76 (1960) 5.

<sup>5</sup> T. W. GOODWIN, in *Carotenoids*, Ed. O. ISLER, Birkhäuser, Basel 1971, S. 583.

<sup>6</sup> L. J. ALTMANN, L. ASH, R. C. KOWERSKI, W. W. EPSTEIN, B. R. LARSEN, H. C. RILLING, F. MUSCIO und D. E. GREGORIS, *J. Amer. Chem. Soc.* 94 (1972) 3257.

<sup>7</sup> W. W. EPSTEIN und H. C. RILLING, *J. Biol. Chem.* 245 (1970) 4597.

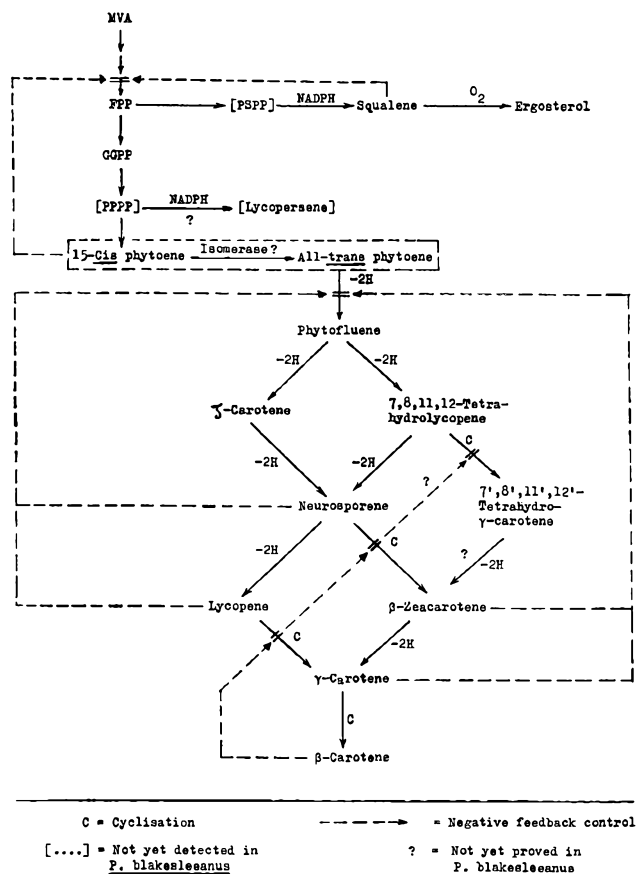


Figure 1. Carotene biosynthesis and its control in *Phycomyces blakesleeanus*

in the conversion of PPPP into lycopersene established.<sup>8</sup> There is, however, no strict requirement for NADPH in carotene formation in plants or fungi; the addition of NADPH merely stimulates squalene formation.<sup>9,10</sup> From this evidence, and the fact that the conjugated triene, phytoene (7,8,11,12,7',8',11',12'-octahydro- $\psi,\psi$ -carotene), rather than lycopersene, accumulates in microorganisms when dehydrogenation is blocked by mutation<sup>10</sup> or by diphenylamine (DPA),<sup>11</sup> it may be concluded that lycopersene is not an obligatory intermediate in carotene formation although it is formed<sup>12</sup> and may be dehydrogenated to phytoene in certain enzyme systems under the appropriate conditions.<sup>8</sup> Presumably the cyclopropyl-carbinyl cation arising from PPPP by the loss of pyrophosphate can be stabilised by the stereospecific loss of a proton to yield phytoene directly.

Although it has been recognised for some time that phytoene isolated from higher plant tissues has the 15-*cis* configuration,<sup>13</sup> it was only recently that samples from fungi and from higher plants were all shown to consist of two components, with the 13-*trans*,15-*cis*,13'-*trans* isomer predominating over the all-*trans*.<sup>14,15</sup> Phytoene is converted into lycopene ( $\psi,\psi$ -carotene) and other unsaturated carotenes by a sequence of dehydrogenation reactions.<sup>16</sup> Any isomerisation from *cis* to *trans* must occur at an early stage in the sequence because  $\zeta$ -carotene (7,8,7',8'-tetrahydro- $\psi,\psi$ -carotene), neurosporene (7,8-dihydro- $\psi,\psi$ -carotene) and lycopene generally have the all-*trans* configuration. The formation of the unsaturated carotenes is inhibited and phytoene, predominantly 15-*cis*, accumulates in a number of fungi when they are cultured in the presence of DPA; the removal of the DPA results in a resumption of unsaturated carotene synthesis but apparently not at the expense of the accumulated phytoene.<sup>17</sup> The results of recent

experiments on a lycopene-accumulating mutant (C9) of *P. blakesleeanus*, in which the carotene levels were assayed at various time intervals after the removal of DPA, are consistent with the view that it is the all-*trans* phytoene which is dehydrogenated to phytofluene (7,8,11,12,7',8'-hexahydro- $\psi,\psi$ -carotene).<sup>18</sup> Such a reaction sequence, isomerisation followed by dehydrogenation, corresponds to that in the photosynthetic bacterium, *Rhodospirillum rubrum*,<sup>19</sup> but differs from that in higher plants where dehydrogenation is thought to precede isomerisation.<sup>20</sup>

A cell-free system from the C9 mutant of *P. blakesleeanus* is capable of converting [<sup>14</sup>C] phytoene, in limited yield, into phytofluene and lycopene. The sequence of dehydrogenation of phytofluene to lycopene appears to be different in many microorganisms from that in higher plants. In the latter, phytofluene is converted first into  $\zeta$ -carotene, a conjugated heptaene in which the chromophore is at the centre of the molecule; in many bacteria (e.g. *R. rubrum*), the heptaene intermediate is the unsymmetrical isomer, 7,8,11,12-tetrahydrolycopene.<sup>21</sup> The name « $\theta$ -carotene» was coined by HAXO<sup>22</sup> for the conjugated heptaene isolated from *Neurospora crassa*; its absorption maxima lie between those of  $\zeta$ -carotene and 7,8,11,12-tetrahydrolycopene. It has recently been shown that both *N. crassa* and a high  $\beta$ -carotene mutant (C115) of *P. blakesleeanus* form both isomers of the heptaene, so that  $\theta$ -carotene is a mixture of the symmetrical and unsymmetrical conjugated heptaenes.<sup>18</sup> As samples of neurosporene from these fungi are identical with those from higher plant tissues, it is clear that phytofluene is dehydrogenated in fungi *via* alternative heptaene intermediates to neurosporene and thence to lycopene.

Although a general mechanism for the conversion of an acyclic end group of a carotene into a  $\beta$ -ring has been established in *P. blakesleeanus*,<sup>23</sup> the exact nature of the cyclisation substrate is not clear. Considerable evidence can be cited in support of the cyclisation of lycopene to  $\beta$ -carotene, with  $\gamma$ -carotene ( $\beta,\psi$ -carotene) as an intermediate. The only direct evidence for this, an enzymic conversion of [<sup>14</sup>C] lycopene into  $\beta$ -carotene, comes from work on higher plants but there is indirect evidence from studies on fungi; the addition of such cyclisation inhibitors as 2-(*p*-chlorophenylthio)triethylamine hydrochloride (CPTA)<sup>24</sup> or nicotine<sup>25,26</sup> to cultures of fungi

<sup>8</sup> A. A. QURESHI, F. J. BARNES and J. W. PORTER, *J. Biol. Chem.* 247 (1972) 6730.

<sup>9</sup> J. M. CHARLTON, K. J. TREHARNE and T. W. GOODWIN, *Biochem. J.* 105 (1967) 205.

<sup>10</sup> P. M. BRAMLEY, B. H. DAVIES and J. A. WHITEHEAD, quoted by B. H. DAVIES, *Pure Appl. Chem.* 1973, in press.

<sup>11</sup> B. H. DAVIES, D. JONES and T. W. GOODWIN, *Biochem. J.* 87 (1963) 326.

<sup>12</sup> E. C. GROB, K. KIRSCHNER and F. LYNEN, *Chimia* 15 (1961) 308.

<sup>13</sup> F. B. JUNGALWALA and J. W. PORTER, *Arch. Biochem. Biophys.* 110 (1965) 291.

<sup>14</sup> AUNG THAN, P. M. BRAMLEY, B. H. DAVIES and A. F. REES, *Phytochem.* 11 (1972) 3187.

<sup>15</sup> N. KHATOON, D. E. LOEBER, T. P. TOUBE and B. C. L. WEEDON, *Chem. Commun.* 1972, 996.

<sup>16</sup> J. W. PORTER and R. E. LINCOLN, *Arch. Biochem.* 27 (1950) 390.

<sup>17</sup> T. W. GOODWIN, *Biochem. J.* 50 (1952) 550.

<sup>18</sup> B. H. DAVIES and A. F. REES, quoted by B. H. DAVIES, *Pure Appl. Chem.* 1973, in press.

<sup>19</sup> P. M. BRAMLEY, B. H. DAVIES and A. F. REES, unpublished work.

<sup>20</sup> S. C. KUSHWAHA, G. SUZUE, C. SUBBARAYAN and J. W. PORTER, *J. Biol. Chem.* 245 (1970) 4708.

<sup>21</sup> B. H. DAVIES, *Biochem. J.* 116 (1970) 93.

<sup>22</sup> F. T. HAXO, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* 12 (1955) 169.

<sup>23</sup> T. W. GOODWIN and R. J. H. WILLIAMS, *Biochem. J.* 94 (1965) 5 C.

<sup>24</sup> C. W. COGGINS jr., G. L. HENNING and H. YOKOYAMA, *Science* 168 (1970) 1589.

<sup>25</sup> T. W. GOODWIN, *Biochem. J.* 128 (1972) 11 P.

<sup>26</sup> P. M. BRAMLEY and B. H. DAVIES, quoted by B. H. DAVIES, *Pure Appl. Chem.* 1973, in press.

which normally form  $\beta$ -carotene results in the accumulation of lycopene. On the other hand, experiments with *Rhizophlyctis rosea* indicated that lycopene could not be a precursor of  $\gamma$ -carotene although they did not suggest a specific alternative route for  $\gamma$ -carotene formation.<sup>27</sup> An alternative cyclisation pathway in *P. blakesleeanus* was revealed by the isolation of  $\beta$ -zeacarotene (7',8'-dihydro- $\beta$ , $\psi$ -carotene) from DPA-inhibited cultures.<sup>28</sup> The removal of DPA resulted in the formation of  $\beta$ -carotene; apparently at the expense of  $\beta$ -zeacarotene;<sup>29</sup> thus an alternative pathway of  $\beta$ -carotene biosynthesis, via neurosporene,  $\beta$ -zeacarotene and  $\gamma$ -carotene is indicated. The recognition of the existence of the unsymmetrical conjugated heptaene, 7,8,11,12-tetrahydrolycopene, in fungi prompted a recent successful search for its monocyclic isomer, 7',8',11',12'-tetrahydro- $\gamma$ -carotene. The isolation of this novel carotene from DPA-inhibited cultures of the C115 mutant of *P. blakesleeanus*<sup>30</sup> suggests yet another alternative cyclisation pathway.

These apparently conflicting results, however, have arisen from a number of indirect experiments on different organisms and some of the actual results are open to other interpretations. The real problem of carotenoid biosynthesis, and this is no less true of carotene formation than it is of more complex fields such as the biosynthesis of spirilloxanthin in *R. rubrum*,<sup>31</sup> is the extent to which a perfectly plausible biogenetic scheme, written down on the basis of the structures of a number of carotenoids, represents the reality of either a matrix of alternative biosynthetic pathways or a simple linear pathway accompanied by spurious side reactions which are due to low substrate specificities on the part of the limited number of enzymes concerned.

Investigations of the cyclisation problem by more direct methods have become possible with the preparation, from the C115 mutant of *P. blakesleeanus*, of a crude enzyme system capable of converting [2-<sup>14</sup>C] MVA into  $\beta$ -carotene. This incorporation can be diluted out by the addition, in detergent, of suitable unlabelled carotenes, which are found to carry radioactivity on reisolation after the anaerobic incubation.  $\gamma$ -Carotene, inevitably the immediate precursor of  $\beta$ -carotene, is the most efficient trapping agent and neurosporene is also very effective. The lower efficiencies of lycopene and  $\beta$ -zeacarotene as trapping agents are such that they indicate the simultaneous operation of alternative cyclisation routes, with that through lycopene being quantitatively slightly more important than that through  $\beta$ -zeacarotene.<sup>26</sup> Methods are also available for the preparation of <sup>14</sup>C-labelled lycopene,  $\gamma$ -carotene and neurosporene with high specific activities. These can be added to the enzyme in detergent and are converted, albeit in low yield, into  $\beta$ -carotene, with  $\gamma$ -carotene showing the highest percentage incorporation; the relatively low incorporations may be due to the difficulty of introducing an intermediate substrate into an enzyme aggregate. The incorporation of [<sup>14</sup>C] neurosporene into  $\beta$ -carotene is diluted out equally by the addition of unlabelled  $\beta$ -zeacarotene or lycopene, both of which trap an equivalent amount of radioactivity.<sup>26</sup> Thus all our work with the cell-free system from the C115 mutant of *P. blakesleeanus* points to the actual operation of alternative pathways of cyclisation under the experimental conditions employed. It has not been possible to ascertain whether the cyclisations of neurosporene and lycopene are carried out by separate, specific, enzymes or by the same, less specific, enzyme; nor, of course, has it been possible to determine whether the alternative pathways operate in the whole organism, as opposed to under the artificial conditions of an enzymic incubation.

<sup>27</sup> B. H. DAVIES, *Biochem. J.* 80 (1961) 40 P.

<sup>28</sup> R. J. H. WILLIAMS, B. H. DAVIES and T. W. GOODWIN, *Phytochem.* 4 (1965) 759.

<sup>29</sup> B. H. DAVIES, J. VILLOUTREIX, R. J. H. WILLIAMS and T. W. GOODWIN, *Biochem. J.* 89 (1963) 96 P.

<sup>30</sup> B. H. DAVIES and A. F. REES, unpublished work.

<sup>31</sup> B. H. DAVIES, *Biochem. J.* 116 (1970) 101.

The addition of individual carotenes to the enzyme system forming  $\beta$ -carotene from [2-<sup>14</sup>C] MVA has also revealed evidence of the negative feedback control of carotene formation.<sup>26</sup> The addition of a large concentration of  $\beta$ -carotene itself causes the accumulation of radioactivity in both neurosporene and lycopene; this effect can be interpreted in terms of a negative feedback control of the first cyclisation enzyme by the eventual product. In a similar way, it has been shown that neurosporene, lycopene,  $\beta$ -zeacarotene and  $\gamma$ -carotene, but not  $\beta$ -carotene, can inhibit phytoene desaturation and that high concentrations of phytoene (a mixture of both isomers) or squalene reduce the incorporation of [2-<sup>14</sup>C] MVA into the terpenoids as a group. The failure of  $\beta$ -carotene to inhibit phytoene metabolism is also reflected in the growth characteristics of aerated submerged cultures of the *P. blakesleeanus* mutants. In the  $\beta$ -carotene accumulating C115 mutant, no phytoene accumulates in the later stages of growth, in contrast to the situation in the lycopene-forming C9 cultures, where phytoene accumulates and radioactivity from [2-<sup>14</sup>C] MVA appears in phytoene rather than in lycopene when the lycopene level is high.<sup>26</sup> This latter effect confirms the negative feedback control exerted by lycopene on the phytoene-dehydrogenating system.

It is a pleasure to acknowledge with gratitude the major contributions made to these studies by P. M. BRAMLEY and AVERIL F. REES. Our work is supported by a Science Research Council research grant.

Summarized by the author

## Chemische Gesellschaft Zürich

January 10, 1973

P. CORRADINI (Istituto Chimico, Università di Napoli), *Conformational Isomorphism in Polymeric Systems*

The observation of different geometries of a given molecule or molecular fragment in the crystalline state has been made recently in a number of cases both for low and high molecular weight substances.

Such observations of different molecular geometries are generally associated with the existence of a flat minimum or with the existence of different almost isoenergetic minima in the multidimensional conformational energy surface for the isolated molecule.

Examples of such observations are given for a series of stereoregular polymers, according to the following classification:

### 1) Conformational Polymorphism

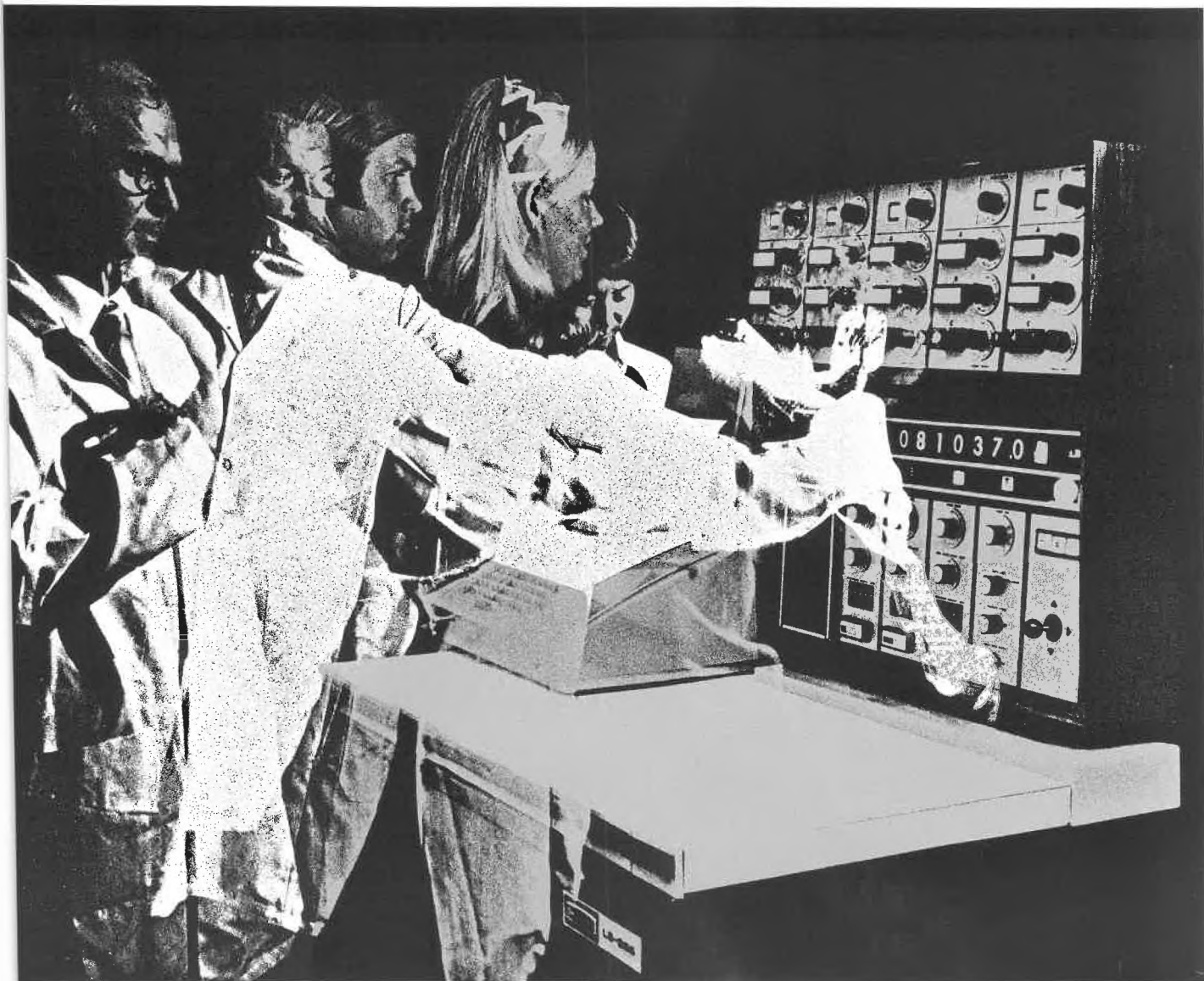
Different almost isoenergetic conformers of the same macromolecule are observed in different polymorphic modifications of the same polymer.

The two conformers may correspond to the same minimum of the conformational energy map (i. e. : isotactic poly- $\alpha$ -butene, 11/3 and 3/1 helices; the two conformations of the main chain correspond to successions of TG pairs of very similar internal rotation angles) or to different minima of the conformational energy map (i. e. : syndiotactic polypropylene; with observed successions of the internal rotation angles TTTT or (TTGG)<sub>2</sub> in the two polymorphs<sup>1</sup>.

### 2) Conformational Symmorphisms

Different almost isoenergetic conformers of the same macromolecule may be represented, typically in a 1 : 1 ratio, on non-equivalent sites within the same crystal structure.

<sup>1</sup> G. NATTA, P. CORRADINI and P. GANIS, Prediction of the Conformation of the Chain in the Crystalline State of Tactic Polymers, *J. Polymer Sci.* 58 (1962) 1191.



Let's say your department needs 18 different windows at the same time... We give them to you. In one unit.

Now, our designers have extended the proven Beckman LS liquid scintillation systems into a whole new series of 300 sample instruments. Which is good news for researchers, either singly or six at a time.

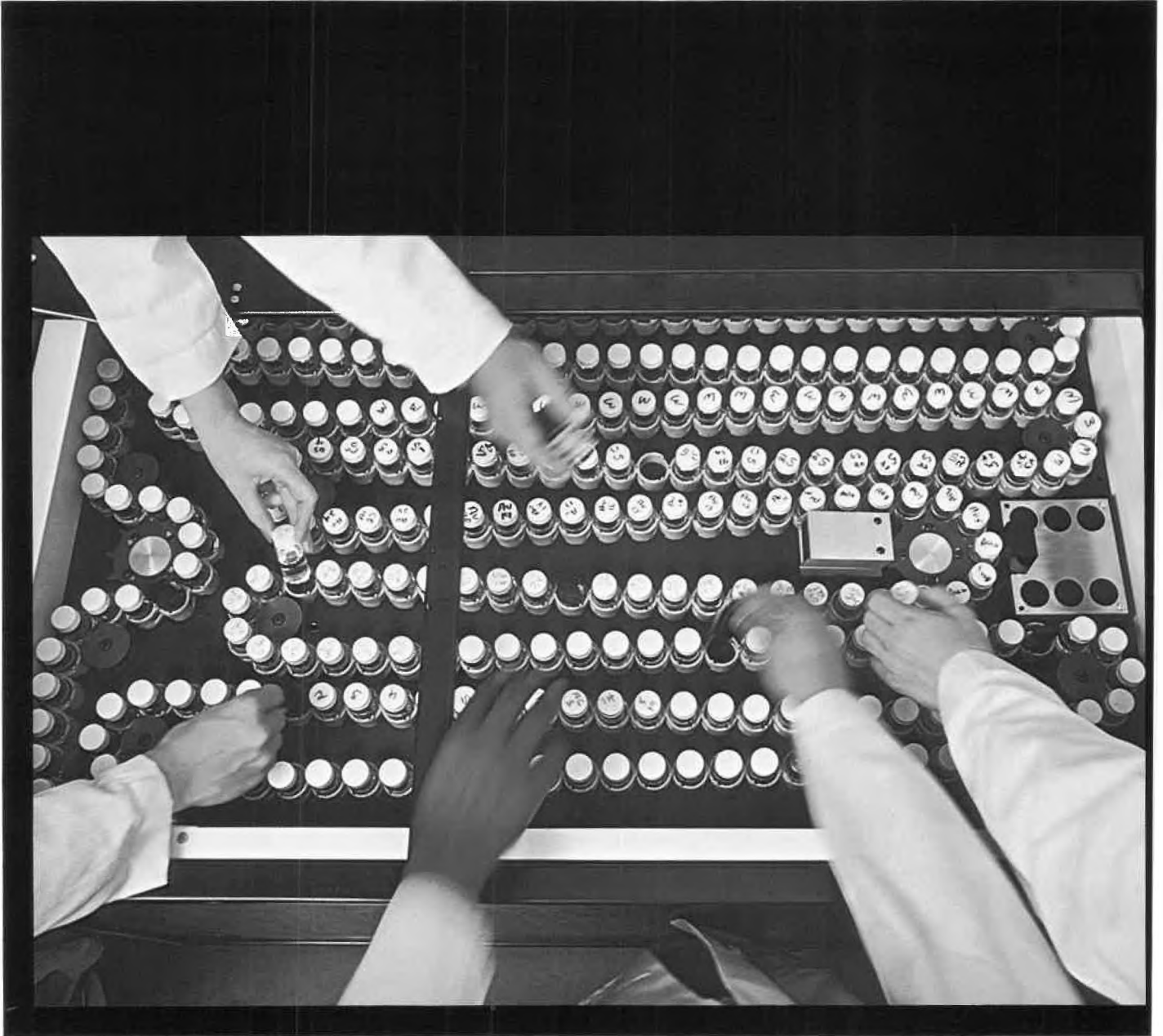
The 300 sample systems are available in standard or multiuser configuration. There is the right model for any possible LS application.

Any of the new LS-300 series, of course, will let one investigator continuously count 300 samples. Automatically, unattended, even over a weekend.

It makes good sense to have a 300 sample instrument with the multiuser module. For fuller details please write to the Nuclear Department, Beckman Instruments International S.A.

**Beckman**<sup>®</sup>

Instruments International S.A.  
17, rue des Pierres-du-Niton  
1207 Geneva · Switzerland



## 300-sample capability is best when it's multiple-user, too.

Our liquid scintillation systems actually give six users separate, optimum control over three channels apiece-18 totally different parameters. Independent control over window settings, isotopes, cocktails, preset time, preset error; and control over system gain. With either external standard ratio or channels ratio. And those six different users needn't operate on a "same-program" basis.

The ideal arrangement, where each user can count more accurately, conveniently, and faster than ever before. The multiuser module can be added to our range of modern 200 and 300 sample systems at any time in your laboratory. Beckman maintain their flexibility in the field of liquid scintillation.

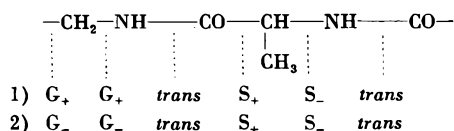
For fuller details write to the Nuclear Department, Beckman Instruments International S.A.



**Beckman**

Instruments International  
17, rue des Pierres-du-N  
1207 Geneva · Switzerland

An example is provided by the alternated copolymer poly (Ala-Gly); LOTZ and KEITH<sup>2</sup> have found in the crystals two kinds of chains differing in conformation as follows:



### 3) Conformational isomorphism

This case corresponds to the statistical observation of two or more different conformations of the same molecular fragment in the same site of the crystal.

A clear observation of this kind has been made for the first time by DUNITZ<sup>3</sup> in the case of a low molecular weight compound.

In the case of macromolecular substances some observations have been made in the last few years.

A classification of the possible case of conformational isomorphism in polymers can be made as follows:

- (1) Nearly isosteric up and down helical macromolecules (with the same sense of chirality) may substitute themselves more or less at chance along the same axis (an example is provided by isotactic poly-3-methyl-butene<sup>4</sup>).
- (2) The chain atoms may assume in the same crystal different nearly isosteric conformations, this is the case of the high temperature modification of 1-4 *trans* polybutadiene<sup>5</sup> and of 1-4 *cis* polyisoprene<sup>6</sup>.
- (3) The geometry of the main chain, being fixed the atoms of the lateral groups may assume in the same crystal, more or less at random, different conformations. This is the case, for instance, of isotactic poly-S-3-methylpentene<sup>7</sup>.

Furthermore, in a broader sense, it is possible to speak of conformational isomorphism also in the case of point and line defects in polymers, whenever they are due to different conformations of portions of the macromolecules, tolerated by the crystal lattice.

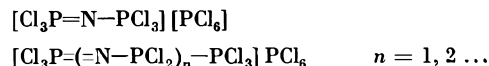
Calculations of the conformational energy involved in some kind of "defects", such as folds and kinks in polyethylene<sup>8</sup>, show their feasibility. Summarized by the author

- <sup>2</sup> B. LOTZ and H. D. KEITH, Crystal Structure of Poly (L-Ala-Gly) II. A Model for Silk I, *J. Mol. Biol.* 61 (1971) 201.
- <sup>3</sup> J. D. DUNITZ, H. ESER, M. BIXON and S. LIFSON, Die Strukturen der mittleren Ringverbindungen, XIII: Zwei neue Konformationen des Cyclodecanringes, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) No. 163, p. 1572.
- <sup>4</sup> P. CORRADINI, P. GANIS and V. PETRACCONI, Crystal Structure of Isotactic Poly (3-Methyl Butene 1), *Eur. Polymer J.* 6 (1970) 281.
- <sup>5</sup> P. CORRADINI, On the Chain Conformation of the High Temperature Polymorph of *trans*-1,4-Polybutadiene, *Polymer Letters* 7 (1969) 211.
- <sup>6</sup> P. CORRADINI, C. PEDONE and E. BENEDETTI, unpublished data.
- <sup>7</sup> V. PETRACCONI, P. GANIS, P. CORRADINI and G. MONTAGNOLI, A Case of Conformational Isomorphism in Polymers. The Crystal Structure of Isotactic Poly (S)-3-Methylpentene-1, *Eur. Polymer J.* 8 (1972) 99.
- <sup>8</sup> V. PETRACCONI, G. ALLEGRA and P. CORRADINI, Minimum Potential Energy Calculations of Folds and Kinks in Polyethylene Crystal, *J. Polymer Sci. C* 38 (1972) 419.

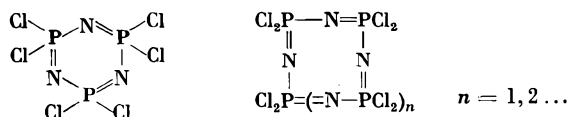
Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Section Chimie  
17. Januar 1973

EKKEHARD FLUCK (Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart), *Einige neue Ergebnisse der Phosphor-Stickstoff-Chemie*

Phosphorpentachlorid reagiert mit Stickstoffderivaten, die Lewis-Basen darstellen. Die Umsetzung mit Ammoniak führt über die isolierbaren Phosphornitridhexachlorophosphate verschiedener Kettenlängen

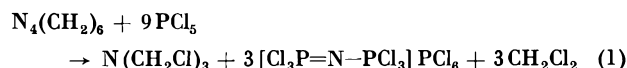


zu den ringförmigen Phosphornitridchloriden:

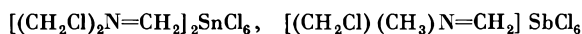


Der Reaktionsweg läßt sich mit Hilfe der <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie im einzelnen verfolgen.

Phosphornitridchloride sind auch das Umsetzungsprodukt von PCl<sub>5</sub> mit Hexamethyltetramin. Die durch Gl. (1) zu beschreibende Reaktion



liefert daneben Tris(chlormethyl)amin, N(CH<sub>2</sub>Cl)<sub>3</sub>. Die Ausbeute beträgt, auf Gl. (1) bezogen, nahezu 100%. Auf analoge Weise entsteht bei der Reaktion von 1,3,5-Trimethylhexahydro-s-triazin mit PCl<sub>5</sub> Methyl-bis(chlormethyl)amin. Beide Amine liegen im Gegensatz zu dem schon seit längerem bekannten Dimethyl-chlormethylamin im festen und gelösten Zustand molekular vor. An geeignete Akzeptoren wird jedoch ein Chlorion leicht unter Bildung der entsprechenden Imoniumsalze, z. B.

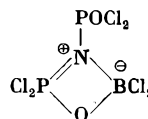


abgegeben. Ausgehend von den beiden Chlormethylaminen konnte eine Reihe einfacher organischer Verbindungen, die bislang nicht in der Literatur beschrieben waren, hergestellt werden, u. a.



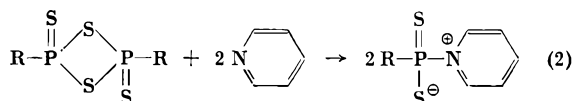
Die Umsetzung der Chlormethylamine mit sekundären Aminen macht Bis(dialkylamino)methane sehr leicht zugänglich.

Mit NH<sub>3</sub>·BF<sub>3</sub> setzt sich PCl<sub>5</sub> zu [Cl<sub>3</sub>P=N-PCl<sub>3</sub>] BCl<sub>4</sub> (I) um, von dem ausgehend durch Reaktion mit SO<sub>2</sub> ein neues Vierringsystem isoliert werden konnte:

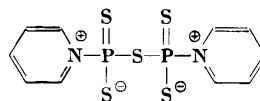


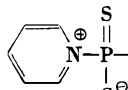
Die Fluorierung von I mit AsF<sub>3</sub> führt zu der Verbindung P<sub>6</sub>N<sub>3</sub>F<sub>21</sub>, die als Addukt zwischen PF<sub>5</sub> und trimerem Phosphornitridfluorid betrachtet, jedoch bislang nicht aus den Komponenten hergestellt werden kann.

Phosphor-Stickstoff-Verbindungen, die ausgesprochene innere Salze darstellen, entstehen bei der Umsetzung von Perthiophosphorsäureanhydriden mit Pyridin, z. B.



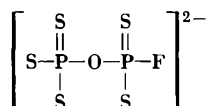
Aus P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> und Pyridin, dem in der organischen Chemie häufig zur Einführung von Schwefel benützten System, bildet sich



das sich nach GRUNZE mit  $\text{PSCl}_3$  zu  umsetzen

läßt. In dieser Verbindung kann einerseits das Chloratom durch Fluor, Brom, Dialkylaminogruppen usw. substituiert und zum anderen Pyridin gegen stärkere Lewis-Basen ausgetauscht werden. Auf diese Weise gelangt man zu einer großen Zahl von Derivaten innerer Ammonium- und Phosphoniumdithiophosphate, z. B.  $(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{P}(\text{S})_2\text{F}$  oder  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}-\text{P}(\text{S})_2\text{F}$ .

Pyridinium-fluordithiophosphorsäurebetain,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{P}(\text{S})_2\text{F}$ , reagiert mit Essigsäure in der Weise, daß primär der Pyridinrest durch den Acetatrest substituiert wird. Bei der nachfolgenden intermolekularen Abspaltung von Essigsäureanhydrid entsteht das Anion der bisher unbekanntes Difuortetrathiodiphosphorsäure



Autoreferat

### Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Section Chimie

31 janvier 1973

JEAN-JACQUES DELPUECH (Laboratoire de Chimie Physique Organique, Université de Nancy I, Case Officielle 140, F-54037 Nancy-Cedex), *Solvatation de cations diamagnétiques par résonance magnétique nucléaire*

La solvatation des cations  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Be}^{2+}$  dans les solvants mixtes hydroorganiques est examinée par résonance magnétique nucléaire de noyaux du solvant ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  et  $^{13}\text{C}$ ) ou du cation ( $^{27}\text{Al}$ ).

#### RMN du proton (60 MHz)

Les composés examinés sont des solutions aqueuses de dérivés organophosphorés:

- Phosphates<sup>1,2</sup>: de triméthyle (TMPA), de triéthyle (TEPA), de tributyle (TBPA)
- Phosphonates<sup>1,2</sup>: diméthyl méthylphosphonate (DMMP) et son homologue éthylique (DEEP)
- Phosphites<sup>3</sup>: de diméthyle (DMHP), diéthyle (DEHP), diisopropyle (DiPHP), dibutyle (DBHP)
- Hexaméthylphosphorotriamide (HMPT)<sup>1,2</sup>

Deux signaux relatifs, l'un au solvant libre, l'autre au solvant lié, sont observés dans tous les cas, permettant de déduire la composition de la couche de première solvatation, des constantes d'équilibre et les vitesses d'échange: solvant lié  $\rightarrow$  solvant libre (cas du TMPA, DMMP et HMPT).

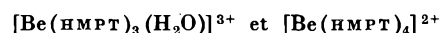
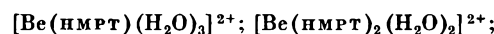
<sup>1</sup> J.-J. DELPUECH, A. PÉGUY et M. R. KHADDAR, *J. Electroanal. Chem.* 29 (1971) 31, et *Mol. Phys.* 7 (1969) 317.

<sup>2</sup> J.-J. DELPUECH, A. PÉGUY et M. R. KHADDAR, *J. Magn. Res.* 6 (1972) 325.

<sup>3</sup> J.-J. DELPUECH et M. R. KHADDAR, travaux inédits.

#### RMN du phosphore (24,288 MHz)

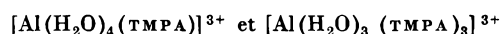
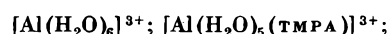
Deux signaux sont également observés, confirmant les résultats précédents. En outre, plusieurs signaux liés sont obtenus pour le mélange HMPT/ $\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Be}^{2+}$ , mettant en évidence les diverses espèces solvatées:



ainsi qu'une disposition tétraédrique des coordinats<sup>2</sup>.

#### RMN de l'aluminium (22,63 MHz)

Plusieurs raies sont obtenues<sup>4</sup> pour le système:  $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3/\text{TMPA}/\text{H}_2\text{O}$ , de déplacements et largeurs distinctes, attribuées (dans le sens des champs croissants) aux espèces solvatées:



#### RMN du carbone-13 (22,63 MHz)

En plus des composés précédents, ont été étudiées des solutions aqueuses d'amides, nitriles, alcools<sup>5</sup>, sulfoxydes<sup>6</sup>, additionnées de perchlorate d'aluminium. Un seul signal lié est observé sauf dans le cas du méthanol à  $-20^\circ\text{C}$ . ou semblent apparaître plusieurs espèces solvatées. Contrairement au cas du proton et du phosphore ou la solvatation produisait un déplacement de sens invariable (à champ faible pour le premier, fort pour le second), les déplacements sont ici de sens et de grandeur variables. Autoréfé

<sup>4</sup> D. CANET, J.-J. DELPUECH, M. R. KHADDAR et P. RUBINI, *J. Magn. Res.*, sous presse.

<sup>5</sup> D. CANET, J.-J. DELPUECH et M. R. KHADDAR, travaux inédits.

<sup>6</sup> J.-C. BOUBEL, J.-J. DELPUECH, M. R. KHADDAR et A. PÉGUY, *Chem. Commun.* 1971, 1265.

### Chemische Gesellschaft Fribourg

23 janvier 1973

Professor G. CAUQUIS (Centre d'Etudes Nucléaires et Université Scientifique et Médicale de Grenoble), *Phénomènes d'oxydoréduction de quelques espèces organiques et inorganiques étudiées en milieux organiques à l'aide des méthodes électrochimiques*

Le but de cet exposé est d'illustrer les possibilités offertes par la combinaison des méthodes électrochimiques et des méthodes spectroscopiques variées pour l'étude des phénomènes d'oxydoréduction que présentent les espèces organiques et inorganiques en milieux organiques.

Après quelques aperçus généraux sur l'électrochimie dans les milieux organiques, l'auteur décrit quelques résultats récemment obtenus à propos de la réduction du soufre en milieu aprotique, de l'oxydation des composés comportant le groupe  $-\text{NH}-$  et celle d'hydrazines variées. Autoréfé

# **König der Ultra- Kryomate und Ultra- Kryostate:**

## LAUDA.



Betriebstemperaturen von  
-125 °C bis +150 °C

Kälteleistung bis 2880 Kcal/h bei 0 °C  
Standardmässig ausgerüstet mit:

Umwälzpumpe für externen Anschluss

Temperatur-Relais (eingebaut oder separat)

Anschluss für Pt-Widerstandsthermometer  
sowie für Übertemperaturschutz-Relais,  
Niveauschutz-Relais und Programmgeber-  
Relais.

**LAUDA hat auch für Sie  
das passende Gerät... oder wir passen es an!**

### BON

Ich interessiere mich für Ultra-  
Kryomate-Kryostate und bitte um

Dokumentation  
 Besuch  Telefonanruf

Name \_\_\_\_\_

Firma \_\_\_\_\_

Strasse \_\_\_\_\_

PLZ/Ort \_\_\_\_\_

Einsenden an Herrn Dietrich, Instrumenten-Gesellschaft AG,  
Postfach 460, 8040 Zürich

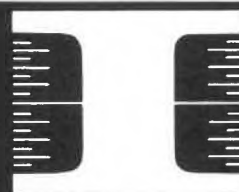
**INSTRUMENTEN –  
GESELLSCHAFT AG  
8040 ZÜRICH**

Postfach 460  
Turbinenstrasse 31a Telefon 01 / 44 03 55  
Telex 54494

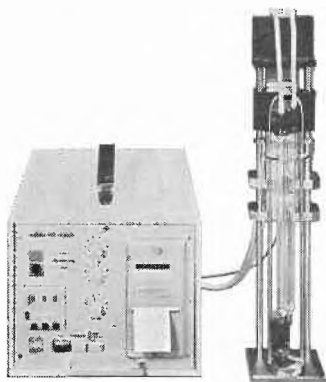
1227 Carouge-Genève  
2, route des Jeunes  
téléphone 022 / 43 91 60

4000 Basel Service-Stelle  
Dornacherstrasse 45  
Telefon 061 / 35 20 92

3000 Bern Service-Stelle  
Greyerzstrasse 83  
Telefon 031 / 41 66 27



## Bausteine zur automatischen Bestimmung der Viskositäten

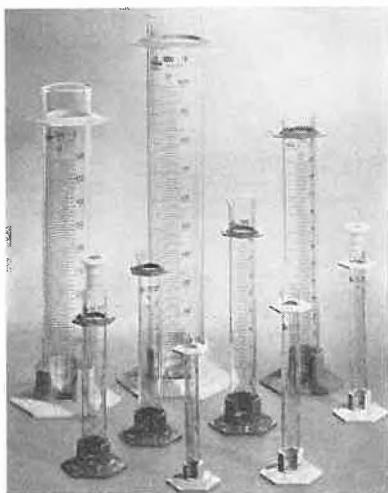


Viscotimer mit automatischer Umschaltung

- automatische Messung (Anschluß für Rechner)
- personalsparend
- zeitsparend
- präzise und sicher
- mit Baukastensystem ausbaufähig

*Schleiffer*

Louis Schleiffer AG CH-8714 Feldbach (Zürich)  
Telefon 055 42 22 12 Fernschreiber 75 628



## Meßzylinder mit Plastikfuß

- preisgünstig
- bruchsicherer

Größen: 5, 10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000 ml

Plastikschutzkragen als Zubehör lieferbar



**Auer & Co. AG Zürich**

Sihlquai 131/133  
Postfach, 8031 Zürich  
Telephon 01 42 62 55



<b>MEMMERT</b>	Brutschränke
	Wärmeschränke
<b>HEINICKE</b>	Laborglaswaschmaschinen
<b>RUNNE</b>	Laborzentrifugen
<b>CATALIN</b>	Gittermodelle
<b>HARTNER</b>	Laborwaagen
<b>KREMP</b>	Mikroskope

**Armin Lüdi, Apparate** Generalvertretung  
3028 Spiegel-Bern, Bellevuestraße 112, Tel. (031) 53 83 53

# Vergleichen Sie diese Preise!

## Scheidetrichter

aus Pyrexglas, Squibb- oder Birnenform, mit austauschbaren

## Teflonhähnen

mit NS-Stopfen

25 ml	NSH 14,5	Bohrung 2 mm	à Fr. 26.55
50 ml	NSH 14,5	Bohrung 2 mm	à Fr. 26.95
100 ml	NSH 14,5	Bohrung 2 mm	à Fr. 27.90
150 ml	NSH 14,5	Bohrung 2 mm	à Fr. 28.10
250 ml	NSH 29	Bohrung 4 mm	à Fr. 30.90
500 ml	NSH 29	Bohrung 4 mm	à Fr. 32.10
1000 ml	NSH 29	Bohrung 6 mm	à Fr. 47.-

Hähnen aus Pyrexglas mit Teflonreiber

2 mm	à Fr. 14.80
4 mm	à Fr. 18.50
6 mm	à Fr. 34.-

## Alles für das Labor **Glasmmechanik AG**

Oberwilerstraße 65

4106 Therwil

Tel. 061 73 36 61



## Klimameß- und Klimaprüfschränke

Für alle Prüfvorschriften nach:

**DIN ISO MIL IEC DEF ASTM  
AFNOR usw.**

Außerdem liefern wir:

Pflanzenwuchsschränke und -kammern  
Kälte- und Wärmeschränke  
Wechseltemperaturschränke  
Vakuum-Klimaprüfschränke



Begehbare Klima- und Temperaturprüfkammern  
Salzsprüh-Testkammern  
Lüftungs- und Klimageräte  
Befeuchter und Entfeuchter

Kostenlose Beratung durch unsern Ingenieurdienst

**Autofrigor AG, 8052 Zürich** Schaffhauserstraße 473  
Telephon 01 48 15 55

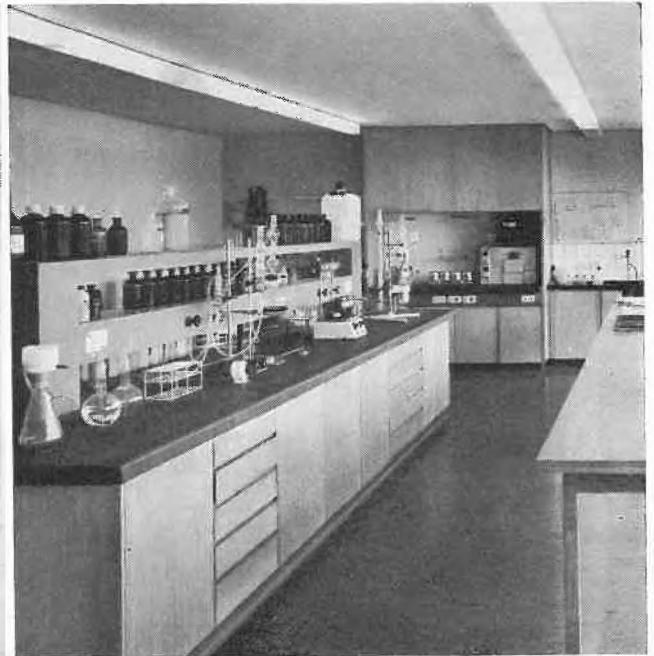
Vertretungen und Servicestellen in:

Baar, Basel, Bern, Biel, Charrat, Chur, Fribourg, Genève, Lausanne, Luzern, Martigny, St. Gallen



# -Systeme keine Probleme

... dank der ausgereiften und bewährten Normbauweise. KILLER-Elementbau erlaubt eine absolut individuelle Einrichtung. Zudem haben Sie jederzeit die Möglichkeit zu ergänzen oder umzustellen. Ob es um eine Ladeneinrichtung, ein Labor oder eine Lagereinrichtung geht — immer haben Sie ein perfektes KILLER-System. Verlangen Sie unsere Fachberater zu einem unverbindlichen Gespräch.



OX KEL 73



**J. Killer AG**  
**Laden + Laborbau**  
**5300 Turgi**  
**Tel. 056/3 11 88**  
**Zweignbüro:**  
**2503 Biel-Bienne**  
**Tel. 032/3 37 68**



## Praxis Technik Industrie

Die Produkte der chemischen Industrie im engeren Sinne (im weiteren Sinne ist ja die ganze uns umgebende Materie letzten Endes mit der Chemie verbunden), aber auch ihre apparativen Einrichtungen sind an der

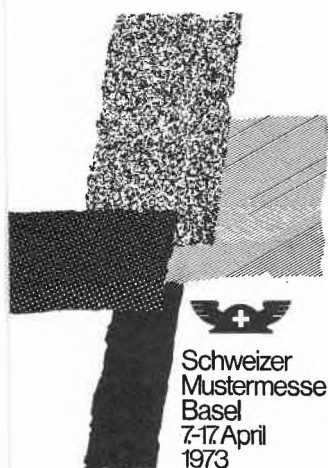
### Schweizer Mustermesse

kaum vertreten. Diese Zweige suchen ihren Kontakt mit dem Interessenten auf besonderen Fachmessen. Dennoch ziemt es sich, daß auch eine chemische Fachpublikation dem bedeutenden Ereignis in Basel seine Referenz erweist. Dr. Trottmann hat uns dazu verholfen. Dazu begrüßen wir ganz besonders die Anstrengungen der SANDOZ AG, die sich mit einer Sonderschau (wie schon in den zwei vorangegangenen Jahren) belehrend an ein breites Publikum wendet.

Die Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes befaßte sich mit dem Thema

### Aufgaben des Technisch-Chemischen Laboratoriums der ETH-Z in Unterricht und Forschung

Wir sind den Dozenten des ETH-Institutes, die sich als Referenten zur Verfügung gestellt haben, dankbar, daß wir hier ihre für die Druckwiedergabe ausgearbeiteten Referate veröffentlichen dürfen. Aus technischen Gründen war es leider nicht möglich, alle 8 Referate in die vorliegende Nummer aufzunehmen. Die verbleibenden vier der Herren Professoren Ibl, Rippin, Hartland und Bourne erscheinen in Nummer 4/73 der *Chimia*.



Schweizer Mustermesse  
Foire suisse d'échantillons  
Swiss Industries Fair



### Die Schweizer Mustermesse im Wandel

Dr. M. Trottmann

Noch nie war eine Mustermesse genau gleich wie die vorangegangene. Wie alles auf Erden, alles Lebendige und dem Leben Dienende vor allem, ist die Messe vielmehr einem ständigen, bald langsameren, bald rascheren Wandel unterworfen. So stark wie eben jetzt hat sich indessen das Bild der Schweizer Mustermesse von einem Jahr auf das andere noch nie gewandelt.

#### Gestraffter Fachbereich

Ein erstes Merkmal der Messe 1973 ist die Straffung des Angebots hinsichtlich der erfaßten Fachgebiete. Von der All-round-Messe, die sie war, wandelt sich die Mustermesse immer deutlicher zur Konsumgütermesse. Aus bisher 29 Messegruppen sind deren 8 geworden. Diese sind indessen in 48 Untergruppen feiner als bisher gegliedert und im einzelnen reicher dotiert. Was das Angebot an Breite verloren hat, das hat es an Tiefe gewonnen. Statt von allem etwas, wird nun von vielem mehr geboten. Die Vergleichsmöglichkeiten im einzelnen werden verstärkt. An die Stelle der Distraction eines breiten Nebeneinanders tritt die Konzentration auf die Vielfalt des Gleichgearteten als Wahl- und Entscheidungshilfe für den Facheinkäufer – und für den Verbraucher. Der Messebesuch bringt weniger bloßes Seh-

vergnügen, dafür mehr Information im einzelnen, d. h. mehr wirklichen Gewinn.

#### Neue, übersichtliche Anordnung

Die Straffung der Fachbereiche geht einher mit einer neuen, übersichtlichen Anordnung der verschiedenen Fachgebiete in den Hallen. Hier nur ein rascher Überblick in den großen Zügen:

Im Gebäude A sind die Parterrehallen 1 bis 3 und die darüber gelegenen Hallen 31, 41 und 42 im 1. Stock sowie die Hallen 45 und 46 (Centre commercial) dem Uhrensektor der Europäischen Uhren- und Schmuckmesse reserviert. Die weiteren Stockwerkhallen, die bisher dem Besucher verschlossen waren, beherbergen nunmehr eine neue, dem Besucher offene Möbelmesse. Im Parterre folgen weiter

Technischer Industriebedarf in Halle 5, Transport und Betriebseinrichtungen in Halle 6, die neu an der Messe erscheinende Gruppe Unterhaltungselektronik mit Radio und Fernsehapparaten, Stereoanlagen usw. in der Halle 67 und ein Teil der erweiterten Baumesse mit vorfabrizierten Bauten usw. in Halle 7.

In den Gebäuden B und D südlich des Messeplatzes sind neu die großen Haushaltmaschinen und Haushaltapparate sinngemäß mit der Baumesse zusammengefaßt, und zwar Haushaltmaschinen in den Hallen 8, 22, 23, Baubedarf in den Hallen 24 und 25, Schwimmbecken und Gartenbedarf in Halle 26 sowie im Freien bei der Campinggruppe.

Im Gebäude C mit der großen Uhr befinden sich im Parterre links vom Eingang, in Halle 11, neu nun die Bürofachgruppe, rechts vom Eingang, in Halle 13, das Gestaltende Handwerk, die Bücherschau, Musikinstrumente und ein Teil der Textilfachgruppe. Der erste Stock mit den Hallen 14 bis 17 beherbergt im vordern Teil weitere Textilaussteller mit den Sonderschauen «Création» und «Modezentrum Schweiz»; im übrigen aber ist das ganze erste Obergeschoß dem gewaltig ausweiteten Schmucksektor der Uhren- und Schmuckmesse gewidmet. Unverändert blieb einzig die Anordnung der Gruppen Haushaltbedarf, Porzellan, Keramik, Kunstgewerbe, Spielwaren sowie Nahrungsmittel und Getränke im 2. Stock mit den Hallen 18 bis 21.

Farbige Wegweiser und der neugestaltete Besucherprospekt mit einer Übersicht in der gleichen Farbsymbolik erleichtern die Orientierung, so daß man sich leicht zurechtfinden wird.

### **Internationalisierung des Angebots**

In Übereinstimmung mit der Öffnung des Landes zum gemeinsamen Europäischen Markt, welche das Schweizervolk in der Abstimmung vom 3. Dezember so entschieden gebilligt hat, sind die Hallen der Schweizer Mustermesse in vermehrtem Maß auch ausländischen Erzeugnissen geöffnet worden.

Das gilt in erster Linie für die Europäische Uhren- und Schmuckmesse, an der sich über 700 Aussteller aus 10 europäischen Ländern beteiligen, womit sich der Uhren- und Schmucksektor an der Schweizer Mustermesse auf 44 000 m<sup>2</sup> Ausstellungsfläche, d. h. auf rund ein Viertel der gesamten Messefläche, erweitert hat. Gegenüber einer scharfen ausländischen Messekonkurrenz ist damit Basel gelungen, eine umfassende Europäische Uhren- und Schmuckmesse zu schaffen, die ihresgleichen nicht haben wird.

In weit größerem Umfang als letztes Jahr sind außerdem ausländische Erzeugnisse an den Ständen schweizerischer Aussteller in folgenden Fachgruppen anzutreffen: in der gesamten Baumesse, bei den großen Haushaltmaschinen und -apparaten, im Bürofach, in den Gruppen Camping und Spielwaren, in der Schweißtechnik und natürlich bei der Unterhaltungselektronik, die ja deshalb seit langem an der Messe fehlte, weil es auf diesem Gebiet eine schweizerische Produktion kaum mehr gibt.

### **Dennoch eine schweizerische Messe**

In der Diskussion um die Internationalisierung des Angebots an der Mustermesse wurde die Meinung vertreten, die Mustermesse in Basel dürfe sich nicht mehr Schweizer Mustermesse nennen, wenn auch ausländische Erzeugnisse gezeigt werden. Diese Auffassung ist aber sicher nicht richtig.

Zum ersten bleibt immer noch der Grundgehalt der Messe schweizerisch. Das ist bei jeder internationalen Messe so, daß jeweils das Veranstaltungsland den Hauptharst der Erzeugnisse stellt.

Der schweizerische Anteil bleibt denn auch so groß, daß der Besucher – abgesehen von der Uhren- und Schmuckmesse – immer annehmen darf, daß er schweizerische Erzeugnisse vor sich hat, wenn nicht eigens auf die ausländische Herkunft einzelner Exponate hingewiesen wird. Die Aussteller sind nämlich verpflichtet, ausländische Ware eigens zu kennzeichnen. In der Uhren- und Schmuckmesse gilt die Regel, daß ein Hinweis angebracht werden muß, wenn die Ware nicht aus dem Lande stammt, in dem der Aussteller domiziliert ist. Jede Irreführung hinsichtlich der Herkunft der Erzeugnisse wird geahndet.

Zweitens bleibt die Messe eine Schweizer Messe, weil sie in der Schweiz nach schweizerischer Eigenart und – das dürfen die Standgestalter und die Dienste der Mustermesse in Anspruch nehmen – mit schweizerischem Qualitätssinn gestaltet wird. Man kann viele Messen besuchen und wird immer wieder finden, daß keine so gut gestaltet ist wie die Messe von Basel. Das hat ihr auch ein Stück ihres guten Rufes eingetragen.

Schweizerisch bleibt die Messe auch in ihrer Eigenart als Publikumsmesse. Auch an andern Messen findet man zwar viel sehlustiges Publikum, aber das wird in den Messerverlautbarungen meist verleugnet. Die Schweizer Mustermesse hingegen steht zu ihrer Art als publikums-offene Messe, in der Überzeugung, daß sich die beiden Funktionen der Messe als Treffpunkt für den Handel zwischen den Herstellern und ihren nächsten Abnehmern, Grossisten, Detaillisten und gewerblichen Verbrauchern, mit allgemeiner Werbung und Information der Verbraucher sehr wohl vereinbaren läßt.

### **Attraktive Sonderschauen**

Das Bekenntnis zur Publikumsmesse äußert sich auch in den zahlreichen Sonderschauen, die dazu bestimmt sind, dem Publikum einzelne Industriezweige oder Großunternehmen vorzustellen oder dann aktuelle Probleme in einem größeren Zusammenhang aufzuzeigen.

So wird auch die kommende Messe durch zahlreiche Sonderschauen nachhaltig belebt. Nennen wir nur die größten, wie die Sonderschau «Besser Wohnen» vom Delegierten des Bundesrates für den Wohnungsbau, eine Schau des Werkbundes über Architektur und Landschaftsbild, die Sonderschau der Lignum «Holz für wohnliche Wände», ferner die «Création» und das neugeschaffene «Modezentrum Schweiz», die Sonderbeteiligungen des Internationalen Uhrenmuseums in der Uhrenmesse und der Intergold im Schmucksektor, usw. Und natürlich nicht zu vergessen die Sonderschau «Gesundheit», mit der die Sandoz AG die Leistungen der chemisch-pharmazeutischen Industrie an der Messe zur Geltung bringt.

### **Dienstleistungsbetriebe**

Zu den Sonderschauen darf in gewissem Sinne auch die letztes Jahr erstmals eingeführte und dieses Jahr erweiterte Beteiligung der Dienstleistungsbetriebe zählen, weil es hier nicht darum geht, irgendwelche Waren oder auch Dienstleistungen zu verkaufen, sondern die Leistungen und die Bedeutung dieses immer wichtiger werdenden Zweigs der modernen Wirtschaft aufzuzeigen. Krankenkassen, Versicherungen, Bewachungsdienste u. a. m. werden sich solchermaßen an der diesjährigen Messe präsentieren.

Im Blick über das Ganze darf man wohl sagen, daß die kommende Schweizer Mustermesse dem Besucher ein reiches schweizerisches und ausländisches Angebot übersichtlich angeordnet und reich belebt durch Sonderschauen bieten wird, ein Angebot und eine Darstellung, welche die Reise lohnen.

Dr. Martin Trottmann  
Vizedirektor der Schweizer Mustermesse Basel

## Der Sandoz-Pavillon an der Mustermesse 1973

### Etwas zur Technik

Der Sandoz-Pavillon 1973 steht am gleichen Platz wie in den letzten Jahren. Es wird dieselbe Stahlkonstruktion verwendet (Durchmesser 27 m, Ausstellungsfläche etwa 700 m<sup>2</sup> auf zwei Ebenen; das Dach ein großes Luftkissen; Verkleidung: weißgestrichenes PVC-Material; Besucherkapazität etwa 200 000 Personen während der Dauer der Mustermesse).

Äußerlich unterscheidet sich der Sandoz-Pavillon von den letztjährigen durch seine auffällige Bemalung. Er ist großflächig mit grünen und rosaroten Blumen bemalt und trägt den Titel: *Gsund si isch gsund*.

### Das neue Thema des Sandoz-Pavillons an der Mustermesse 1973

Dieses Jahr geht es um ein Thema, das noch umfassender ist als die Themen der letzten beiden Jahre (Schulungsmethoden und Kybernetik): um die Gesundheit.

Was Gesundheit eigentlich ist, möchte die Firma Sandoz im Rahmen der Ausstellung und anhand von einzelnen Tests, die der Besucher mitverfolgen oder absolvieren kann, und mit einer Gesundheitsinformation erläutern.

### Wie der Ablauf der Ausstellung und die einzelnen Tests aussehen

Der Besucher wird zuerst in die zweite Etage geleitet. Er erfährt auf der Treppe, daß man Gesundheit generell zwar nicht messen kann, wohl aber die Fitness, und daß Fitness vor allem aus Ausdauer, aber auch aus Kraft und Beweglichkeit besteht.

In der oberen Etage werden unter der Aufsicht der Eidgenössischen Turn- und Sportschule Magglingen Kraft- und Beweglichkeitstests durchgeführt.

Die Tests sollen helfen, Durchschnittswerte der Schweizer Bevölkerung zu erhalten und festzustellen, ob Leute mit unterschiedlicher Berufstätigkeit und unterschiedlicher sportlicher Aktivität unterschiedlich fit sind.

Einige Schritte weiter mißt man die Atmung. Der Test wird unter der Aufsicht der Abteilung für Atemkrankheiten der Universitätsklinik des Kantonsspitals Basel durchgeführt und nach der Mustermesse wissenschaftlich ausgewertet. Aufgrund der Testresultate erhofft man ebenfalls Durchschnittswerte der Schweizer Bevölkerung zu erhalten und Näheres über die Umweltseinflüsse auf die Atemfunktion zu erfahren. Gemessen werden drei Werte, nämlich das gesamte Lungenvolumen, das in der ersten Sekunde ausgeatmete Volumen und die maximale Luftgeschwindigkeit beim Ausatmen.

Im Zentrum des Raumes befindet sich eine klimatisierte Glaskabine, in der ein Team von Magglingen unter der Führung eines Arztes an Testpersonen demonstriert, wie man die Ausdauer wissenschaftlich mißt. Dieser Test dauert ungefähr eine halbe Stunde und ist relativ kompliziert. Es werden deshalb nur wenige Testpersonen ihre Ausdauer während der Ausstellung messen können. Hingegen erhalten alle Besucher, die aktiv an den übrigen Tests teilnehmen, einen Sollwert ihrer Ausdauer und die Anleitung, wie sie gemessen werden kann.

Außer den Tests kann man an jeder Station anhand eines kurzen Filmes sehen, was Kraft, Beweglichkeit, Ausdauer und Atmung ist, wie man sie wissenschaftlich messen und selber testen kann.



Der Besucher, der sich aktiv an den Tests beteiligen möchte, bezieht am Eingang eine Lochkarte, die vom Personal an den diversen Stationen ausgefüllt wird. Die Tests sind auch französischsprechenden Besuchern möglich, da die Lochkarte zweisprachige Anweisungen enthält und die Auswertung auch französisch gedruckt wird.

Außerdem werden in einer Tonbildschau auf fünf Leinwänden verschiedene Aspekte der Gesundheit gezeigt, d. h. es wird dem Besucher eine positive Einstellung zur Gesundheit und zum Leben vermittelt.

Am Schluß steht ein Informationskiosk, wo der Besucher Auskunft auf etwaige Fragen erhält und wo man ihm eine kleine, aber umfangreiche Broschüre überreicht mit unzähligen Angaben und Tips über die Gesundheit.

### Der Sandoz-Pavillon an der Mustermesse 1973

Sandoz: Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter folgender Departemente und Abteilungen: Pharma, Health Supplies and Services; Finanzen und Dokumentation, Systems-Managements; Ingenieurwesen, Personalwesen; Abteilung für Publizität.

Architektur: K. Wieland, Architekt, Zürich.

Bauführung: P. Staehelin, Architekt, Bottmingen.

Fachberatung: J. E. Morf, PIP, Zürich.

Tests: Eidgenössische Turn- und Sportschule, Magglingen; Abteilung für Atemkrankheiten der Universitätsklinik des Kantonsspitals Basel; Institut für Leibeseziehung und Sport der Universität Basel.

Realisation: Atelier Rinn.

Computer: Hewlett Packard.

Bekleidung: Dschingis AG.

Filme: Partner Film AG.

Software: GGK Educational.

Gesamtleitung, Idee, Gestaltung und Text: Werbeagentur GGK Basel AG.



## Die Aufgaben des Technisch-Chemischen Laboratoriums der ETH-Z in Unterricht und Forschung I.

Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes  
3. Februar 1973 in Zürich

### Übersicht über die Organisation und den Unterricht

Von J. R. Bourne \*

Die Hauptaufgaben unseres Laboratoriums können kurz mit Unterricht und Forschung bezeichnet werden. Zum ersten gehört nicht nur der Unterricht für Studenten durch Vorlesungen, Übungen, Kolloquien, Praktika und Diplomarbeiten, sondern auch Unterricht für unsere Doktoranden über Forschungsmethoden.

Von unseren vielseitigen Tätigkeiten mit Studenten ist vielleicht zuerst der außerhalb der Abteilung für Chemie (Abteilung IV) gehaltene Unterricht zu erwähnen (teilweise in Abb. 1 gezeigt). In der Abteilung für Maschineningenieurwesen (Abteilung III A) halten wir für Studenten der Richtung «Verfahrenstechnik» spezielle Vorlesungen, Übungen und Praktika in organischer Chemie und organisch-chemischen Prozessen sowie Kinetik und Reaktionstechnik. Ebenfalls werden Vorlesungen über Systems Engineering und Planung und Prozeßentwicklung an den Abteilungen III A und IV gehalten sowie Vorlesungen über Materialwissenschaft. Gemeinsame Kolloquien wie z. B. «Textiltechnologie» werden gehalten.

Abb. 1

#### Unterrichtstätigkeit des Technisch-Chemischen Laboratoriums

Verteilung der Zeit auf die verschiedenen Ausbildungsrichtungen:

Fachgruppe	Abteilung	% des TCL-Unterrichtes
Chemie-Ingenieur-Wesen	IV	40
Chemie	IV	40
Werkstofflehre	IV	11
Verfahrenstechnik	III A	9
		100 %

Natürlich fällt der größte Teil unserer Unterrichtsaufgaben in die Abteilung IV; in Abb. 1 ist die Verteilung unserer Unterrichtstätigkeit dargestellt.

Eine neue Entwicklung ist die Einführung des neuen Hauptfaches «Technische Chemie» für die Ausbildungsrichtung für dipl. Chemiker, mit Beginn im Sommersemester 1973; die Ziele dieser neuen Vorlesung sind in Abb. 2 gezeigt. Die Studenten hören zuerst während 5 Semestern Mathematik, Physik, aber vor allem Chemie (anorganische, organische und physikalische), und können dann auf Wahl Semester 6 und 7 belegen, wo sie halbezeitig Technische Chemie und halbezeitig andere Fächer der Chemie studieren, gefolgt von einer Diplomarbeit im 8. Semester. Unter dem Begriff «Technische Chemie» versteht man die in Abb. 3 zusammengefaßten Fächer, d. h. angewandte Thermodynamik, Reaktionskinetik und Reaktionsmechanismen

\* Prof. Dr. John Russell Bourne  
Professor für chemische Verfahrenstechnik  
Vorstand des Technisch-Chemischen Laboratoriums der ETH Zürich

Abb. 2

#### Objekte der Technischen Chemie

1. Entwicklung neuerer Prozesse, um schon bekannte Produkte wirtschaftlicher zu synthetisieren.
2. Synthese von neuen Produkten von möglicher industrieller Bedeutung.
3. Verbesserung existierender Prozesse.
4. Identifikation von neuen Anwendungen für schon bestehende oder neue chemische Produkte.

(inkl. Katalyse), kurze Einführungen in Trennungsvorverfahren und Reaktorentwurf sowie die Anwendungen aller dieser Prinzipien auf einige spezifische organische und anorganische Industrieverfahren.

Neben der Ausbildung von Chemikern ist die Abteilung IV auch verantwortlich für die Ausbildung von Chemieingenieuren und Werkstoffingenieuren. Das Technisch-Chemische Laboratorium spielt in beiden Bereichen eine wichtige Rolle. Der Hauptbeitrag zur Ausbildung von Werkstoffingenieuren wird durch unseren Unterricht in organischer, makromolekularer und Elektrochemie geleistet, wie in Abb. 1 dargestellt ist.

Der Vermerk «last but not least» paßt zu unserem letzten Gebiet – die neue Ausbildungsrichtung für dipl. Chemieingenieure, wo die Anzahl unserer Dozenten, in bezug auf die Zahl von Studenten, die größte ist. Diese Richtung bildet heute eine der zwei hauptsächlichen Studienrichtungen der Abteilung für Chemie; ihre Struktur ist in Abb. 4 ersichtlich. Die Studenten treten meistens direkt von den Mittelschulen in die Abteilung IV ein, und studieren gemeinsam allgemeine Chemie, Physik und Mathematik während eines Jahres (2 Semester). Während des Sommersemesters gibt eine Ringvorlesung «Orientierung über Chemiestudium» (1 Stunde/Woche), die von Professoren und Gastdozenten der Industrie gehalten wird, Auskunft über die Studienrichtungen (Chemie, Chemie-Ingenieur-Wesen und Werkstofflehre) sowie über die beruflichen Tätigkeiten und Möglichkeiten nach Verlassen der ETH und Eintritt in die Industrie.

Abb. 3

#### Im Kernfach «Technische Chemie» entwickelte Themata

1. Anwendung der chemischen Kinetik und Thermodynamik bei industriellen Prozessen.
2. Studium der homogenen und heterogenen Katalyse.
3. Prinzipien, auf denen die Wahl der Reaktoren für die verschiedenen Prozesse basiert.
4. Prinzipien der Einheitsoperationen vorwiegend physikalischen Charakters, die in industriellen Prozessen für die Trennung der Mischungen und für die Reinigung von Edukten und Produkten angewandt werden.

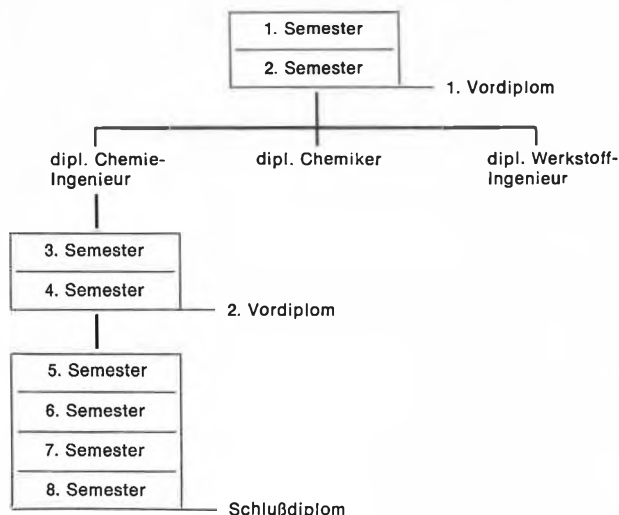


Abb. 4

#### Struktur des Unterrichtes an der Abteilung IV

Nach dem Entscheid für die Ausbildung dipl. Chemie-Ingenieur setzt der Student seine Studien in physikalischer und organischer Chemie fort, zusammen mit den Studenten der Richtung Chemie, lernt aber mehr Mathematik und Statistik und beginnt mit seinem Hauptfach Chemie-Ingenieur-Wesen. Die propädeutischen Fächer werden nach dem 4. September mit der 2. Vordiplomprüfung (Abb. 4) abgeschlossen.

Die mehr spezialisierten Fachkenntnisse werden in Semester 5 bis 7 und während der Diplomarbeit im 8. Semester vermittelt. Die in Abb. 5 aufgeführten Fächer behandeln die Grundzüge und Anwendung folgender Themen:

- Thermodynamik der Phasen- und Reaktionsgleichgewichte; Reaktionskinetik inkl. Reaktionsmechanismen und -katalyse; Auswahl und Dimensionierung chemischer Reaktoren; Hydrodynamik;
- Wärme- und Stofftransport.
- Mechanische und thermische Trennverfahren (z. B. Filtration, Sedimentation, Destillation, Extraktion und Absorption).
- Moderne EDV- und Systems-Engineering-Methoden, Kurse über Planung und Prozeßentwicklung, Meß- und Regeltechnik.

Eine maßgebliche Vertiefung und Erweiterung dieser Fachkenntnisse wird durch Übungen (etwa 1 Stunde pro 2 Vorlesungen) und Praktika (etwa 10 Stunden/Woche) erreicht. Moderne Methoden der chemischen Analyse sowie der Datenverarbeitung und Computeranwendung (inkl. *on-line*) werden häufig im Praktikum geübt.

Eine interessante Eigenschaft des neuen Studienplans besteht darin, daß etwa 20% des Studiums im 5. bis 7. Semester aus Wahlfächern bestehen, so daß der Student die Freiheit hat, sein Studium in einem selbstgewählten Gebiet zu vervollständigen. Unter den vielen offenen Möglichkeiten in diesen drei Semestern sind z. B.:

- Chemie, z. B. weitere organische Chemie, makromolekulare Chemie;
- Meßmethoden der chemischen Technik;
- allgemeine und technische Mikrobiologie;
- Biochemie;
- Korrosionslehre;
- Wasserchemie und Prozesse zur Wasseraufbereitung und -reinigung;

Abb. 5

#### Struktur der Studienrichtung Chemie-Ingenieur-Wesen an der Abteilung IV der ETH-Zürich

1. Vordiplom (Ende 2. Semester)	1) Mathematik 2) Physik 3) Allgemeine Chemie
2. Vordiplom (Ende 4. Semester)	1) Mathematik und Statistik 2) Chemie-Ingenieur-Wesen 3) Physikalische Chemie 4) Organische Chemie
Schlußdiplom Praktische Prüfung (8. Semester)	Diplomarbeit
Theoretische Prüfung (Ende 8. Semester)	1) Chemische Reaktionstechnik und Chemie (×2) 2) Trennverfahren und Austauschvorgänge (×2) 3) Wahlfächer (×2) 4) Planung und Prozeßentwicklung 5) Regelungs- und Meßtechnik

aktuelle Probleme technisch-chemischer Synthesen, elektro-chemische Methoden.

- Verfahrenstechnik, z. B. Konstruktion und Berechnung verfahrenstechnischer Apparate; Berechnung von Wärmeaustauschern.
- Rechtslehre und Wirtschaftslehre, z. B. Volkswirtschaftslehre, industrielle Kostenrechnung und Finanzierung der Unternehmung.

Die Breite der angebotenen Fächer entspricht den verschiedenen Interessen unserer Studenten und dem großen Umfang an Situationen, mit denen der Chemie-Ingenieur später in der Industrie konfrontiert wird.

Neun Professoren unterrichten und forschen heute in unserem Laboratorium. Sie werden von 14 Oberassistenten unterstützt; einige davon haben Lehraufträge. Manche dieser Dozenten haben früher in ihrer Karriere persönliche Erfahrung in der Industrie erworben. Auch 93 Doktoranden studieren und forschen gegenwärtig mit uns, und in der Ausbildungsrichtung dipl. Chemie-Ingenieur, in welcher ein wesentlicher Teil des Unterrichtes von diesem Laboratorium geführt wird, sind durchschnittlich 30 bis 35 Studenten pro Jahr tätig.

Verantwortlich für das Technisch-Chemische Laboratorium gegenüber dem Schweizerischen Schulrat und dem Präsidenten der ETH-Z ist das Kollegium der ordentlichen Professoren, maßgeblich unterstützt durch die Laborkonferenz, welcher alle Dozenten, Vertreter der Assistenten und Studenten, der Verwaltung und der technischen Dienste des Laboratoriums angehören. Diese Laborkonferenz versammelt sich 4- bis 6mal pro Jahr und behandelt viele administrative Fragen; die wichtigste ist die Verwendung des ordentlichen Laborkredits; er wird auf die verschiedenen Studentenpraktika, die mechanische und elektronische Werkstätte, die Verwaltung, den Forschungsunterricht an Doktoranden, die wissenschaftlichen Dienstleistungen, eine Reserve für neue Entwicklungen, usw. aufgeteilt.

«Dienstleistungen» bedeutet, daß eine Forschungsgruppe, die spezielle Kenntnisse und Erfahrung in einem besonderen Gebiet hat, diese allen Gruppen des Technisch-Chemischen Laboratoriums zur Verfügung stellt. Die ausgeführte Arbeit wird dann intern verbucht. Typische Beispiele dieser internen Dienstleistungen sind:

- Spektren (UV, IR, NMR)
- Gaschromatographie
- Mikroanalytik
- Hochdrucklaboratorium
- Analog- und Digitalcomputer
- Untersuchung von Makromolekülen
- Untersuchung von Katalysatoren

Angelegenheiten der Lehrlinge im Technisch-Chemischen Laboratorium, Beseitigung von Abfällen, Sicherheit im Laboratorium, Aufstellung der Voranschläge für Bauten, Renovationen, Finanzen, Personal usw., Abfassung des Jahresberichtes und Koordinierung des Unterrichtes und der Forschungseinrichtungen sind andere typische administrative Arbeiten, die zentral vom Technisch-Chemischen Laboratorium behandelt werden. Der Laboratoriumsvorsteher wird von den Professoren gewählt und dient als *primus inter pares* für eine zweijährige Periode.



## Chemische Reaktionstechnik

Von W. Richarz \*

Der weltweite Konkurrenzkampf in der chemischen Industrie wird immer schärfer, neue Produzenten dringen in den Markt ein, die Lebenserwartung von chemischen Produkten verkürzt sich zusehends. Dies alles sind Gründe, weshalb ein Verfahren möglichst rasch vom Labormaßstab in die Produktionsanlage übergeführt werden muß. Langwierige Pilot-Versuche sollen abgekürzt werden, und weil die Lieferfristen groß sind, müssen die Apparaturen und Reaktoren für die Produktionsanlage bestellt werden, bevor der letzte Versuch in der Pilot-Anlage durchgeführt worden ist.

Es soll deshalb kurz erläutert werden, wie die seit der Einführung der Studienrichtung «Chemie-Ingenieure» an der ETH gelehrte Disziplin «Chemische Reaktionstechnik» bei der Lösung der oben aufgeführten Probleme behilflich sein kann.

Rein pragmatisch läßt sich Ziel und Zweck der Chemischen Reaktionstechnik wie folgt definieren:

«Für eine gewünschte Produktionshöhe und ein bekanntes Verfahren sollen der optimale Reaktortyp, die optimalen Reaktordimensionen und die optimalen Betriebsbedingungen bestimmt werden.»

Unter Optimum muß dabei immer das ökonomische Optimum verstanden werden, das sich auf die Gesamtanlage bezieht und dessen Wahlfreiheit heute vermehrt durch ökologische Gesichtspunkte eingeschränkt wird. Vom Standpunkt des Umweltschutzes ist derjenige Prozeß der beste, bei dem wenig Energie konsumiert wird und alle Nebenprodukte und Lösungsmittel recycelt werden können.

Während für die mechanische und thermische Verfahrenstechnik das Konzept der *Einheitsoperationen* zu einem vertieften Verständnis für physikalische Misch- und Trennvorgänge führte und deren gemeinsamen Merkmale zu ordnen erlaubte, hat das Prinzip der *Einheitsprozesse* in der Chemischen Reaktionstechnik völlig versagt. Für die Chlorierung oder die Oxidation von Kohlenwasserstoffen, zwei

Die ausgeprägte Forschungstradition in der ETH-Chemie-Abteilung wird auch von den TCL-Mitgliedern weitergeführt; die durchschnittliche Zahl von wissenschaftlichen Publikationen in den letzten drei Jahren betrug 59 pro Jahr.

Der Umfang der TCL-Tätigkeit zeigt sich auch in den kurzen Vorträgen, die jetzt folgen werden; sie beschreiben eben diese Forschungsarbeiten, die dann heute nachmittag demonstriert werden.

verschiedene Einheitsprozesse, kann beispielsweise genau der gleiche Reaktor, ein Rührkessel mit Gaseinleitvorrichtung, verwendet werden. Umgekehrt benötigen wir für die Oxidation in flüssiger oder Dampfphase zwei gänzlich verschiedene Reaktoren, und die Betriebsweisen haben keine gemeinsamen Merkmale mehr.

Die Suche nach Ordnungsprinzipien und Arbeitshypothesen führte demzufolge in der Chemischen Reaktionstechnik zu einer Aufteilung der Vorgänge in einem Reaktor in Stoff- und Wärmeaustauschprozesse und in die eigentliche chemische Reaktion. Da zudem die Rückmischung in der reagierenden Phase die Verweilzeit oder Reaktionszeit stark beeinflusst, müssen folgende Aspekte bei der Wahl des Reaktors und der Betriebsbedingungen berücksichtigt werden:

1. *Mikrokinetik* (Thermodynamik, Kinetik und Stöchiometrie der Reaktion auf molekularer Ebene)
2. *Materialbilanzen und Stoffaustausch* (makroskopische Materialbilanzen und Grad der Rückmischung in den beteiligten Phasen, Stoffaustauschgeschwindigkeit und -gleichgewichte, geschwindigkeitsbestimmte Schritte bei kombiniertem Stoffaustausch und chemischer Reaktion)
3. *Wärmebilanzen*

In der Form von mathematischen Modellen beschreiben diese drei Aspekte das Betriebsverhalten chemischer Reaktoren und ermöglichen durch Simulation eine wesentliche Reduktion der Zahl der notwendigen Versuche in der Pilot-Anlage (Abb. 1).

Anhand von Beispielen aus dem Forschungsprogramm unserer Arbeitsgruppe sollen diese Ausführungen näher erläutert werden. Die Demonstration der entsprechenden Reaktoren, Meß- und Arbeitsmethoden und Hilfsgeräte erfolgte während der Besichtigung des Technisch-Chemischen Laboratoriums am Nachmittag.

### 1. Bestimmung der Rückmischung in einem Rohrreaktor

Bekanntlich verringert jegliche Rückmischung in einem Reaktor den Umsatz und führt bei komplexen Reaktionen zu einer schlechteren Selektivität. Das Verweilzeitenspektrum

\* Prof. Dr. Werner Richarz  
Professor für Chemische Reaktionstechnik  
Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH Zürich

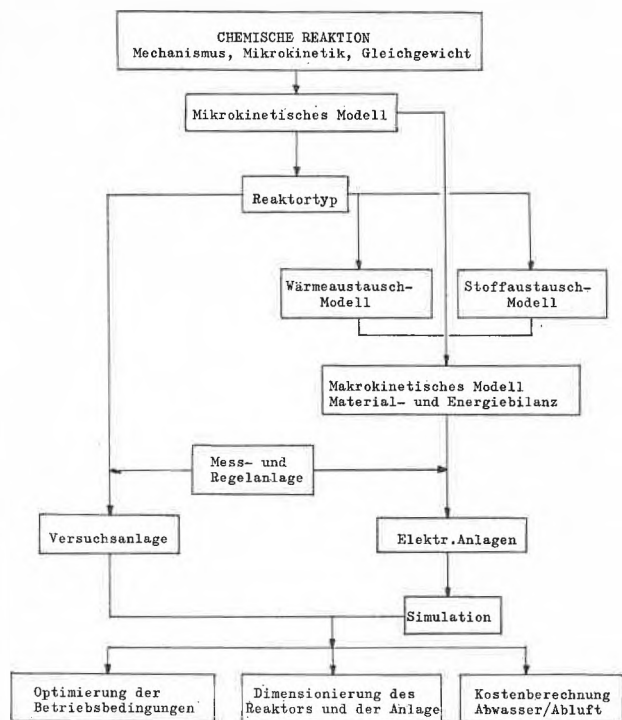


Abb. 1. Mathematisches Modell und Simulation

eines Reaktors soll somit möglichst eng sein, d. h. alle Volumenelemente der Phase, in der die Reaktion stattfindet, sollen gleich lang den Reaktionsbedingungen ausgesetzt sein. Im diskontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor ist diese Forderung erfüllt. Wegen der oft langen Zwischenchargenzeiten (Füllen, Aufheizen, Kühlen und Leeren) und weil bei gefährlichen Reaktionen das Reaktorvolumen möglichst klein gehalten werden soll, geht man zum kontinuierlichen Betrieb über (Beispiel: Produktion von Nitroglycerin). Es kann gezeigt werden, daß mit steigender Kesselzahl einer Rührkesselkaskade das Verweilzeitspektrum immer enger wird und der Grenzfall (Kesselzahl unendlich) einem Strömungsrohrreaktor mit echter Pfropfströmung ohne Rückmischung entspricht. In der Praxis sind Rührkesselkaskaden von mehr als 5 bis 7 Kessel prohibitiv teuer, und eine Pfropfströmung kann im Rohr wegen der Geschwindigkeitsprofile nur unvollkommen erreicht werden. Weil man weiß, daß mit steigender Quermischung der Grad der Längs- oder Rückmischung verringert wird, verwendet man in Rohrreaktoren vielfach Einbauten.

Wir haben uns deshalb mit den Methoden der Messung der Verweilzeitspektren und den verschiedenen Auswerteverfahren für niederviskose Flüssigkeiten in Rohrreaktoren mit Einbauten befaßt. Es ist vorgesehen, diese Untersuchung auch auf hochviskose, newtonsche und nicht-newtonsche Flüssigkeiten auszudehnen und die diesbezüglichen Meßverfahren zu entwickeln. Die Verweilzeitmessung erfolgt dabei mit einer automatischen Meßkette, welche eine anschließende Computerauswertung der Resultate erlaubt.

## 2. Reduktion des Porendiffusionswiderstandes in der heterogenen Katalyse

Wird ein Edukt an einem porösen Katalysatorkorn umgesetzt, so muß es zuerst durch die das Korn umgebende

laminaire Grenzschicht zu dessen äußeren Oberfläche diffundieren (Filmdiffusion). Anschließend erfolgt der Stofftransport durch Diffusion von der Kornoberfläche ins Innere (Porendiffusion) und als letzter Schritt dieser Sequenz die eigentliche chemische Reaktion an der aktiven Oberfläche des Katalysators. Durch eine große Strömungsgeschwindigkeit der fluiden Phase kann der Filmdiffusionswiderstand auf ein erträgliches Maß reduziert werden. Durch Temperaturerhöhung läßt sich zudem die chemische Reaktion beschleunigen, so daß schließlich meist die Porendiffusion zu dem die globale Reaktionsgeschwindigkeit kontrollierenden und damit limitierenden Schritt wird.

Durch Druckpulsation, d. h. durch eine instationäre Betriebsweise, soll nun der Porendiffusion eine Konvektion überlagert und dadurch die Stoffaustauschgeschwindigkeit erhöht werden. Versuche anhand der Trocknung poröser Körper haben gezeigt, daß durch dieses Vorgehen auch eine wesentliche Verbesserung des Stoffaustausches im Film möglich ist.

## 3. Einhalten instabiler Betriebszustände bei der heterogenen Gaskatalyse

Wenn man die charakteristische S-förmige Kurve der in einem Katalysatorkorn produzierten Wärmemenge einer exothermen Reaktion als Funktion der Temperatur aufträgt und diese Kurve mit der Wärmeabfuhrgeraden schneidet, so erhält man meist drei Schnittpunkte. Sie entsprechen drei Lösungen der Gleichungen und damit drei möglichen Betriebspunkten, wobei der mittlere bekanntlich instabil, die beiden anderen stabil sind. Stabil heißt, daß bei einer geringfügigen Temperaturänderung das System sich wieder auf diesen Betriebszustand einstellt.

Am unteren stabilen Betriebspunkt steigt der Umsatz mit zunehmender Reaktorlänge nur langsam an, am oberen wird hingegen in einer kurzen heißen Zone (Brennzone) zufolge Wärmerückleitung und -strahlung praktisch ein Totalumsatz erreicht. Wenn nun bei einer Folgereaktion das Zwischenprodukt gewonnen werden soll, bedeutet die Fahrweise am unteren stabilen Betriebspunkt eine schlechte Ausnutzung der Reaktorkapazität, die letztere jedoch eine ungünstige Selektivität. Es wäre also anzustreben, am mittleren instabilen Punkt zu arbeiten. Da jedoch hier eine kleine Temperaturänderung den Reaktor sofort in eine der beiden stabilen Betriebsarten ausweichen läßt, ist eine solche Arbeitsweise im stationären Zustand nicht möglich. Durch eine zyklische Änderung der Eduktkonzentration im Zustrom kann dieser Betriebszustand aber angehäuft werden, in dem der Reaktor ein periodisches Zünd- und Löschverhalten zeigt und sich die Temperatur im instabilen Bereich zyklisch bewegt.

Alle erwähnten Arbeiten gehen von mathematischen Modellen aus, deren Lösung mit Hilfe von Analog- und Digitalrechnern gefunden werden kann. Es soll jeweils durch Vergleich von berechneten und gemessenen Werten die Güte der Modelle geprüft und dadurch eine gewisse Praxisnähe eingehalten werden.

Zur Meßwerterfassung schneller Vorgänge und Regelung instabil betriebener Reaktoren wurde ein Prozeßrechner erworben, und die Doktoranden sollen nach seiner endgültigen Installation im Gebrauch dieses Hilfsmittels ausgebildet werden.

Für die Bestimmung der Struktureigenschaften poröser Körper (Adsorptionsmittel, Katalysatoren) stehen verschiedene Meßgeräte zur Verfügung, so daß in einem Service, der auch Außenstehenden zugänglich ist, die innere Oberfläche, der Leervolumenanteil und die Porengrößenverteilung gemessen werden können.



## Reaktionsmechanismen in der technischen und der Textilchemie

Von H. Zollinger \*

Die chemische Reaktionstechnik befaßt sich mit der Verfahrenstechnik der optimalen Durchführung chemischer Reaktionen im makroskopischen Maßstab («Makrosysteme»)<sup>1</sup>. Eine der Grundlagen, auf die sich die chemische Reaktionstechnik abstützt, ist die Untersuchung von Reaktionsmechanismen, d. h. der Vorgänge auf der Ebene der Moleküle («Mikrosysteme»). Dazu gehört, wie das Schema 1 zeigt, vor allem die chemische Reaktion im engeren Sinne, die man als Reorganisation von Bindungen (Veränderung der Orbitalüberlappung) und der Geometrie der Atomkernlagen definieren kann. Erst in den letzten Jahren beginnt sich in der reinen Chemie die Erkenntnis durchzusetzen, daß auch auf der molekularen Ebene neben der eigentlichen chemischen Reaktion Adsorptions- und Diffusionsprozesse für die Bildung der Reaktionsprodukte von entscheidender Bedeutung sind. Dies ist zwar für technische Prozesse in heterogenen Systemen, z. B. bei der heterogenen Katalyse von Gasreaktionen in der Erdöltechnologie oder bei Textilveredlungsoperationen, wie der Färberei und

Druckerei, schon lange bekannt. Ebenso weiß der Biologe, daß bei Vorgängen in lebenden Organismen Transportphänomene ebenso entscheidend sind wie die eigentlichen biochemischen Reaktionen. Die Erkenntnis, daß Gesetze der chemischen Verfahrenstechnik zum Verständnis von biologischen Vorgängen dienen können – in anderen Worten, daß für beide Bereiche gleiche Prinzipien gelten und sie sich deshalb gegenseitig befruchten können –, ist jedoch relativ neu. P. B. Weisz<sup>2</sup> hat auf diesem Gebiet kürzlich überraschende Zusammenhänge aufgedeckt. Wie im folgenden gezeigt, spielen Diffusionsphänomene jedoch auch in homogenen Systemen eine Rolle.

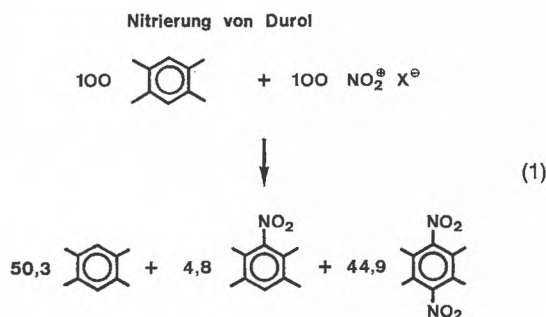
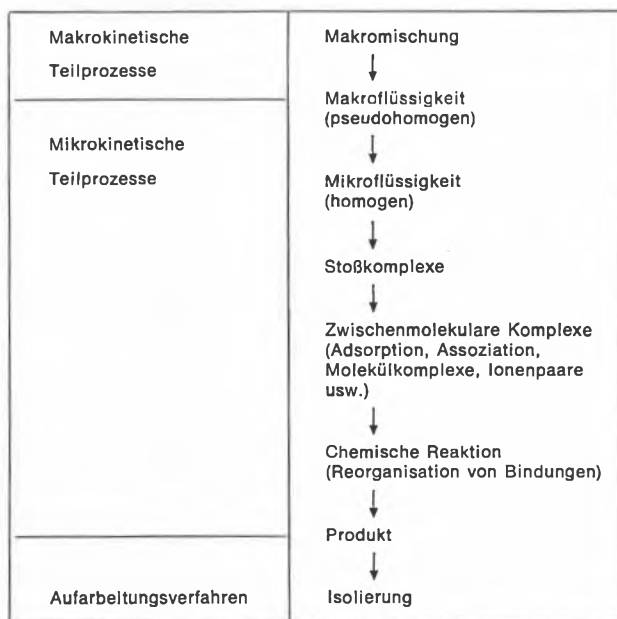
Unterricht und Forschung über Mechanismen der eigentlichen chemischen Reaktionen wie auch der mit ihnen gekoppelten physikalischen Prozesse im Mikromaßstab sind deshalb Teil der Aufgaben des Technisch-Chemischen Laboratoriums. Wir vertreten auch die Ansicht, daß die experimentellen Methoden zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen Teil der Ausbildung in reiner Chemie sind.

Zwei Beispiele sollen kurz erläutern, wie die Kenntnis von Reaktionsmechanismen zum Verständnis und zur Optimierung eines technischen und eines textilchemischen Vorgangs beitragen kann:

Seit 1870 ist bekannt<sup>3</sup>, daß bei der Nitrierung von Durool (1,2,4,5-Tetramethylbenzol) mit *einem* Äquivalent Nitriermittel nicht wie erwartet Mononitrodurol, sondern in annähernd 50% Ausbeute Dinitrodurol neben nicht umgesetztem Durool entsteht (1).

Schema 1

Teilprozesse bei chemischen Umsetzungen



Berücksichtigt man nur die chemische Reaktion im engeren Sinne, so kann dieses Resultat nur durch die Annahme erklärt werden, daß die Einführung der zweiten Nitrogruppe rascher erfolgt als die der ersten. Ein solcher

\* Prof. Dr. Heinrich Zollinger  
Professor für Textil- und Farbstoffchemie  
Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH Zürich

<sup>1</sup> Vgl. W. Richarz, *Chimia* 27 (1973) 184.

<sup>2</sup> P. B. Weisz, *Science* 197 (1973) 443.

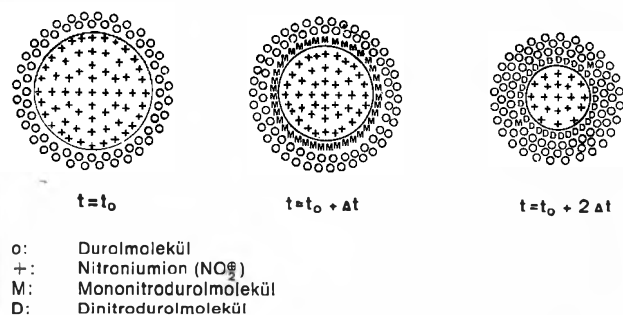
<sup>3</sup> R. Fittig und P. Jannasch, *Z. Chem.* 1870, 182.

Schluß steht jedoch im Gegensatz zu sämtlichen Erfahrungen der elektrophilen aromatischen Substitution: Danach *verlangsamt* eine bereits vorhandene Nitrogruppe die Zweitnitrierung um einen Geschwindigkeitsfaktor von etwa  $10^7$ !<sup>4</sup> Dieses Geschwindigkeitskonstantenverhältnis läßt keinerlei Dinitrierung erwarten.

Das Rätsel läßt sich jedoch bei Einbezug der Misch- und Diffusionsvorgänge lösen: Die Mono- und Dinitrierung erfolgt rascher als die vollkommene, d. h. auf molekularer Ebene homogene Mischung der Lösung der beiden Reagentien. Bevor ein einmal an der Grenzfläche der noch nicht vollkommen gemischten Lösungen gebildetes Mononitrodurol-Molekül von dieser Grenzfläche wegdiffundiert ist, wird es von einem zweiten Nitronium-Ion  $\text{NO}_2^+$  (dem eigentlichen Nitrierreagens) erfolgreich angegriffen (vgl. Schema 2).

### Schema 2

#### Tröpfchenmodell der Nitrierung von Durol



Professor P. Rys hat am Technisch-Chemischen Laboratorium diesen gekoppelten Misch-, Diffusions- und Reaktionsprozeß auf der Basis dieses Tröpfchenmodells (Schema 2) ausgewertet.<sup>5</sup>

Dabei ergibt sich nicht nur ein Verständnis für die Teilvorgänge an sich, sondern auch eine Lösung, wie die Nitrierung von Durol durchzuführen ist, um eine hohe Ausbeute von Mono- und fast kein Dinitrodurol zu erzielen: durch Zusatz einer geringen Menge Wasser kann Mononitrodurol in 83 % Ausbeute erhalten werden.<sup>6</sup>

Prozesse in der *Textilveredlung* sind deshalb immer komplexe Vorgänge, weil sie in heterogener Phase ablaufen: das (feste) Textilmaterial wird mit Lösungen von Chemikalien, z. B. Farbstoffen, Bleich- oder Appreturmitteln, umgesetzt.

Eine wichtige Operation ist die Vernetzung von Cellulosemolekülen, die bei der Pflegeleichtappretur von Baumwollgeweben eine große Rolle spielt. In den letzten Jahren haben wir uns eingehend mit den Grundlagen dieser Vorgänge befaßt: Zunächst war mit chemischen Methoden eindeutig zu beweisen, daß eine Reaktion mit den Hydroxylgruppen der Cellulose überhaupt erfolgt (und nicht nur eine Homopolymerisation in intermicellaren Zwischenräumen der Cellulose); dann wurde die relative Reaktionsfähigkeit der drei verschiedenartigen Hydroxylgruppen der Anhydroglucosebausteine der Cellulose aufgeklärt. In folgenden Arbeiten befaßten wir uns mit der Quellung der Cellulose, mit den Reaktionen des Formaldehyds (des einfachsten heute bekannten Vernetzungsmittels) in den Applikationslösungen, seiner Diffusion in die Faser und den dort möglichen Reaktionen. Auch an diesen Vorgängen läßt sich zeigen, daß je nach Reaktionsbedingungen

die Cellulosequellung, die Diffusion in die Faser oder die eigentliche chemische Reaktion der Teilprozeß ist, der den Gesamtablauf der Vernetzung und damit die textilmechanischen Eigenschaften bestimmt.<sup>7</sup>

Aus der Vielzahl der hier auftretenden Probleme sei nur eines herausgegriffen, das nicht nur in der Textilchemie, sondern auch auf andern Gebieten der Verfahrenstechnik und der Reaktionsmechanismen Bedeutung hat: die Vernetzung wird u. a. durch Mineralsäuren katalysiert. Dabei werden relativ hohe Konzentrationen von Salzsäure verwendet, die gleichzeitig die Ursache eines unerwünschten hydrolytischen Abbaus der Cellulose sind.

Wir konnten zeigen, daß sowohl die Vernetzungsgeschwindigkeit wie auch diejenige der Hydrolyse nicht proportional zur Säurekonzentration sind, sondern daß sie von der Hammettschen *Aciditätsfunktion*  $H_0$  abhängen. Hammett hat gefunden<sup>8</sup>, daß die Protonenaktivität von Mineralsäuren sehr viel stärker als linear zunimmt, wenn man die Konzentration erhöht. So ist z. B. die Acidität einer 75prozentigen Schwefelsäure nicht dreimal höher als die einer 25prozentigen, sondern nicht weniger als  $10^6$  mal höher!

Für die praktische Durchführung von säurekatalysierten Reaktionen bedeutet dies, daß eine scheinbar geringfügige Veränderung der Konzentration der Säure entscheidende Konsequenzen auf die Reaktionsgeschwindigkeit, aber auch auf das Verhältnis von erwünschten zu unerwünschten Produkten haben kann.

Bei Textilveredlungsvorgängen können solche Vorgänge nur zum kleineren Teil mit der üblichen Ausrüstung chemischer Laboratorien studiert werden. Unsere Studenten sollten deshalb aus Ausbildungsgründen wie auch für wissenschaftliche Arbeiten die Möglichkeit haben, für die Textilveredlung typische Prozesse an entsprechenden Apparaturen durchzuführen. Das Technisch-Chemische Laboratorium der ETH ist für textilchemische Prozesse im halotechnischen Maßstab ausgerüstet: wir können diskontinuierliche und kontinuierliche Vorbehandlungen, Färbungen und Nachbehandlungen sowie Walzen- und Filmdrucke auf Gewebebreiten bis 45 cm durchführen.

Für die Steuerung dieser Produkteverhältnisse sind Kenntnisse über die Selektivitätskriterien von Nutzen. Professor Rys hat deshalb in den letzten Jahren begonnen, bei Textilveredlungs- und bei technisch-chemischen Prozessen die Selektivitätsphänomene homogener und heterogener Reaktionen zu studieren. Als Beispiel sei nur kurz die Möglichkeit der stereospezifischen Hydrierung von Ketonen zu optisch aktiven Alkoholen an modifizierten Nickelkatalysatoren erwähnt.<sup>9</sup>

Weitere Information über die Forschungstätigkeit am Technisch-Chemischen Laboratorium auf dem Gebiet der Reaktionsmechanismen, der Farbstoff- und der Textilchemie wurde vor kurzem in der *Chimia* in größerem Zusammenhang gegeben.<sup>10</sup>

<sup>4</sup> Vgl. J. G. Hoggett, R. B. Moodie, J. R. Penton und K. Schofield, *Nitration and Aromatic Reactivity*, Cambridge University Press, 1971.

<sup>5</sup> P. Rys, Habilitationsarbeit ETH-Z, 1970.

<sup>6</sup> S. B. Hanna, E. Hunziker, T. Saito und H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 1537; E. Hunziker, J. R. Penton und H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 2043.

<sup>7</sup> O. Annen, H. K. Rouette, P. Rys und H. Zollinger, *Textilveredlung* 7 (1972) 528; O. Annen, P. Rys, Y. Terada und H. Zollinger, *Melliand Textilber.* 54 (1973) im Druck.

<sup>8</sup> Vgl. C. H. Rochester, *Acidity Functions*, Academic Press, London 1970.

<sup>9</sup> D. O. Hubbel und P. Rys, *Chimia* 24 (1971) 442.

<sup>10</sup> H. Zollinger, *Chimia* 26 (1972) 179.



## Makromolekulare Chemie an der ETH Zürich

Von P. Pino \*

Die Hauptaufgabe der Gruppe Makromolekulare Chemie des Technisch-Chemischen Laboratoriums ist die Lehre der Makromolekularen Chemie im Bereich der ETH Zürich. Diese Lehrtätigkeit ist begleitet – wie es im allgemeinen in der Abteilung IV der Fall ist – von einer beachtlichen Forschungstätigkeit, an welcher die Dozenten wie auch zahlreiche Doktoranden und einige Fachhörer teilnehmen.

An erster Stelle werden wir die didaktischen Aufgaben der Gruppe, dann die sich als notwendig erweisende Organisation, um diesen Pflichten nachzukommen, und zum Schluß kurz die Forschungstätigkeit besprechen.

Bis 1968 war der Unterricht in Makromolekularer Chemie Teil der organisch-chemischen Technologie und wurde durch den damaligen Professor auf diesem Gebiet, Herrn Professor Hopff, und von dem Assistenzprofessor, Herrn Professor Elias, durchgeführt.

Im Jahre 1968 entschied der Schweizerische Schulrat, einen neuen Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie zu schaffen und dem neuen Professor die Organisation der Lehre und der Forschung auf diesem Gebiet an der ETH anzuvertrauen.

An erster Stelle wurde entschieden, die Lage des Unterrichts in Makromolekularer Chemie in der Abteilung IV zu prüfen und nachher mit dem Studium der sich ergebenden

Tabelle 1

### Makromolekulare Chemie in der Abteilung IV

Semester/Richtung	Vorlesungen + Übungen (Stunden pro Woche)	Praktika (Stunden pro Woche)
III Werkstoff-Ingenieure physikalisch-chemischer Richtung	1	
IV Werkstoff-Ingenieure physikalisch-chemischer Richtung	4	10 <sup>1</sup>
V Werkstoff-Ingenieure physikalisch-chemischer Richtung	1	
Chemie-Ingenieur <sup>2</sup>	3	
VI Chemie <sup>3</sup>	3	
Chemie-Ingenieure <sup>2</sup>	3	
VII Chemie <sup>3</sup>	3	20
Chemie-Ingenieure <sup>2</sup>	2	
VIII Chemie	Diplomarbeiten 13 Wochen ganztäglich	
Chemie-Ingenieure <sup>2</sup>		

<sup>1</sup> Zusammen mit Praktikum Organische Chemie

<sup>2</sup> Wahlfach

<sup>3</sup> Fachgebiet

\* Prof. Dr. Piero Pino  
Professor für Makromolekulare Chemie  
Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH Zürich

Bedürfnisse für diesen Unterricht in anderen Abteilungen zu beginnen.

Die Kurse, die gegenwärtig in der Abteilung IV gehalten werden, gehen aus Tabelle 1 hervor. Die Makromolekulare Chemie ist eines der Fachgebiete, welches von den Chemiestudenten im 6. und 7. Semester gewählt werden können. Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, wird im 6. Semester ein Kurs «Grundzüge der Makromolekularen Chemie» gehalten, während die Studenten des 7. Semesters – ihren Interessen gemäß – zwischen einem Kurs «Synthese und chemische Eigenschaften der makromolekularen Verbindungen, einem Kurs über «Biopolymere» und einem Kurs über die «Physikalischen Eigenschaften und Technologie der Hochpolymeren» wählen können.

Tabelle 2

### Makromolekulare Chemie als Fachgebiet für Chemie-Studenten

Semester	Kurse	Stunden pro Woche
VI	Grundzüge der makromolekularen Chemie	3 (V+U)
VII	a) Synthese und chemische Eigenschaften der makromolekularen Verbindungen	3 (V+U)
	b) Biopolymere	3 (V+U)
	c) Physikalische Eigenschaften und Technologie der Hochpolymeren	3 (V+U)
	Praktikum Makromolekulare Chemie	20 (P)

Das Praktikum, das vorzugsweise im 7. Semester stattfinden wird, umfaßt Synthese und Charakterisierung von makromolekularen Verbindungen für alle Studenten dieses Fachgebiets (etwa 4 Wochen), während die Studenten nachher zwischen den Aufgaben (etwa 10 Wochen) entsprechend dem von ihnen gewählten Kurs von Vorlesungen, wählen können.

Was die Studenten Richtung Chemie-Ingenieure betrifft (Tabelle 3), werden sie nach einem Kurs «Grundzüge der makromolekularen Chemie» einen Kurs besuchen, in welchem die Kenntnisse in den physikalischen Eigenschaften der makromolekularen Verbindungen in Masse und in Lösung vertieft werden. Schließlich können die Studenten des 7. Semesters zwischen einem Kurs über Biopolymere und einem Kurs über die Technologie der Herstellung und Verarbeitung der Hochpolymeren wählen. Die Situation für diese Studenten ist noch nicht als ganz zufriedenstellend zu betrachten, da der theoretische Unterricht aus Zeitgründen nicht von einem Praktikum begleitet sein kann.

Tabelle 3

### Makromolekulare Chemie als Wahlfach für Chemie-Ingenieur-Studenten

Semester	Kurse	Stunden pro Woche
V	Grundzüge der makromolekularen Chemie	3 (V+U)
VI	Physikalische Eigenschaften der Hochpolymeren	3 (V+U)
VII	a) Biopolymere oder	2 (V+U)
	b) Technologie der Herstellung und Verarbeitung der Hochpolymeren	2 (V+U)

Was die Ausbildung der Werkstoffingenieure physikalisch-chemischer Richtung betrifft, so kann die Lage bezüglich der ersten vier Semester vom Gesichtspunkt der Makromolekularen Chemie als befriedigend betrachtet werden, auch darum, weil der Unterricht strikte mit demjenigen in organischer Chemie koordiniert ist.

Unbefriedigend ist hingegen die Lage des Unterrichts in Makromolekularer Chemie der höheren Semester, da bis heute neben der Studienrichtung Metallurgie und Metallische Werkstoffe eine Richtung Organische Werkstoffe fehlt. Die Programme für diese Richtung sind in Vorbereitung, aber ihre Entwicklung hängt hauptsächlich von der Wahl eines neuen Professors ab, der sich hauptsächlich mit der Physik der Makromoleküle beschäftigen sollte.

Was den Unterricht, verbunden mit der Makromolekularen Chemie in anderen Abteilungen, betrifft, so existiert bis heute ein Kurs «Kunststoffe im Maschinen- und Apparatebau» für die Abteilung III A.

In Anbetracht der Wichtigkeit der Hochpolymeren auf den verschiedenen Gebieten der Naturwissenschaften und des Ingenieurwesens werden wir in Zukunft versuchen, die Kontakte mit anderen Abteilungen zu intensivieren, um ihre Erfordernisse bezüglich des Unterrichts auf dem Gebiet der Hochpolymeren zu studieren.

Gemäß den didaktischen Aufgaben wurde die Gruppe Makromolekulare Chemie in die folgenden drei Untergruppen aufgeteilt:

- a) Synthese und chemische Eigenschaften der Makromoleküle
- b) Biopolymere, und
- c) Physikalische Eigenschaften und Technologie der Hochpolymeren

Dieser Unterteilung entsprechend, kann man die laufende Forschung wie folgt beschreiben.

#### *Untergruppe «Synthese und chemische Eigenschaften der Makromoleküle»*

1. Mechanismus der Ziegler-Natta-stereospezifischen Polymerisation
2. Struktur und Stereochemie von Polykondensaten
3. Makromolekulare Katalysatoren
  - a) Konformation von Polymeren und Copolymeren in Lösung

- b) Wechselwirkungen zwischen Makromolekülen und niedermolekulargewichtigen Verbindungen oder Ionen
- c) Homogene Katalyse

#### *Untergruppe «Biopolymere»*

1. Untersuchung des Mechanismus einiger Dehydrogenasen als Modell für makromolekulare Katalysatoren
2. Untersuchungen über die Konformation von Oligo- und Polypeptiden
3. Theoretische Untersuchungen über das Konformationsgleichgewicht stereoregulärer Poly- $\alpha$ -Olefine in Lösung

#### *Untergruppe «Physikalische Eigenschaften der Hochpolymeren»*

1. Herstellung von Polymeren mit bekannten Molekulargewichtsverteilungen und Untersuchungen ihrer Eigenschaften in Lösung (Zusammenarbeit mit Professor H. G. Elias) \*
2. Kristallinität in isotaktischen Polymeren
3. Kristalline Struktur von optisch aktiven und racemischen Poly- $\alpha$ -Olefinen

Für den Unterricht und die Forschung verfügt die Gruppe Makromolekulare Chemie über eine leistungsfähige und moderne Ausrüstung, welche übrigens bezüglich des Studiums der physikalischen Eigenschaften der Hochpolymeren in Masse noch ergänzt werden muß.

Die wichtigsten Einrichtungen wie: Hochdrucklabor, ORD und CD-Geräte, Ultrazentrifuge und andere Apparaturen für die Untersuchung der Eigenschaften der Hochpolymeren in Lösung sind in «Services» in der Weise organisiert worden, damit sie leicht von anderen Forschungsgruppen des TCL, der Abteilung IV und auch von Forschungsgruppen anderer Abteilungen und von außerhalb der ETH benützt werden können.

Die Forschungsaktivität der Gruppe Makromolekulare Chemie führte ab 1970 zu ungefähr 50 Publikationen und 11 Dissertationen. Die Zukunft wird uns zeigen, in welchem Ausmaß Unterricht und Forschung im Rahmen der Gruppe Makromolekulare Chemie zur weiteren Entwicklung der Makromolekularen Chemie in der Schweiz beitragen wird.

\* Zur Zeit: Midland Macromolecular Institute, Midland (Mich., USA).

II. Teil folgt



## Verfahrenstechniker bahnen den Weg ins neue Jahrtausend

Von J. W. Barrett \*

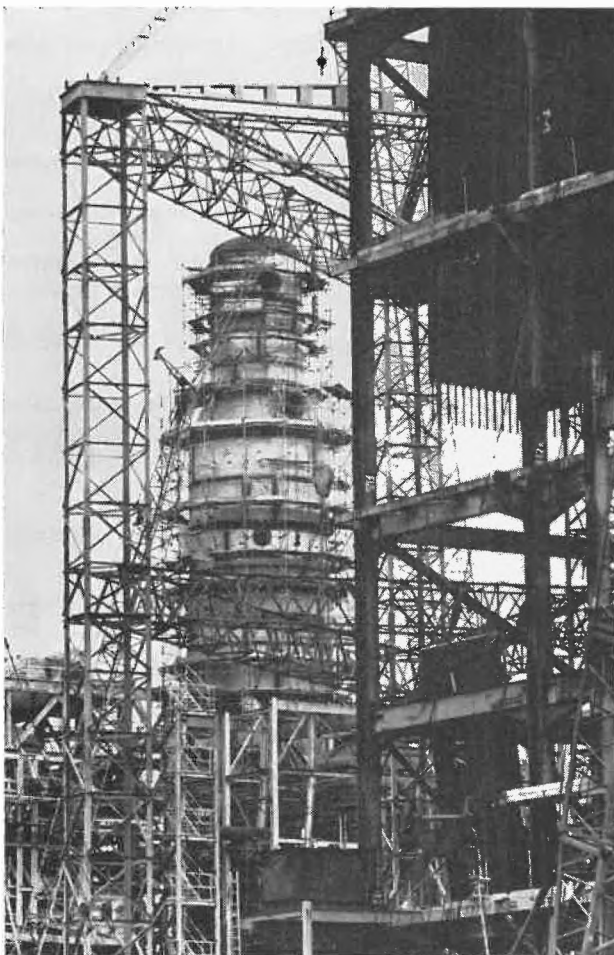
The Institution of Chemical Engineers celebrated its golden jubilee in 1972 and here the immediate past president looks back over an exciting half-century and peeps into the future.

Die Institution of Chemical Engineers, der Fachverband der britischen Chemie-Ingenieure, ist erst fünfzig Jahre alt; doch innerhalb dieser relativ kurzen Periode hat sich ein großer Wandel vollzogen, der hohe Anforderungen an die Verfahrenstechniker gestellt hat und auch weiterhin stellen wird. Die Aufgabe der Verfahrenstechnik – einer im

wesentlichen in unserem Jahrhundert entwickelten Disziplin – besteht darin, die im Laboratorium gewonnenen Erkenntnisse über chemische Reaktionen auf die Erfordernisse des großtechnischen Einsatzes zu übertragen, einschließlich Bau und Betrieb der entsprechenden Anlagen.

In der Verfahrenstechnik sind die exakten Naturwissenschaften und die einschlägigen Sparten des Ingenieurwesens gewissermaßen ein «Bündnis» miteinander eingegangen – ein Bündnis, das zustande kam, weil es aufgrund

\* Dr. Jack W. Barrett, Mitglied und ehemaliger Präsident der Institution of Chemical Engineers



Resultate der Verfahrenstechnik: Blick auf einen Teil der riesigen Fabrikationsanlage der Firma B. P. Chemicals International in Baglan Bay (Südwalles), die eine Produktionskapazität von jährlich 340 000 t Äthylen besitzt. Künftig werden dort auch 200 000 t Propylen und 60 000 t Butadien jährlich erzeugt

der gewaltigen Fortschritte, die im letzten halben Jahrhundert auf chemischen und physikalischen Gebiet erzielt worden sind, für viele Industriezweige eine zwingende Notwendigkeit wurde.

#### Segen oder Fluch?

In den fünfzig Jahren ihres Bestehens hat die Institution of Chemical Engineers ein beispielloses Wachstum der Naturwissenschaften und ihrer praktischen Anwendung zur Befriedigung der menschlichen Bedürfnisse erlebt. Ohne diese durch Technologie und Ingenieurwesen erschlossenen Möglichkeiten würde der Mensch hungern, dürrig gekleidet sein und früh sterben. Es ist wenig wahrscheinlich, daß der Bedarf geringer werden oder daß der naturwissenschaftliche Erfindergeist erlahmen wird, wenngleich die Frage, wie weit dies der Menschheit noch zum Nutzen oder bereits zum Schaden gereicht, immer schwerer zu beantworten ist.

Die Chemie-Ingenieure in Großbritannien haben sich ganz und gar der Industrie verschrieben. Fast zwei Drittel der Mitglieder des Fachverbandes sind in chemischen Werken oder verwandten Betrieben tätig. In den zwanziger Jahren gab es in Großbritannien 4 Schulen für chemische Verfahrenstechnik; heute sind es 26.

Das Tempo des Wandels hat mit dem des Wachstums Schritt gehalten. Wohl nirgends in der britischen Industrie gibt es hierzu eine Parallele. Ein besonders wichtiger Wandel war der Übergang von Kohle zu Erdöl als Basis der chemischen Industrie.

#### Ein großer Fortschritt

Eine weitere wichtige Entwicklung ist die Gewinnung synthetischen Ammoniaks, die einen großen Fortschritt auf verfahrenstechnischem Gebiet darstellt: 1922 erzeugte die größte Anlage, die es damals gab, 30 000 t im Jahr. Heute bauen die Verfahrenstechniker Anlagen mit einer Produktionskapazität von 450 000 t/Jahr, und die Weltproduktion beläuft sich auf über 30 Millionen t jährlich. Wenn tierisches Eiweiß auch künftig die Hauptquelle bleibt, aus der die Menschen ihren Proteinbedarf decken, wird sich der Bedarf an Ammoniak als Kunstdüngerbestandteil bis zum Ende unseres Jahrhunderts ungefähr verdoppeln.

Doch wird tierisches Eiweiß tatsächlich weiterhin dominieren? Oder stehen wir am Anfang eines weiteren grundlegenden Wandels – angesichts der Proteinerzeugungsanlagen von BP und anderen Firmen, wo der Ingenieur den Landwirt ersetzt, wo statt Rindern Mikroorganismen gezüchtet werden und wo statt Cellulose Kohlenwasserstoff als Futter dient? Innerhalb der nächsten zehn Jahre werden wir die Antwort auf diese Frage wissen.

Mikroorganismen werden in der Industrie auch in steigendem Maße dazu genutzt, chemische Veränderungen zu bewirken. Mit Flemings Penicillin eröffnete sich eine völlig neue Perspektive: ein Schimmelpilz erwies seine Überlegenheit über alle chemischen Künste des Menschen. Der Verfahrenstechniker stand vor der neuen Aufgabe, sich mit biologischen Reaktionen und ihrer Steuerung zu befassen.

#### Verfahrenstechnik und Medizin

Die verfahrenstechnische Wissenschaft wird im Dienst des menschlichen Organismus, des komplexesten aller Systeme, in dem chemische, physikalische, organische und mechanische Vorgänge ineinandergreifen, angewendet. Es wird zwar noch sehr lange dauern, bis man in der Lage sein wird, Leistungsfähigkeit, Regenerationsvermögen und Zuverlässigkeit von Organen wie Herz, Lunge und Leber in vollendeter Weise zu simulieren – ganz zu schweigen vom menschlichen Gesamtorganismus; für Notfälle aber hat der Verfahrenstechniker bereits Maschinen geschaffen, die eine Zeitlang als Ersatz für diese lebenswichtigen Organe dienen können.

Für die relativ neue Disziplin Verfahrenstechnik und die sehr alte Wissenschaft Medizin gibt es viele gemeinsam zu lösende Aufgaben.

Ein eingehendes Studium biologischer Reaktionen ist in der Verfahrenstechnik eine unbedingte Notwendigkeit. Anlagen beispielsweise, in denen Haus- und Industriemüll auf biologischem Wege zu unschädlichen Produkten abgebaut wird, erfordern eine ebenso sorgfältige Konzipierung von Arbeitsprozessen und eine ebenso rationale Durchführung solcher Prozesse wie etwa eine Naphtha-Krackanlage oder eine Anlage zur biologischen Synthese eines Antibiotikums.

Immer größere Aufmerksamkeit wird heute dem Umweltschutz gewidmet. Die Verfahrenstechniker sind der Gesellschaft gegenüber zu einer möglichst geringen Gefährdung der Umwelt des Menschen verpflichtet. Aber auch der Gesellschaft ist eine Verpflichtung auferlegt. Regierung, Industrie, Naturwissenschaftler, Ingenieure und der Normalbürger müssen über die Qualität ihrer Umwelt entscheiden;

mit anderen Worten: sie müssen sich darüber klarwerden, welchen Preis sie dafür zu zahlen bereit sind. Für den Umweltschutz ist es wesentlich, daß «alle an einem Strick ziehen», daß sich individuelle Interessen und Spezialkenntnisse auf diesem Gebiet zu fruchtbarer Zusammenarbeit vereinen. Es muß ein Konsensus über die Ziele des Umweltschutzes herbeigeführt werden und eine entsprechende Gesetzgebung unter angemessener Berücksichtigung der Prioritäten erfolgen.

Die Institution of Chemical Engineers hat vor kurzem Richtlinien für die Abfallbeseitigung veröffentlicht, die sowohl für Abfall erzeugende als auch für Abfall beseitigende Betriebe gedacht sind und mit denen wirksamere und sichere Methoden der Abfallbehandlung angestrebt werden – insbesondere, wenn es sich um gesundheitsschädlichen Abfall handelt.

In jeder Industrie erhöhen sich mit wachsender Größe der Produktionseinheiten die Anforderungen an Leistungsfähigkeit und Betriebssicherheit. Bei einer großen Einheit ist bereits eine Ertragssteigerung um den Bruchteil eines Prozents lohnend; andererseits wird das Risiko potentieller Verluste an Menschenleben, Besitz und Produkten durch Unfälle alarmierend hoch. Die Chemie-Ingenieure sind sich dieser Gefahren sehr wohl bewußt, und die Zahl der Betriebsunfälle in der chemischen Industrie liegt unter dem Durchschnitt.

Dies ist um so beachtenswerter, weil es gerade in dieser Industrie viele Arbeitsprozesse mit starker Wärmeerzeugung gibt und weil oft bei extrem hohen Temperaturen und Drücken sowie häufig mit leicht entzündlichen und manchmal auch hochgiftigen Materialien gearbeitet werden muß. Der Verfahrenstechniker kann aber nicht allein auf seinem eigenen Fachgebiet, sondern auch in Betrieben anderer Industriezweige, wo es an Fachkenntnissen auf diesem Gebiet fehlt, Gefahren verhüten helfen. Zu diesem Zweck ist es erforderlich, daß der Verfahrenstechniker und der Naturwissenschaftler in erhöhtem Maße bei der Entwicklung von Arbeitsverfahren und von Projekten, bei der Planung von Fabrikgebäuden und -anlagen sowie beim

Betrieb derartiger Anlagen zu Rate gezogen werden. Ein ständiger Austausch – sowohl was die Methodologie als auch was Erfahrungen und Techniken angeht – ist unbedingt erforderlich.

Die Institution of Chemical Engineers ist stolz darauf, daß sie stets bemüht war, diesen Austausch auf nationaler wie auch auf internationaler Ebene zu erleichtern. Schon in den Anfangsjahren ihres Bestehens erkannte sie die Notwendigkeit des internationalen Engagements. Sie gehörte zu den Gründermitgliedern des Commonwealth Engineering Council und ist als Mitglied des British Council of Engineering Institutions seit kurzem der Europäischen Vereinigung nationaler Ingenieurverbände sowie der Weltorganisation der Ingenieure beigetreten. Ihr selber gehören nicht nur britische, sondern auch australische, neuseeländische und holländische Chemiker an.

Die Organisation nahm das fünfzigste Jahr ihres Bestehens zum Anlaß, einen Auslandsausschuß ins Leben zu rufen, nicht zuletzt mit Rücksicht auf den Beitritt Großbritanniens zur EWG, der auf internationalem Gebiet tätig werden und der Entstehung immer zahlreicherer multinationaler Firmen Rechnung tragen soll.

Sie hat übrigens bereits manches zum internationalen Fortschritt in der Verfahrenstechnik beigetragen und den professionellen Standard erhöht – was angesichts der Rolle, die das Ingenieurwesen in der technologischen Welt von morgen spielen wird, sehr wichtig sein dürfte.

Die letzte große Veranstaltung im Goldenen Jubiläumsjahr der Institution of Chemical Engineers war ein Symposium mit dem Thema «Decision, Design and the Computer», das vom 12. bis 14. September 1972 in London stattfand. Es war die 117. derartige Tagung der Europäischen Vereinigung nationaler Ingenieurverbände und zugleich das fünfte europäische Symposium, das die Arbeitsgruppe für Routine-Computer-Programme und die Verwendung elektronischer Datenverarbeitungsanlagen auf chemotechnischem Gebiet abhielt. Verfahrenstechniker und andere Technologen aus aller Herren Ländern nahmen an dieser Tagung teil.

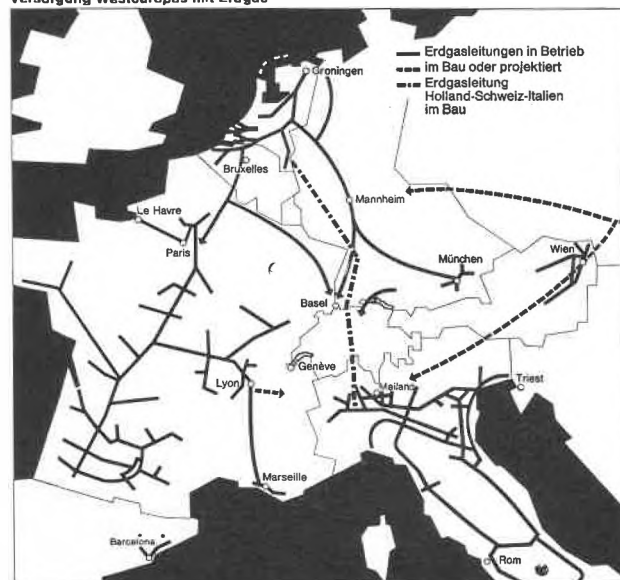
## Die internationale Erdgaspipeline – Teilstrecke Schweiz

Die Erdgaspipeline ist ausgelegt für den Transport von 6 Milliarden m<sup>3</sup> Erdgas von Holland nach Italien und 0,5 Milliarden m<sup>3</sup> in die Schweiz. Zudem besitzt sie eine Kapazitätsreserve von 50 %, welche auch der Schweiz zu einem späteren Zeitpunkt die Einfuhr weiterer Erdgasmenngen durch diese Leitung gestattet. Die an die Schweiz gelieferte Erdgasmenge entspricht, bezogen auf den Wärmewert, ungefähr der Leistung von Beznau I und II.

Die Leitung verläßt Holland im Raume Maastricht und traversiert die Bundesrepublik via Eifel, Hunsrück, Karlsruhe, Rheintal. Sie erreicht die Schweiz im Raume Rheinfelden/Möhlin, durchquert – stets unterirdisch – den Jura und das Mittelland im Raume Aarau–Olten, das Suhrental, das Entlebuch, den Sörenberg, das Haslital und das Goms und verläßt die Schweiz beim Griespaß, um durch das Val Formazza Mortara, südlich von Domodossola, zu erreichen. Die Gesamtlänge der Leitung wird etwa 1100 km betragen. In der Schweiz durchfährt die Leitung 50 Gemeinden in den Kantonen Basel-Land, Aargau, Solothurn, Bern, Luern, Obwalden und Wallis. Die Teilstrecke Schweiz hat eine totale Länge von 162 km. Für deren Bau investiert die Transitgas AG rund 450 Millionen Franken.

Bei der Detailrekonoszierung der Trasseführung legte die Transitgas AG größten Wert darauf, die Zonenpläne

Versorgung Westeuropas mit Erdgas



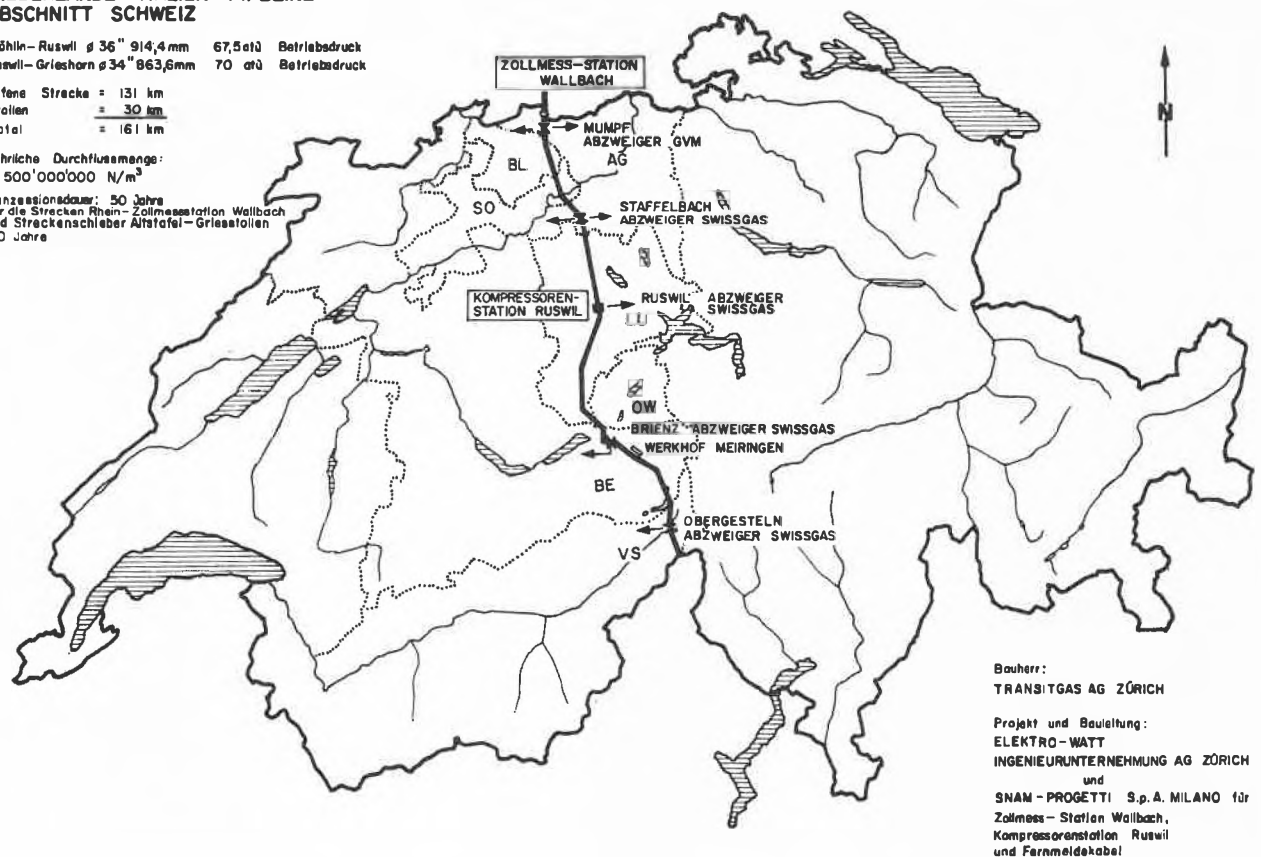
### TRANSITGAS NIEDERLANDE – ITALIEN PIPELINE ABSCHNITT SCHWEIZ

Möhlin – Ruswil  $\varnothing$  36" 914,4 mm 67,5 atü Betriebsdruck  
Ruswil – Grieshorn  $\varnothing$  34" 863,6 mm 70 atü Betriebsdruck

Offene Strecke = 131 km  
Stollen = 30 km  
Total = 161 km

Jährliche Durchflussmenge:  
6'500'000'000 N/m<sup>3</sup>

Konzessionsdauer: 50 Jahre  
für die Strecken Rhein – Zollmessstation Wallbach  
und Streckenschleifer Altstafel – Griesstollen  
30 Jahre



Bauherr:  
TRANSITGAS AG ZÜRICH

Projekt und Bauleitung:  
ELEKTRO-WATT  
INGENIEURUNTERNEHMUNG AG ZÜRICH  
und  
SNAM-PROGETTI S.p.A. MILANO für  
Zollmess-Station Wallbach,  
Kompressorstation Ruswil  
und Fernmeldekabel

der zu durchfahrenden Gemeinden zu berücksichtigen und das Landschaftsbild zu schonen: dieses wird nach den Bauarbeiten rasch und sorgfältig wiederhergestellt.

Von Möhlin bis Ruswil werden Leitungen mit einem Durchmesser von 914 mm und von Ruswil bis zum Griespaß Rohre mit einem Durchmesser von 863 mm verlegt werden. Für den Bau dieser Leitungsstrecke werden 45 000 t Stahlrohre gebraucht. Die Pipeline wird unter genauer Beachtung der international als sehr streng bewerteten schweizerischen Sicherheitsvorschriften verlegt.

Die schweizerische Teilstrecke wird von der Elektro-Watt Ingenieurunternehmung AG, Zürich, gebaut. Die Fernmelde-, Fernwirk- und Schutzsysteme sowie die Kompressoranlagen werden über die ganze Leitungsstrecke von der SNAM Progetti S.p.A., Mailand, projektiert. Die Koordination zwischen den Bauarbeiten in den zu durchfahrenden Ländern übernimmt die SNAM S.p.A.

#### Die Transitgas AG

Für den Bau und Betrieb des schweizerischen Teilstücks der Transitpipeline Holland-Italien wurde am 25. Juni 1971 die Transitgas AG, Zürich, gegründet. Das Aktienkapital der Transitgas AG beträgt derzeit 50 Millionen Franken. 51 % des Aktienkapitals liegen in den Händen der Schweizerischen Landesgesellschaft für Erdgas, «AG für Erdgas» (Swissgas). Eine Beteiligung von 49 % hält die SNAM S.p.A., Mailand, welche den größten Teil des Erdgases aus der Transitleitung bezieht.

Die Transitgas AG befaßt sich mit dem Transport, nicht aber mit dem Kauf oder dem Verkauf von Erdgas. Die Transportpreise sind so festgesetzt, daß die gesamten Kosten der Transitgas AG gedeckt sind. Dazu gehören vor

allem die volle Amortisation der Erdgasleitung und deren Nebenanlagen, die Verzinsung des Fremdkapitals und die Kosten für Betrieb und Unterhalt der Pipeline.

Der Bundesrat hat der Transitgas AG am 2. Februar 1972 die Konzession für den Bau und Betrieb des schweizerischen Teilstücks der Transportleitung erteilt. Die Konzessionsdauer beträgt im Grenzgebiet 30 Jahre und im Landesinnern deren 50: die Konzession kann nach Ablauf dieser Fristen erneuert werden.

Der Verwaltungsrat der Transitgas AG besteht aus 8 schweizerischen und 7 italienischen Mitgliedern. Er wird präsiert von Alt-Nationalrat Dr. Ettore Tenchio, Chur.

#### Die Aktiengesellschaft für Erdgas (Swissgas)

Für die Wahrnehmung der schweizerischen Rechte und Pflichten aus dem Rahmenvertrag mit der SNAM S.p.A. erwies es sich als notwendig, eine schweizerische Landesgesellschaft für Erdgas zu schaffen, nämlich die Aktiengesellschaft für Erdgas (Swissgas) mit Sitz in St. Gallen und Geschäftsstelle in Zürich.

Sie wurde am 7. 4. 1971 gegründet vom Verband Schweizerischer Gaswerke, der Gasverbund Mittelland AG, der Gasverbund Ostschweiz AG und der Gaznat S.A., Gesellschaft für die Versorgung und den Transport von Erdgas in der Westschweiz. Es besteht die Absicht, den Kreis ihrer Aktionäre im Herbst 1972 durch den Beitritt schweizerischer Großbanken zu erweitern. Das Aktienkapital – bei der Gründung 6 Millionen Franken – wird dann namhaft erhöht.

Die Aktiengesellschaft für Erdgas (Swissgas) stellt die schweizerische Mehrheitsbeteiligung an der Transitgas AG. Sie baut und betreibt ein Primärnetz für den Transport von

Erdgas zu den einzelnen regionalen Gasversorgungsunternehmen. Sie bearbeitet ferner die Probleme der betrieblich und kriegswirtschaftlich notwendigen Erdgasspeicherung, und sie befaßt sich mit der Beschaffung weiterer Erdgas-mengen für die Schweiz, um die ständig steigende Nachfrage zu decken.

#### Die SNAM S.p.A., Mailand

Die mit 49 % an der Transitgas AG beteiligte SNAM S.p.A., Mailand, ist die für die Beschaffung, den Transport und die Verteilung von Kohlenwasserstoffen zuständige Tochtergesellschaft des ENI-Konzerns (Ente Nazionali Idrocarburi). Die ENI ist das größte Unternehmen Italiens auf dem Erdgas- und Erdölsektor und besetzt mit 76 300 Beschäftigten und einem Umsatz von rund 9000 Millionen Franken den 74. Platz unter den größten Konzernen der Welt.

Die SNAM verwertet die inneritalienischen Erdgasvorkommen und erstellt Anlagen für den Import von Erdgas.

Dazu gehören nebst der Transitleitung Holland-Italien auch eine Pipeline für den Bezug von Erdgas aus Rußland sowie Erdgastanker für Importe aus Nordafrika. Das der SNAM gehörende Erdgasverteilnetz in Italien hat eine Länge von 9265 km: 1971 hat sie rund 12,5 Milliarden m<sup>3</sup> Erdgas verteilt. Zu den Erdgaskunden der SNAM S.p.A. gehören fast alle bekannten italienischen Firmen, wie beispielsweise Fiat, Montedison, Alfa Romeo und Italsider.

Auch im Erdölsektor hat die SNAM beträchtliche Interessen. So ist sie u. a. Aktionärin der Oléoduc du Rhône S.A., Oleodotto del Rheno S.A., Rheinische Ölleitung GmbH und Südpetrol AG. Die Länge der Ölleitungen, an welchen die SNAM S.p.A. beteiligt ist, betrug 1971 rund 1400 km.

Im In- und Ausland zusammen beschäftigt die SNAM S.p.A. etwa 5000 Mitarbeiter. Ihr Aktienkapital betrug 1971 60 Milliarden Lire (390 Millionen sFr.); das Eigenkapital mit den ausgewiesenen Reserven rund 80 Milliarden Lire (520 Millionen sFr.); die Bilanzsumme belief sich auf 936 Milliarden Lire (6 Milliarden sFr.).

## Wirtschaft

### Zwei Tendenzen kennzeichnen den Chemieexport 1972

- Die europäischen Märkte gewinnen an Bedeutung
- Gewisse Fabrikationsprozesse werden ins Ausland verlegt

Die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie in Zürich hat soeben die Jahresstatistik des Außenhandels im Sektor Chemie 1972 veröffentlicht; die darin enthaltenen Daten haben allerdings provisorischen Charakter, und einzelne Details weichen von den Zahlen ab, die die Oberzoll-direktion publiziert hat.

Immerhin kann man aus den vorhandenen Zahlen bereits entnehmen, daß die Chemie in unserer Volkswirtschaft eine gewichtige Rolle spielt: Obschon dieser Industriezweig nur 7,6 % des gesamtschweizerischen Industriepersonals beschäftigt, ist sein Anteil an unseren Exporten im stetigen Wachstum begriffen. Wertmäßig ist dieser Anteil an unseren Gesamtverkäufen ins Ausland von 19,7 % im Jahre 1963 auf 22,6 % 1972 angestiegen (1971: 21,5 %).

1972 gelang es der chemischen Industrie, den Umfang ihres Personalbestandes beizubehalten – teilweise sogar leicht zu reduzieren, dabei konnte sie dank entsprechender Rationalisierungsmaßnahmen 1972 ihre Exporte um + 16 % erhöhen: Die Verkäufe von chemischen Produkten ins Ausland stiegen von 5,072 Milliarden Franken 1971 auf 5,888 Milliarden im Jahre 1972. Diese Zunahme ist jedoch nicht etwa einer Verteuerung dieser Produkte zuzuschreiben; den Beweis hierfür finden wir im Großhandelsindex Sektor Chemie: 1963 = 100, Dezember 1972 = 100,4.

Diese hauptsächlich exportgerichtete Tätigkeit (75 % der Produktion geht ins Ausland) hat maßgeblich zur Verringerung unseres Außenhandelsdefizites beigetragen: 1972 betrug es 6,3 Milliarden Franken – wie hätte es ausgesehen ohne die Chemie, deren Außenhandel letztes Jahr einen Aktivsaldo von 2,450 Milliarden zugunsten der Schweiz auswies (1963 waren es 750 Millionen)! Leider sind keine Zahlen verfügbar, die über die «unsichtbaren» Einkünfte (Lizenzgebühren, Dividenden, Zinsen, usw.) Aufschluß geben; auch hier dürfte der Anteil der chemischen Industrie beträchtlich sein.

Es war unerläßlich, an diese Daten zu erinnern; darüber hinaus lassen aber die Statistiken weitere interessante Schlüsse zu, wie etwa die Verteilung der schweizerischen

Chemieexporte auf die verschiedenen Erdteile. Aus nachstehender Tabelle gehen die Schwankungen (nach Kontinenten) im Export der in der Schweiz fabrizierten Produkte in den letzten dreizehn Jahren hervor:

	1960	1963	1966	1969	1971	1972
	%	%	%	%	%	%
Europa	63,6	63,1	61,6	63,7	62,8	64,2
Amerika	17,4	17,2	18,3	17,0	17,5	17,0
Asien	13,0	13,0	14,0	12,6	12,2	12,5
Afrika	3,6	4,5	3,9	4,8	5,5	4,6
Australien/Ozeanien	2,4	2,2	2,2	1,9	2,0	1,7

Zwischen 1971 und 1972 hat der europäische Markt wesentlich an Bedeutung gewonnen. Bei dieser Entwicklung sind nicht etwa die Europäischen Gemeinschaften (EWG und EFTA zusammen) bestimmend gewesen, im Gegenteil, ist doch ihr Anteil leicht rückläufig: 1971 betrug er 50,4 % unserer gesamten Chemieexporte, 1972 waren es 49,9 %. Das bevorstehende Inkrafttreten des Freihandelsabkommens Schweiz-EWG dürfte allerdings eine Zunahme unserer Ausfuhr nach dem «Europa der Neun» zur Folge haben.

In bezug auf Europa ist die Entwicklung unserer Exporte nach den Ländern außerhalb der westeuropäischen Gemeinschaften erwähnenswert: 1971 betrug sie 12,4 % und erreichten 14,3 % 1972, wobei die Beziehungen zu den osteuropäischen Staaten merklich zugenommen haben.

Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen ist es nicht erstaunlich, daß unsere Ausfuhr nach Übersee, gesamthaft gesehen, proportional an Boden verloren hat (35,8 % anstatt 37,2 %), wobei lediglich Asien 1973 einen leichten Zuwachs zu verzeichnen hat.

In Zahlen erreichte unsere Ausfuhr nach Europa 3,766 Milliarden Franken und 2,122 Milliarden nach Übersee. Eingeführt wurden Fertigprodukte und Rohstoffe im Werte von 2,978 Milliarden Franken aus Europa gegenüber 456 Millionen aus Übersee.

Die andere Tendenz, die das Jahr 1972 kennzeichnet, betrifft den erhöhten Anteil der organischen chemischen Produkte (Grundstoffe, Zwischenprodukte – namentlich für

Farbstoffe –, pharmazeutische Wirkstoffe, Vitamine, Hormone, Antibiotika usw.) an unseren Exporten. Im Werte von 2,121 Milliarden Franken erreichten sie 36,5% unserer Ausfuhr, das sind 1,8% mehr als im Vorjahr (34,7%). Die Erklärung hierfür finden wir namentlich in einer vermehrten Verlegung der Konfektionierung zu Fertigprodukten in die Schweizer Filialen im Ausland, dies weil die Reserven an Arbeitskräften in der Schweiz erschöpft sind. Eine nähere Betrachtung der Gruppe «pharmazeutische Fertigprodukte» bestätigt im übrigen diese Entwicklung: 1972 erreichten sie mit 1,040 Milliarden Franken 18% unserer Exporte (gegenüber 954 Millionen = 18,8% 1971). Die Zunahme der Exporte an pharmazeutischen Wirkstoffen zur Konfektionierung im Ausland hat jedoch diesen relativen «Rückgang» mehr als kompensiert.

Hingegen haben die Farbstoffe, Pigmente, Farben usw. mit Exporten im Werte von 1,308 Milliarden Franken 1972 ihren zweiten «Rang» beibehalten (mit einem Anteil von 22,5% an unserer Ausfuhr).

Die Reihenfolge der übrigen Produkte sieht für 1972 wie folgt aus: «Diverse» chemische Produkte – einschließlich Schädlingsbekämpfungsmittel – 8,3%, Kunststoffe (ohne Fertigprodukte) 5,8%, Aroma- und Riechstoffe 4,5%, Seifen und Waschmittel 2,2%, anorganische chemische Produkte 1,7%.

Das Jahr 1973 hat im Zeichen der Währungskrise begonnen, dann folgte die Dollarabwertung. Dadurch dürfte die Expansion der Chemieexporte etwas gedämpft werden; für diese Annahme sprechen im übrigen noch weitere Gründe wie etwa die Einschränkung der Arbeitskräfte und die Unmöglichkeit, die Produktionskapazität noch viel weiter zu steigern. Die erwähnten Währungsmanipulationen werden einerseits den Zugang zum amerikanischen Markt für die Schweizer Produkte erschweren; andererseits werden sich unsere Produkte auf dem Weltmarkt mit dem Vormarsch einer wettbewerbsfähigeren amerikanischen Konkurrenz konfrontiert sehen. Und diese Krise hat sich ausgerechnet zu dem Zeitpunkt ereignet, da die schweizerische chemische Industrie – wie auch die übrigen Wirtschaftszweige – mit der inländischen Inflation, wesentlichen Aufschlägen der Rohmaterialpreise und umfangreichen Investitionen für den Umweltschutz zu kämpfen hat. Dies vereinfacht die Aufgabe unserer Industriellen keineswegs. Doch – dies sind nicht die ersten Schwierigkeiten, die sie zu überwinden haben; sie stellten ihren Dynamismus und ihre Anpassungsfähigkeit an wechselnde Bedingungen bereits in der Vergangenheit unter Beweis: Man darf ihnen vertrauen, sie werden das Schicksal der Schweizer Chemie mit sicherer Hand durch alle Stürme lenken.

Infochemie

## Mitteilungen aus Industrie und Handel

### Neues Bürogebäude mit Technikum der Oertli AG

Die Firma Oertli AG, Aufbereitungs- und Verfahrenstechnik, 8307 Effretikon, hat im Oktober 1972 ihre neuen Büroräume mit angeschlossenen, neuzeitlich eingerichteten Technikum im Industriegebiet in Effretikon bezogen. Das mit modernsten Maschinen und Anlagen ausgestattete Technikum ermöglicht es der Firma, im Beisein von Kunden Aufbereitungsprobleme, wie Zerkleinerungs-, Sieb-, Sicht-, Misch-, Förder- und Verwiegeprobleme im Maßstab 1:1 zu lösen. Die Firma Oertli AG vertritt führende in- und ausländische Lieferwerke auf dem Gebiet der mechanischen Verfahrenstechnik und kann dieses Jahr auf ihr 20jähriges Bestehen zurückblicken.



Blick in einen Versuchsraum der Oertli AG

# Laborgeschirr immer sauber

An die Reinigung von Laborgeschirr werden hohe Anforderungen gestellt. Sie alle erfüllt der speziell für die Ansprüche im Labor entwickelte Spülautomat LABOR 140 L.

**Der Spülautomat LABOR 140 L reinigt:**

● **jedes Laborgeschirr**, auch wenn es besonders hoch oder

eng ist. Dafür sorgen Spezialein-sätze wie z. B. der Düsenrohr-wagen für Direkteinspritzung

● **perfekt sauber**, mit 7 vollauto-matischen Waschprogrammen – je nach Verschmutzungsgrad bis zu 7 Badwechsel

● **rasch und bequem**, dank Frontbeschickung, Einknopfsy-

stem, ausziehbarem oberem Sprüharm für hohes Geschirr und stufenlose Temperatur-Regulierung

**Weitere Vorzüge:**

- einfache Bedienung
- geräuschloser Betrieb
- reichhaltiges Zubehör
- gut ausgebautes Servicenetz



**Laborgeschirr-Spülautomat LABOR 140 L**

**Beratung, Verkauf und Inbetriebnahme durch erfahrene RENGGLI-Laborglas-Reinigungs-Spezialisten.  
Verlangen Sie den Prospekt**

E. Renggli AG, Fabrik für Laboratoriumseinrichtungen, CH-6343 Rotkreuz, Tel. 042 64 14 14

**renggli**

th 14.8.1

Silicagel Uetikon

UETIKON

## Silicagel Uetikon das aktive Trocken- und Adsorptionsmittel

### Einsatzgebiete:

- Trocknung von Luft- und Gasströmen
- Trockenhaltung von Verpackungen, Behälter, Container etc. (mit Blaugel Uetikon in Stoffbeuteln)
- Entfeuchtung von Isolierglasfenstern
- Verwendung im Laboratorium
- Gasschutz
- Rückgewinnung flüchtiger Lösungsmittel
- Trocknung organischer Flüssigkeiten
- Katalysatoren
- pharmazeutische und kosmetische Industrie (Silicagel-Puder)

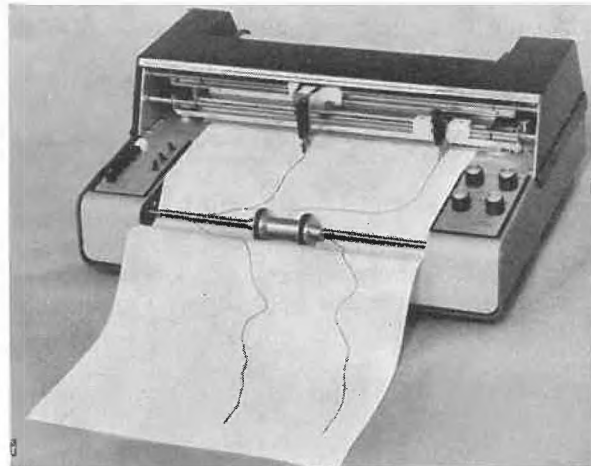
### Lieferformen:

- mittel- und engporig
- verschiedene Körnungen von 0-10 mm
- mit und ohne Feuchtigkeitsindikator

**Chemische Fabrik Uetikon**  
**CH 8707 Uetikon am Zürichsee**  
Tel. 01-74.03.01, Telex 75675

HOUSTON INFORMATION

## Neu! Omni Scribe



- 1 oder 2 Kanäle
- 250 mm Schreibbreite
- 1 mV bis 100 V Voltausschlag
- Geschwindigkeiten von 20 cm/min bis 2,5 cm/h
- Kontaktloser Servonachlauf
- Rackmontage möglich
- Ab Fr. 1900.- (Mengen- und Wiederverkaufsrabatt)

Bitte verlangen Sie Unterlagen

**Kontron Electronic AG**

Bernerstrasse 169, 8048 Zürich, Telefon 01 62 82 82, Telex 57439

Einige Gründe,  
im Bedarfsfall an uns zu denken:

## Die Zuverlässigkeit der SIHI-Pumpen.

Das breite SIHI-Pumpenprogramm mit 5000 Typen.  
Die kurzen Lieferfristen für SIHI-Pumpen.  
Die Wirtschaftlichkeit der SIHI-Pumpen.  
Die fachmännische SIHI-Beratung.  
Der schnelle und gründliche SIHI-Service.

SIHI-Pumpen sind immer richtig.

**Pumpenbau Schaffhausen AG**  
8200 Schaffhausen Goldsteinstrasse 2 Telefon 053 - 4 30 21

**NEU!**

*Alarich Weiss / Helmut Witte*

# Magnetochemie

## Grundlagen und Anwendungen

Die Magnetochemie ist in den zurückliegenden Jahren ständig weiter ausgebaut worden. Neue Meßverfahren wurden entwickelt, neue magnetische Eigenschaften der Materie wurden gefunden, und die Interpretation der Meßergebnisse wurde durch die Weiterentwicklung der Theorie wesentlich vertieft. So war eine moderne Darstellung dieses Gebietes wünschenswert, zumal auch in der ausländischen Literatur nur wenige Werke einführenden Charakters existieren.

Die vorliegende Darstellung ist unter besonderer Berücksichtigung der Bedürfnisse des Chemikers abgefaßt worden. Sie soll als Einführung in dieses wichtige Gebiet dienen und zeigen, welche Art von Problemen der Chemiker mit Hilfe magnetischer Messungen lösen kann. Außerdem soll das Buch zur Durchführung magnetischer Messungen und bei der Interpretation der Meßergebnisse eine erste Anleitung sein.

Mit diesem Ziel ist zugleich der Rahmen der Darstellung gegeben. Nach einer kurzen Behandlung der physikalischen Grundlagen der magnetischen Erscheinungen, die lediglich bekanntes ins Gedächtnis zurückrufen sollen, werden die experimentellen Untersuchungsmethoden des Dia- und des Paramagnetismus in einiger Breite dargestellt. Die kooperativen Effekte werden dagegen kurz behandelt; nur die magnetischen Eigenschaften der Metalle und Legierungen sind etwas eingehender dargestellt. Die ausführliche Behandlung einiger Beispiele bildet den Abschluß. Um die Lektüre des Buches nicht zu erschweren, wurden nur einfache mathematische Hilfsmittel benutzt. Das hat allerdings zur Folge, daß die Darstellung streckenweise stark qualitativen Charakter hat. Auch aus diesem Grund und mit Rücksicht auf den Umfang des Buches war es nicht möglich, eine eingehendere Darstellung der quantitativen Deutung paramagnetischer Suszeptibilitäten mit Hilfe der Ligandentheorie zu geben. Der interessierte Leser sollte aber nach der Lektüre dieses Buches in der Lage sein, weiterführende Spezialliteratur zu studieren.

72. IX, 280 Seiten mit 120 Abbildungen und 78 Tabellen.  
Preis in DM 59,-. ISBN 3-527-25398-X.

Ein Sonderprospekt steht zur Verfügung.

**VERLAG CHEMIE GMBH  
HEINHEIM/BERGSTR.**

**labora** 2000 S

LABORA  
für Qualitäts-  
Laborarmaturen

2000  
für Form und Konzeption  
der Zukunft

S  
für System

Labora 2000 S ist ein neues System für Laborarmaturen mit folgenden Vorteilen:

- Mühevolle Anpassung an jede Norm.**
- Kombinationsmöglichkeiten unbeschränkt.**
- Keine Lieferverzögerungen bei Sonderwünschen.**
- Günstige Preise durch Serienproduktion der Baukastenteile.**
- Modernste Form, welche je im Armaturenbau erreicht wurde.**
- Tadelloser Säureschutz durch elektrostatische Einbrennlackierung.**
- Klare Kennzeichnung der Medien durch verschiedenartige Griffe und Farbwahl bei der Einbrennlackierung.**



**Qualität durch sorgfältige Fabrikation, bestgeeignete Dichtungen je nach Medium, rostfreie Chromstahlsitze usw. und langjährige Erfahrung in der Herstellung konventioneller Laborarmaturen, Gehäuse, Verlängerungen und Tüllen in Messing, auf Wunsch in Bronze oder rostfreiem Stahl.**

**In- und ausländischer Patentschutz**

Verlangen Sie Dokumentation oder Vorführung durch den Hauptsitz oder eine Filiale.



**R. Nussbaum & Co. AG**  
**4600 Olten 1**

Verkaufsdepot  
mit Reparaturwerkstatt und  
galvanischer Anstalt in:

**8045 Zürich, Eichstraße 23**  
Telephon 01 35 33 93  
Telex 53 077

**4000 Basel, Hammerstraße 174**  
Telephon 061 32 96 06  
Telex 62 857

**Metallgießerei und  
Armaturenfabrik**  
Telephon 062 21 33 33  
Telex 68 248

**1000 Lausanne,**  
12, chemin des Avelines  
Telephon 021 25 61 47  
Telex 24 826

Nur eine von vielen Chemie-Zeitschriften – aber FRESENIUS' ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE – ist mehr als eine Reihe neuer Untersuchungen und rascher Kurzmitteilungen.  
– ist ein

# Dokumentationswerk:

**jährlich ca.  
6000 Referate**

aus aller Welt  
zu allen Problemen und Fragen  
der Analytik und des Analytikers.

Verständlich, ausführlich, rasch  
können Sie dem Fortschritt folgen.

Die Register werden jetzt mit  
Computer-Hilfe erstellt. Sind Sie  
an Computer-Recherchen interessiert?  
Dann schreiben Sie uns. Schildern Sie  
Ihr Problem – wir wollen versuchen,  
die Zeitschrift so auszubauen, daß Sie  
den maximalen wissenschaftlichen Gewinn  
erhalten.

Wenn Sie die Zeitschrift heute  
abonnieren, gewinnen Sie einen Zugang  
zu den aktuellen Ereignissen auf dem  
Gebiet organischer, anorganischer und  
biochemischer Analytik, zu Arbeiten,  
die in der Industrie, an Hochschulen  
und in der freien Forschung unternommen  
worden sind.

Wenn Sie die letzten zehn Jahrgänge  
bestellen, so erwerben Sie darüber hinaus  
rund 60.000 Referate ein Material für  
Literatur-Recherchen, das Ihnen heute  
kein Computer bieten kann. Die „Zeitschrift  
für Analytische Chemie“ referiert die  
Literatur aber bereits seit dem Jahre  
1862, und das bedeutet, daß Sie mit  
der Zeitschrift insgesamt ca. 170.000  
(Wir haben sie nicht gezählt!) klassische  
analytische Arbeiter erschließen können.

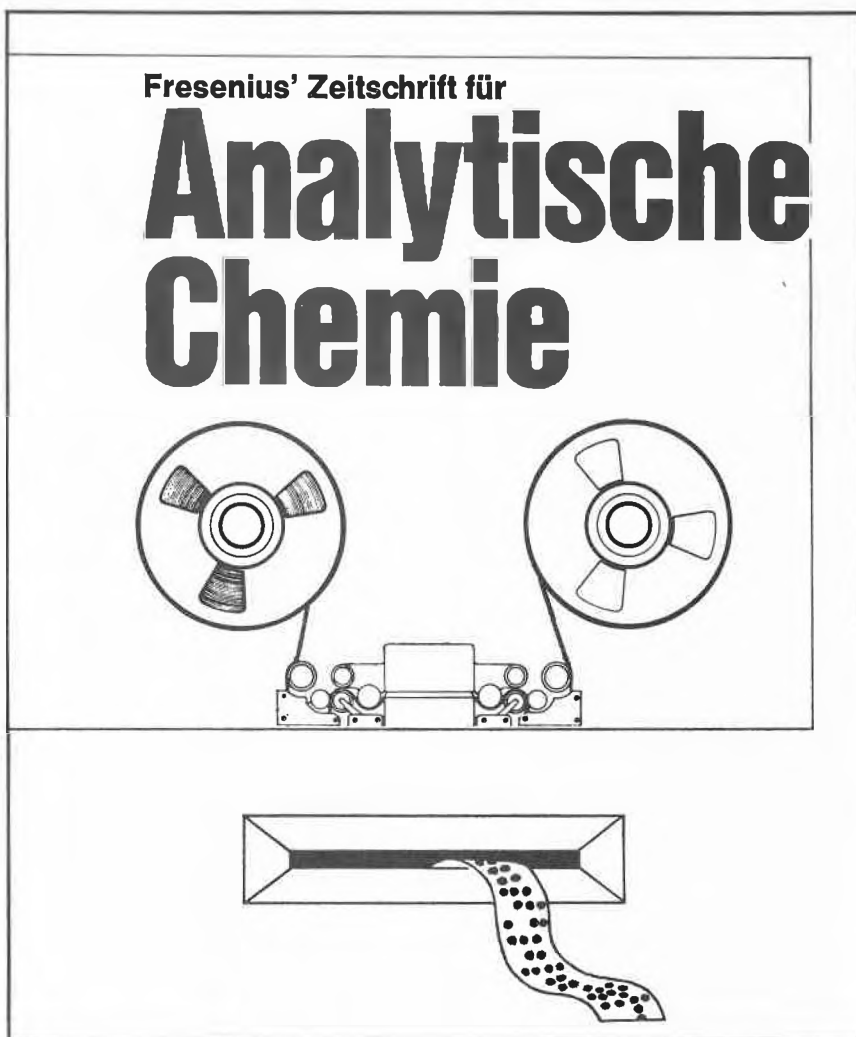
Das ist einmalig.

1973, Bände 263-267 (je 5 Hefte): DM 580,-; ca. US \$183.90 (zzgl. Versandgebühren)  
Canada, Nord- und Südamerika: \$201.00, incl. Versandgebühren (Abonnements nur gegen Vorauszahlung)  
Bände 1-262 sind zum großen Teil lieferbar. Preise auf Anfrage.

Kontaktaufnahme oder Probeheft-Anforderung über

Springer-Verlag, Werbeabteilung, D-1000 Berlin 33, Heidelberger Platz 3  
oder

Springer-Verlag New York Inc., 175 Fifth Avenue, New York, N.Y. 10010 USA



**Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York  
Verlag J. F. Bergmann München**

## Chronik Informationen Literatur

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verandes

### I. International Symposium on Column Liquid Chromatography

Interlaken on May 2, 3, and 4, 1973

#### Programme of Lectures

Wednesday, May 2, 1973

09.00 Opening Session

#### Phase systems

*Morning Session* Chairman: J. F. K. HUBER, Amsterdam

- 09.15 A. V. KISELEV  
Adsorption from Solutions and Retention in Liquid-Solid Chromatography
- 09.45 K. UNGER and J. SCHICK-KALB  
Preparation of Porous Silica Beads for Column Liquid Chromatography
- 10.05 H.-J. KLIMISCH  
Discussion on Selective Separation Systems for the Quantitative Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
- 10.20 A. REVILLON  
Associations in a Reaction Mixture Evidenced by Column Liquid Chromatography

Chairman: A. V. KISELEV, Moscow

- 11.05 I. HALÁSZ  
Chemical Bounded Phases in Chromatography
- 11.35 YU. A. ELTEKOV, A. V. KISELEV, T. D. KHOKHLOVA and YU. S. NIKITIN  
Adsorption and Chromatography of Proteins on Chemically Modified Macroporous Silica-Aminosilochrom
- 11.55 R. SLEIGHT  
Reverse Phase Chromatography of some Aromatic Hydrocarbons—Structure/Retention Relationships
- 12.15 R. A. ANDERSON  
Lipophilic Gel Chromatography

*Afternoon Session* Chairman: J. J. KIRKLAND, Wilmington

- 14.30 J. HAVLICEK and O. SAMUELSON  
Separation of Oligosaccharides on Ion Exchange Resins
- 15.00 T. YAMABE  
Ion-Exchange Separation on Mixed Columns
- 15.15 L. C. CRAIG  
High Resolution in Counter-Current Extraction
- 15.40 B. NOVOCEL, C. EON and G. GUIOCHON  
Correlations between Retention Volumes and the Interfacial Tension of the System in Liquid-Liquid Chromatography
- 16.00 F. MIKES, V. SCHURIG and E. GIL-AV  
Complex-Forming Stationary Phases in High Speed Liquid Chromatography
- 16.20 G. SCHILL  
Ion Pair Chromatography of Organic Compounds

Chairman: H. BENOÎT, Strasbourg

- 17.10 M. E. VAN KREFELD and N. VAN DEN HOED  
Mechanism of Gel Permeation Chromatography
- 17.35 M. J. TELEPCHAK  
New Uses for Molecular Size Exclusion Chromatography
- 17.55 D. BARTMANN and G. M. SCHNEIDER  
Experimental Results and Physico-Chemical Foundations of Fluid-Chromatography

Thursday, May 3, 1973

#### Column design

*Morning Session*

Chairman: G. GUIOCHON, Paris

- 09.00 J. J. KIRKLAND  
Porous Silica Microsphere Column Packings for High Speed Liquid Chromatography
- 09.20 R. E. MAJORS and F. R. MACDONALD  
Practical Implications of Modern Liquid Chromatographic (LC) Column Performance
- 09.40 J. H. KNOX and G. VASVARI  
Chemically Bounded Surface Layered Supports
- 10.00 A. JARDY and R. ROSSET  
Dependence of HETP Upon Resin Particle Size and Solution Velocity in High Speed Ion Exchange Chromatography
- 10.20 H. ENGELHARDT and N. WEIGAND  
Heavily Loaded Columns in High Speed Liquid Chromatography

Chairman: B. L. KARGER, Boston

- 11.10 J. VILLERMAUX  
Dependence of Chromatographic Peak Shapes on Column and Experimental Parameters
- 11.30 R. F. NOLTE  
The Influence of the Efficiency of the Extraction Chromatographic System by the Geometry of the Stationary Phase
- 11.45 W. HEITZ  
Gel Permeation Chromatography in Coiled Columns
- 12.05 R. A. HENRY, R. C. WILLIAMS, D. R. BAKER und N. A. PARRIS  
Preparative Columns in High Speed Liquid Chromatography
- 12.25 R. AMOS and S. G. PERRY  
Liquid Chromatography—Columns or Thin Layers?

#### Optimization

*Afternoon Session* Chairman: CH. D. SCOTT, Oak Ridge

- 14.30 R. P. W. SCOTT and P. KUCERA  
Incremental Gradient Elution—Some Factors that Effect Resolution and Analysis Time
- 14.50 J. F. K. HUBER, R. VAN DER LINDEN, E. ECKER and M. OREANS  
Column Switching in High Pressure Liquid Chromatography
- 15.10 L. R. SNYDER  
Applications of Segmented-Flow in Liquid Column Chromatography

- 15.35 M. KREJČÍ and D. KOUŘILOVÁ  
Liquid Chromatography with Dynamic  
Temperature Gradient
- 15.55 S. NAKAMURA, S. ISHIGURO, T. YAMADA and  
S. MORIZUMI  
Recycle Gel Permeation Chromatographic  
Analysis of Oligomers and Polymer Additives

Chairman: I. HALÁSZ, Saarbrücken

- 16.45 M. T. JACKSON and J. Q. WALKER  
Selecting the Proper Mode of Chromatography
- 17.05 H. BARTH, E. DALLMEIER, G. COURTOIS,  
H. E. KELLER and B. L. KARGER  
On-Line Computer Control of a Liquid  
Chromatograph
- 17.20 H. R. SCHULTEN and H. D. BECKEY  
Potentialities for the Coupling of Column  
Liquid Chromatography and Field Desorption  
Mass Spectrometry
- 17.40 L. SZEPESY, Zs. SEBESTYÉN, I. FEHÉR and  
Z. NAGY  
Continuous Liquid Chromatography by  
Simulated Moving Bed Technique
- 18.00 Y. WORMSER  
Determination of a Chemical Equilibrium by Gel  
Chromatography

Friday, May 4, 1973

#### Instrument Design

*Morning Session* Chairman: L. R. SNYDER, Tarrytown

- 09.00 R. W. FREI, W. SANTI and H. BETHKE  
Fluorogenic Labelling in High Speed Liquid  
Chromatography
- 09.20 A. MACDONALD, P. D. DUKE and R. SAPERSTEIN  
Small Volume Solid Electrode Flow-Through  
Electrochemical Cells
- 09.35 R. S. DEELDER and P. J. H. HENDRICKS  
Determination of Traces of Cyclohexanone in  
Cyclohexanoneoxime by Liquid-Liquid  
Chromatography and Colorimetric Detection
- 09.50 M. ROTH and A. HAMPÁĽ  
Column Chromatography of Amino Acids Using  
Detection by Fluorescence
- 10.05 F. W. KARASEK  
The Plasma Chromatograph as a Qualitative  
Detector for Liquid Chromatography
- 10.20 A. BYLINA, D. SYBILSKA, Z. R. GRABOWSKI and  
J. KOSZEWSKI  
Application of Rapid-Scanning Spectrophotometer  
in Chromatography

#### Instrument Design / New Applications

Chairman: R. P. W. SCOTT, Nutley

- 11.05 Z. GALLOT and H. BENOÎT  
On the Use of a Viscosimetric Detector in Gel  
Permeation Chromatography
- 11.25 J. SCHREIBER  
The Poor Man's Liquid Chromatograph
- 11.45 J. L. WATERS  
New Applications of Liquid Chromatography in  
Organic Synthesis

- 12.05 S. GANNO and K. OJIMA  
Studies of the Instrumentation of  
Counter-Current Chromatographs
- 12.20 H. HATANO  
Recent Development in Automatic Liquid  
Chromatography in Japan

#### New Applications

*Afternoon Session* Chairman: O. SAMUELSON, Göteborg

- 14.30 CH. D. SCOTT, N. E. LEE, G. JONES Jr., and  
M. D. MCBRIDE  
Use of Combined Microreticular and Pellicular  
Ion Exchange Resins in the High-Resolution  
Separation of Complex Biochemical Mixtures
- 15.00 M. DELAY, M. DUGUÉ, E. BOSCHETTI, R. TIXIER  
and F. ROUSSELET  
Use of Acrylamide-Agarose Gel Beads and Plates  
for the Study of Serum Proteins
- 15.15 K.-W. STAHL, E. SCHLIMME and D. BOJANOWSKI  
Application of High Pressure Liquid Chromatogra-  
phy (HPLC) for Micro Scale Preparation and  
Purity Control in Modified Purine—  
Mononucleotides and -Nucleosides
- 15.30 R. G. MUUSZE and J. F. K. HUBER  
Separation of Thioridazine and its Metabolites by  
High-Pressure Liquid-Liquid Chromatography
- 15.45 R. J. DOLPHIN  
The Analysis of Estrogenic Steroids in Urine by  
High Pressure Liquid Chromatography
- 16.00 F. BAILEY  
High Efficiency Liquid Chromatography in  
Pharmaceutical Analysis
- 16.20 F. EISENBEISS and H. SIEPER  
High-Performance Liquid Chromatography, its  
Potential Use for Residue Analysis

Chairman: H. HATANO, Kyoto

- 17.05 M. VECCHI, J. VESELY and G. OESTERHELT  
Applications of High Pressure Liquid Chromato-  
graphy and Gas Chromatography to Problems on  
Vitamin A Analysis
- 17.25 T. VAN DE WEERDHOFF, M. L. WIERSUM and  
H. REISSENWEBER  
Application of Liquid Chromatography in Food  
Analysis
- 17.45 K. AITZETMÜLLER  
Investigation of Heated and Oxidized Oils and  
Fats by Gradient Elution Liquid Chromatography
- 18.00 C. B. COX  
Liquid Chromatographic Determination of  
Volatile N-Nitrosamines in Foodstuffs
- 18.15 Closing Remarks: J. F. K. HUBER

Wegen der Kosten müssen wir darauf verzichten, dieses Pro-  
gramm allen unsern Mitgliedern auch als Zirkular zuzustellen.  
Wir bitten Interessenten, *umgehend* beim

Sekretariat des Schweizerischen Chemiker-Verbandes  
Falkenstrasse 12  
8008 Zürich  
Telefon 01 3290 69

Unterlagen mit Anmeldeformularen zu verlangen.

Die Teilnehmerkarte für das Symposium kostet für unsere Mit-  
glieder Fr. 100.-. Studenten erhalten in Interlaken eine Ta-  
gungskarte für Fr. 20.-.

### Abschiedsvorlesung von Prof. Dr. R. Signer am 24. Februar 1973 in Bern

Trotzdem das Semester am Tag vorher zu Ende gegangen war, hatte sich der mit Blumen geschmückte große Gemeinschaftshörsaal der medizinischen Institute an der Bühlerstraße bis zum letzten Platz mit Hörern gefüllt, die Professor Signer, Ordinarius emeritus für organische Chemie, noch einmal in seiner Abschiedsvorlesung hören und ihm, der vor kurzem in den Ruhestand getreten ist, ihre Sympathie bekunden wollten.

Der Dekan der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät, Professor U. Leupold, eröffnete den Anlaß, indem er nochmals die Etappen des beruflichen Lebens von Professor Signer in Erinnerung rief (vgl. *Chimia* 17 [1963] 91) und ihm den Dank der Universität Bern und im besonderen der Fakultät für seine in 37 Jahren geleistete Arbeit aussprach. Dann begann Professor Signer seine Vorlesung über «50 Jahre Polymerchemie» und, wie immer, wußte er sofort durch die natürliche und suggestive Eindrücklichkeit seines Vortrages die gespannteste Aufmerksamkeit seiner Hörer zu gewinnen. Professor Signer war ein Schüler Hermann Staudingers, als dieser noch an der ETH tätig war, und er folgte ihm 1926 nach Freiburg im Breisgau. Bei ihm doktorierte er nicht nur, sondern unter ihm habilitierte er sich auch. So konnte er als einer, der dabei gewesen ist, jene Pionierzeit eindrucklich wiederaufleben lassen, an deren Anfang Staudingers Konzept der riesigen Makromoleküle auch von prominentesten Forschern scharf abgelehnt wurde. In großen Zügen wußte Professor Signer dann die Entwicklung der makromolekularen Chemie zu ihrer heutigen Bedeutung für die Industrie und besonders auch die Biochemie zu schildern, eigene Beiträge dabei nur am Rande erwähnend (Strömungsdoppelbrechung von Lösungen hochmolekularer Stoffe, Präparation nativer Kalbthymus-DNS, deren Faserröntgendiagramme von Crick und Watson bei der Aufstellung ihres Strukturmodells verwendet wurden, u. a.). Im letzten Drittel seines Vortrages wandte sich Professor Signer allgemeinen Problemen zu, die ihn seit eh und je bewegt haben. Wohin führt die weitere Entwicklung der Wissenschaft und der Technik? Wird die Menschheit die ungeheuren Probleme und Gefahren, die auf sie zukommen, meistern können, oder wird sie an sich selbst zugrunde gehen? Wer Professor Signer kannte, wußte, daß der Ausklang nicht pessimistische Resignation sein würde. Der Schluß seiner Vorlesung war vielmehr ein Aufruf, besonders an die Jugend, nicht nur die Forschung weiterzutreiben, sondern auch zu versuchen, aus dem Wissen mehr Weisheit als bisher erwachsen zu lassen. Zur Einsicht – sie beginnt mit der Selbsterkenntnis – müsse die Rücksicht und die Fürsorge kommen als Ergebnis eines ständigen Dialoges, dessen Voraussetzung das Vertrauen ist.

Nach der Vorlesung überreichte der Präsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Dr. Max Lüthi, dem zurücktretenden Berner Dozenten mit Glückwünschen ein gebundenes Exemplar der Februar-Nummer der *Chimia*, die 17 Arbeiten enthält, welche Kollegen, Freunde und Schüler Professor Signer zum 70. Geburtstag gewidmet haben. Er drückte dabei den Dank des Verbandes für die Dienste aus, die Professor Signer demselben als langjähriges Mitglied der Redaktionskommission und als Mitorganisator von Symposien über Makromolekularchemie geleistet hat.

Den Abschluß bildeten Dankes- und Glückwunschsadressen des Präsidenten der Berner Chemischen Gesellschaft, PD Dr. Gál, und des Präsidenten der studentischen Chemiker-Fachschaft, Dipl.-Chem. Stadelmann. Aus der letzteren ging hervor, wie sehr Professor Signer von seinen Studenten als Lehrer, als anteilnehmender Berater und als aufgeschlossener Mensch geschätzt und verehrt wurde. N.

### Neue Mitglieder

PD Dr. Rolf E. Bühler, Mühlebachstraße 96, 8008 Zürich  
 Jürg Coprio, stud. chem., Segantinistraße 63, 8049 Zürich  
 Felix Feißmann, stud. chem., Ulrich-Hegnere-Straße, 8400 Winterthur  
 Bruno Frischknecht, stud. chem., Feldstraße 12, 8400 Winterthur  
 Hanspeter Guler, stud. chem., Ottilienstraße 19, 8003 Zürich  
 Max Guggenbühler, stud. chem., Leimatt 260, 4322 Mumpf  
 Rudolf Häfliger, stud. chem., Guggenbühlstraße 4, 8404 Winterthur  
 Paul Hug, stud. chem., Wannenfildstraße 63, 8500 Frauenfeld  
 Dr. Lammert C. Rinzema, Erlenstraße 46, 8832 Wollerau SZ  
 Milan Nad, Ing.-Chem., 24, route de la Heitera, 1700 Friebourg  
 Friedrich Pfister, dipl. Chemiker ETH, Lindenstraße 25, 8307 Effretikon  
 Karl Zeller, stud. chem., Am Bach 70, 8400 Winterthur

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 haben sich habilitiert: Dr. *Franz Oesch* für Biochemie und Dr. *Hans-Christian Pauli* für Theoretische Physik.

Universität Genf. Auf den 1. Oktober 1973 wurde *Dudley Williams* als ordentlicher Professor am Institut für Organische Chemie gewählt.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Dr. sc. techn. *Hans Böhni*, zur Zeit Sektionschef bei der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt Dübendorf und Privatdozent an der ETH Zürich, wurde als Assistenzprofessor für Ingenieurchemie gewählt.

### Rücktritt

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Professor *Hans Heinrich Hauri*, Vizepräsident des Schweizerischen Schulrates und Präsident der ETH Zürich, tritt auf Ende September 1973 aus gesundheitlichen Gründen von diesen Ämtern zurück. Er bleibt aber weiterhin ordentlicher Professor an der ETH Zürich. Professor Hauri leitete die ETH Zürich während fünf Jahren. In seine Amtszeit fielen insbesondere bedeutende Bauvorhaben.

### Gestorben

*Nobelpreisträger Hans Daniel Jensen*. Nach einer Mitteilung des Max-Planck-Instituts für Kernphysik in Heidelberg ist am 11. Februar 1973 der Physiker Hans Daniel Jensen gestorben. Am 25. Juni 1907 in Hamburg geboren, lehrte Jensen seit 1949 theoretische Physik an der Universität Heidelberg. Im Jahre 1963 war ihm zusammen mit Maria Goeppert-Mayer und Eugene Wigner der Nobelpreis für Physik für seine Arbeiten zur Theorie der Schalenstruktur des Atomkernes verliehen worden.

## Berichte Informationen

### Prix Roussel 1974

En raison de l'importance toujours croissante des stéroïdes en thérapeutique, le regretté Président J. C. Roussel, qui dirigea le Groupe français bien connu pour son activité pharmaceutique, a créé en 1969 un Prix international destiné à stimuler des nouvelles recherches dans ce domaine.

Ce Prix est attribué tous les deux ans à un chimiste ou un biochimiste dont le travail aura été retenu par un Jury international formé de personnalités scientifiques éminentes.

Le premier Prix Roussel a été décerné, en 1970, au Professeur *W. S. Johnson* pour ses travaux sur la synthèse stéroïde non enzymatique de type biogénétique, et le second Prix en 1972 au Professeur *J. W. Cornforth* pour ses travaux sur la biosynthèse du cholestérol.

Le prochain Prix Roussel, d'un montant de \$ 10 000, qui sera décerné en Juin 1974, est réservé aux travaux publiés dans le domaine des stéroïdes et des composés analogues, avant le 31 décembre 1973.

La composition du Jury pour l'année 1974 est la suivante:

Président: Sir Derek Barton

Membres: Professeurs K. Bloch, E. Diczfalusy, E. Eschenmoser, M. Fetizon, J. Jacques, G. Stork

Secrétaire: J. Mathieu

Les candidats au Prix Roussel peuvent être de toute nationalité et travailler dans tout type de laboratoire. Ils devront être présentés par une personnalité de haut niveau scientifique, soutenue par deux autres parrains.

Les candidatures doivent être adressées avant le 1<sup>er</sup> mars 1974 au Secrétaire du Jury.

Renseignements: Secrétaire: Professeur J. Mathieu, Centre de Recherches, Roussel-Uclaf, 93 230 Romainville.

### Promotionsfeier an der ETH Zürich

An der Promotionsfeier vom 16. Februar konnte der Rektor der ETH Zürich, Prof. Dr. *Pierre Marmier*, an über 60 neue Doktoren – davon sieben Frauen – oder deren Vertreter die Doktorurkunde überreichen. Von den insgesamt rund hundert Promovierten stellten die Abteilungen für *Chemie*, für *Mathematik* und *Physik* sowie für *Naturwissenschaften* mit zusammen 70 weitaus das größte Kontingent. Der Rektor wies in seiner Begrüßungsansprache darauf hin, daß eine neue Promotionsordnung die Abschaffung von Prüfungsgebühren und Druckzwang der Dissertation bringen wird. Seit der ersten Doktorpromotion im Jahre 1909 durch Jean-Felix Piccard, dem Bruder von August Piccard, haben 5027 ETH-Absolventen den Dokortitel erlangt.

In seiner Festansprache äußerte sich Prof. Dr. *Albert Frey-Wyßling* zu aktuellen Problemen vom Standpunkt der modernen Biologie, die immer mehr zu einer Brücke zwischen Geistes- und Naturwissenschaften werde. Die Natur bevorzuge z. B. bei höheren Lebewesen eine langsame Entwicklung, indem Genveränderungen lange Zeit nicht manifest werden, ziehe also die Evolution der Revolution vor. Vom biologischen Wachstum, welches im Zeitablauf stets dem Verlauf einer S-Kurve folge, sollte der Mensch lernen, daß jedes beschleunigte Wachstum sein Ende in den begrenzten Ressourcen findet. Ein weiterer Begrenzungsfaktor sei die Anhäufung schädlicher Stoffwechsel- und Abfallprodukte, was in der Überbelastung der Umwelt infolge der wirtschaftlichen Wachstumseuphorie ihre Parallele habe. Professor Frey-Wyßling rief die jungen Doktoren dazu auf, in ihrer zukünftigen Stellung dazu beizutragen, «unser hypothetisiertes Wirtschafts- und Gesellschaftsleben wieder auf natürlichere Bahnen zurückzuführen».

Die Medaille der ETH für vorzügliche Doktorarbeiten erhielten *René Imhof*, *Hans Schindler*, *Kurt Stirnemann*, für vorzügliche Diplomarbeiten *Ursula Graf* und *Milan Plachta*.

PLK

### Diskussionsveranstaltung über Reformziele an der ETH-Z

Die Abteilung für Naturwissenschaften zusammen mit der Abteilung für Chemie an der ETH Zürich führte eine Vortragsreihe *Studium der Naturwissenschaften – Reformziele* durch. In der zweiten Veranstaltung sprachen Dr. *Veronika Reiß*, Mitarbeiterin des Interdisziplinären Zentrums für Hochschuldidaktik an der Universität Hamburg, über *Projektives Studium*, und Professor Dr. *Brigitte Eckstein* (Technische Universität Aachen) in einer dritten Veranstaltung über *Bildende und verbildende Funktion des Hochschulunterrichts*.

Wie Frau Dr. Reiß ausführte, beschränkt sich die herkömmliche Ausbildung des Naturwissenschaftlers eng auf das eigene Fach, so daß die Fähigkeit zu interdisziplinärer Arbeit im Team kaum gefördert werde. Zudem werde der Student vorwiegend in eine passiv aufnehmende Haltung, somit in eine isolierte Rolle gedrängt, statt zu einem problemorientierten, selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten angeleitet. Ferner würden gesellschaftliche Gesichtspunkte der Berufspraxis wenig beachtet. Solchen Mängeln möchte das Projektstudium begegnen.

Wie soll die Studieninhalte durch Bearbeitung von Problemkreisen vermitteln, die gesellschaftlich wesentlich sind. Die Arbeit erfolgt interdisziplinär in Gruppen. Einbezogen werden auch Sozialwissenschaften und Wissenschaftstheorie, die die gesellschaftliche Funktion der Wissenschaft und die Tragweite des wissenschaftlichen Tuns überdenken. Die Teilnehmer an Projektarbeiten sind gleichberechtigt. Als Hauptvorteil des Projektstudiums sah die Referentin: Die (psychologische) Motivation der Studierenden werde verstärkt, ebenso die Fähigkeit zur Teamarbeit und zum selbständigen Denken. So resultiere besserer, höherer Ausbildungsstand.

In der Diskussion gab es Einwände: von Dozenten wurde befürchtet, daß Projektstudien die Studienzeit verlängern, und außerdem angezweifelt, ob gesellschaftliche Kriterien auf wissenschaftliche Fragestellungen anwendbar seien.

Frau Professor Eckstein verzichtete auf einen Vortrag, um mit den Teilnehmern, Dozenten und Studenten, zusammen die Probleme zu erarbeiten und zu diskutieren. Von den wichtigen Einzelproblemen seien herausgegriffen: Die Frage, was bei einem Studium bildende und was verbildende Funktion habe, hängt davon ab, was von einem idealen Studium zu erwarten sei. Dazu wurde zusammengetragen: Stärkung des kritischen Bewußtseins, selbständiges wissenschaftliches Arbeiten, Teamfähigkeit, Berufsfähigkeit, Prestige, Zugänglichkeit der Hilfsquellen und des Lehrpersonals, Spaß an Studium und Beruf, unabhängige finanzielle Stellung. Dies sind unterschiedlich bewertete Punkte einer langen Liste. Wie oder ob die einzelnen Zielvorstellungen realisierbar sind, darüber ergaben sich zum Teil Meinungsverschiedenheiten.

Ein großes Hindernis, eine sogenannte verbildende Funktion, stellte sich ferner heraus, bilden die Ängste, die beim Lernen und Lehren auftreten. Beispielsweise scheint es schwer möglich zu sein, daß ein Student sich in einem Kolloquium angstfrei äußert. Der Druck komme dabei nicht nur vom Dozenten her, sondern ebenso von den Mitstudenten, von denen keiner als dumm oder anders als Streber gelten will. In diesen Zusammenhang gehört auch die Problematik des geltenden Prüfungssystems.

Hinter den meisten Voten schien die eine Forderung zu stehen: Abbau der autoritären Strukturen, wo sie Begabung

gen verkümmern lassen oder zerstören. Hier müsse aber jeder zuerst bei sich anfangen, sein eigenes autoritäres Verhalten zu erkennen und abzubauen.

Es kann nicht darum gehen, bestehende Lehrformen wie die Vorlesungen einfach abzuschaffen. Sondern darum, zu jeder Lehrform Alternativen wie die *Gruppenarbeit* anzubieten, die neben der Fachinformation soziale Verhaltensweisen lehrt. Der Teilnehmer der Gruppe lernt fremde und eigene Interessen abzuwägen, aus der Konkurrenzhaltung zur Kooperation zu kommen. PLK

### Le Conseil de l'OCDE\* prend une décision importante concernant le contrôle de certains produits chimiques toxiques

Les pays membres de l'OCDE ont décidé d'un commun accord de contrôler la production et la vente des produits chimiques connus sous le nom de diphényles polychlorés (P. C. B.) dont l'usage est susceptible d'entraîner une contamination de l'environnement. Il s'agit du premier accord international visant à limiter la production et l'usage de produits chimiques pour des raisons tenant à la protection de l'environnement. Resteraient seuls autorisés certains usages limitativement énumérés dans la décision du Conseil de l'OCDE concernant notamment des cas où le caractère non inflammable des P. C. B. est un élément essentiel. La décision du Conseil de l'OCDE autorise également la production de P. C. B. destinés à être utilisés dans des systèmes clos, tels que des condensateurs et des transformateurs faisant partie de gros matériel électrique qui présentent des risques minimes pour l'environnement.

L'accord recommande que les pays membres, lorsqu'ils appliqueront la décision, accordent la priorité à l'élimination de l'emploi des P. C. B. dans les produits tels que les fluides caloporteurs utilisés dans les industries alimentaires; les produits d'alimentation animale et pharmaceutiques; les adhésifs et mastics; les fluides hydrauliques (ailleurs que dans les mines) et lubrifiants; les fluides pour pompes à vide et huiles de coupe; les pesticides.

L'action entreprise par l'OCDE traduit une préoccupation générale inspirée aux gouvernements par une série d'accidents. La persistance et la toxicité des P. C. B. a été remarquée pour la première fois en 1966, lorsque l'on a découvert des traces de ces produits dans des poissons et des oiseaux sauvages empoisonnés. Parmi les accidents survenus depuis quatre ans, on peut mentionner la contamination de poulets par des P. C. B. contenus dans des emballages en matière plastique; la découverte de P. C. B. dans des emballages de produits alimentaires, par suite de l'utilisation de papier à reproduire dans la fabrication de pâte à papier; la présence de P. C. B. dans du lait de vache du fait que ces animaux avaient absorbé des aliments pollués par des P. C. B. provenant de traitements herbicides ou de silos de stockage (Etats-Unis, 1969, 1970 et 1971). L'accident le plus grave a entraîné l'intoxication d'êtres humains à la suite d'une fuite de fluide caloporteur dans une usine de pasteurisation d'huile de riz au Japon en 1968.

La décision du Conseil, qui conduit à une action réglementaire coordonnée en matière d'environnement entre les pays de l'OCDE, souligne que l'objectif ultime est d'éliminer entièrement la dispersion des P. C. B. Elle est également en accord avec la résolution par laquelle la Conférence des Nations Unies sur l'environnement humain a invité les gouvernements en juin 1972 à réduire au minimum la dispersion de substances dangereuses ou toxiques, surtout lorsqu'elles présentent un caractère persistant. OCDE

OCDE, Organisation de coopération et développement économique, 2, rue André-Pascal, Paris 16e

## Veranstaltungen

### Schweiz

#### ILMAC 74, 6. Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik

Vom 10. bis 14. September 1974 wird in Basel – wiederum in den Hallen der Schweizer Mustermesse – die ILMAC 74, 6. Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie, durchgeführt werden. Ausgehend vom überaus erfolgreichen Abschluß der ILMAC 71 (389 Aussteller aus 17 Ländern vermochten 24 500 Besucher anzuziehen), darf für die nächste ILMAC mit einer sicher noch größeren Beteiligung gerechnet werden.

#### Fortbildungskurs für Arbeiten mit Radioisotopen 1973

veranstaltet durch die Technischen Hochschulen Lausanne und Zürich

1. Teil: Zürich, 2. bis 13. April 1973

2. Teil: Lausanne, 17. bis 28. September 1973

Kursgeld: Fr. 700.–

Die Kurse vermitteln, durch theoretische und praktische Ausbildung, die Kenntnisse, die zur verantwortlichen Leitung von Arbeiten mit offenen radioaktiven Quellen gesetzlich verlangt werden.

#### Auskünfte:

Prof. Dr. P. Lerch Institut d'Electrochimie et de Radiochimie de l'EPFL Avenue César-Roux 29 1005 Lausanne	oder	PD Dr. P. Jordan Laboratorium für Radiochemie der ETH-Z Universitätsstraße 6 8006 Zürich
--	------	--

## Bücher

**Deuterium Labeling in Organic Chemistry.** By A. F. Thomas. XIII + 518 pages. Appleton-Century-Crofts, New York 1971. Bound \$ 33.00.

L'opération apparemment simple de la substitution d'un seul ou de plusieurs atomes de deutérium aux positions prédéterminées dans une molécule organique constitue un véritable problème en chimie organique. Pour faire ceci, il faut une bonne connaissance de la chimie synthétique et surtout des mécanismes réactionnels. Tout chimiste se trouve à un moment de sa carrière devant cette tâche de deutériation. Heureusement, M. Thomas a effectué une fouille soignée et astucieuse dans la littérature et nous a présenté un texte à la fois très utile sur le plan pratique mais aussi très explicite grâce à ses commentaires au sujet des divers chemins réactionnels. – Dans sa préface, M. Thomas a indiqué ce qu'il voulait entreprendre; il lui a non seulement été fidèle, mais a fourni bien d'autres choses par dessus le marché. En premier lieu, l'auteur a dû faire un énorme travail de recherche dans la littérature; il a consulté toutes sortes de périodiques, les plus communs, bien entendu mais également des périodiques russes, tchécoslovaques et même espagnols. Le format est extrêmement condensé, il a l'apparence d'un annuaire téléphonique dans le sens qu'il est «truffé» mais toutefois lisible grâce à un choix judicieux de caractères d'imprimerie. Il a été ainsi possible de comprimer une quantité considérable de littérature sur 500 pages. Son texte est assez personnel mais il n'en garde pas moins sa valeur. –

De temps en temps, l'auteur essaye de rectifier les archives, il fait également des apartés amusants. D'autre part, on y trouve des innovations extrêmement intelligentes et utiles. Il y a un index formulaire et les références comprennent nom et prénoms de l'auteur ainsi que titre du mémoire. – La seule critique que l'on puisse formuler est que l'auteur a été tenté d'aller un peu trop loin dans la matière des mécanismes réactionnels pour un manuel de deutériation mais insuffisant par contre pour une discussion convenable sur les divers mécanismes. – Il n'en reste pas moins que ce livre constitue pour un chimiste aussi bien praticien que théoricien un apport très précieux.

C. W. Jefford

**Mécanismes réactionnels en chimie organique.** Par J. Mathieu et R. Panico. XXIII + 765 pages. Edition Hermann, Paris 1972. Broché F 90.–

Il est bien connu que la rédaction d'un texte en chimie organique est une tâche très difficile. C'est pourquoi je constate avec plaisir que les auteurs ont réussi à rédiger un livre très actuel qui sera extrêmement utile à une assez large audience. L'exposé est très bon et la logique du développement de la matière est évidente. Au point de vue pédagogique le texte traite une gamme très étendue de sujets et les principes chimiques sont soulignés d'une manière précise et concise. Ils sont très bien illustrés par des exemples courants. La documentation et les références sont nombreuses et très récentes. Il est malheureusement vrai que peu de textes français traitant de la chimie organique sont au niveau international et j'estime que le présent livre, qui devrait être lu par chaque étudiant francophone, pallie cette lacune. – J'ai toutefois relevé quelques aspects négatifs. Ils découlent pour la plupart de la présentation même. Le texte est trop aéré, ce qui entraîne un nombre de pages trop élevé par rapport au contenu. Les dessins sont souvent mal dessinés et parfois même inexacts (voir p. 180). Pour un livre broché, dont la qualité pédagogique est indéniable quoique simplifiée, le prix est beaucoup trop élevé, surtout si on le compare au livre de J. March, *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*, qui est le fruit d'un travail plus poussé et qui ne coûte que 50 F environ.

C. W. Jefford

**Infrarot-Strukturanalyse.** Ein dualistisches Interpretationsschema. Von H. Weitkamp und R. Barth. VIII + 84 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1972. Flexibles Taschenbuch DM 7,80.

In diesem Büchlein wird versucht, die Interpretation von Infrarotspektren auf eine neue Weise anzugehen. Es verwendet das für die Bestimmung von Flora und Fauna häufig angewendete Prinzip des dualistischen Schemas. Dabei werden jeweils einzelne einfache spektroskopische Merkmale abgefragt. Je nach dem Vorhandensein bzw. Fehlen des entsprechenden Merkmals wird auf eine Folgefrage hingewiesen. Am Ende dieser Entscheidungskette steht schließlich das gesuchte Strukturelement. – Dieses Verfahren kann naturgemäß nur auf einen verhältnismäßig engen, genau begrenzten Satz von Verbindungstypen angewendet werden. Ebenso besteht hier wie bei allen ähnlich aufgebauten Systemen das Problem, daß eine einzige Fehlentscheidung zwangsläufig zu einem falschen Resultat führt. Durch Verwendung der Summenformel der unbekannteren Probe als zusätzliche Entscheidungsgrundlage wird aber hier die Fehlerwahrscheinlichkeit beträchtlich vermindert. Der Rezensent hat zusammen mit Kollegen und Studenten das hier beschriebene Interpretationsschema auf eine größere Anzahl von Übungsbeispielen aus dem Unterricht in Instrumentalanalyse angewendet, wobei das System eine ganz erstaunliche Leistungsfähigkeit bewiesen hat. Beson-

ders hervorzuheben ist, daß auch Benützer mit keinen oder nur geringen Kenntnissen in IR-Spektroskopie gute Erfolge erzielen. – Das Büchlein erscheint nicht zuletzt auch des geringen Preises wegen hervorragend geeignet, dem Studenten und Anfänger die ersten Schritte beim Erlernen der IR-Interpretation zu erleichtern.

J. T. Clerc

**Fundamentals of the Chemistry and Application of Dyes.** Von P. Rys und H. Zollinger. IX und 196 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 6.00.

Das alte und forschungsintensive, an den Hochschulen vielerorts vernachlässigte Gebiet der Farbstoffchemie aus der Sicht moderner theoretischer und allgemeiner Chemie darzustellen, ist ein erfolversprechendes Konzept. Da auch ungelöste Probleme und Entwicklungstendenzen aufgezeigt werden, dürften trotz knapper und auf das Wesentlichste beschränkter Darstellungsweise von diesem Buche noch manche neuen Impulse ausgehen. Der Rezensent möchte anregen, das von den Autoren entwickelte System der chemischen Einteilung der Farbstoffe, welches aus Raumgründen im vorliegenden Bande nicht näher erläutert wurde, im Detail zu publizieren. Der deutschsprachige Leser sei auf den *Leitfaden der Farbstoffchemie* derselben Autoren verwiesen (ausführliche Rezension *Chimia* 25 [1971] 209). In der vorliegenden englischsprachigen Ausgabe, die das Werk jetzt auch einem breiteren internationalen Leserkreis zugänglich machen wird, sind gegenüber dem «Leitfaden» keine nennenswerten Änderungen oder Ergänzungen vorgenommen worden.

D. Schelz

**Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie.** 8. Auflage. Blei, Teil B 1: Das Element (ohne elektrochemisches Verhalten). Herausgegeben vom Gmelin-Institut. XX + 497 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1971. Gebunden DM 596.–

Der vorliegende Band über das Element Blei beginnt mit einer Übersicht über die verschiedenen Blei-Isotope einschließlich Darstellung, Abtrennung und Anreicherung der stabilen und instabilen Isotope. Der nächste Abschnitt befaßt sich mit den optischen Termen und den Röntgenspektren. Es wäre zu begrüßen, wenn sowohl hier wie auch im Abschnitt «Gitterstruktur» die Daten nicht mehr in kX-Einheiten wiedergegeben würden. Die nächsten Kapitel sind den Blei-Ionen gewidmet, vorerst den optischen Termen des freien Pb-Ions, anschließend werden Pb-Ionen-haltige Kristalle diskutiert. Nach einer kurzen Abhandlung über das Pb<sub>2</sub>-Molekül folgt eine ausführliche Dokumentation über die verschiedenen physikalischen Eigenschaften des festen Metalls. Das chemische Verhalten von metallischem Blei ist Gegenstand der nächsten Abschnitte, anschließend werden die lösungschemischen Eigenschaften von Pb<sup>2+</sup> und Pb<sup>4+</sup> zusammengestellt. Der vielseitige Band schließt mit einer sehr reichhaltigen Dokumentation der Analytik des Bleis, die von der Pb-Bestimmung in Legierungen bis zum Spurennachweis in biologischem Material reicht. Die Originalliteratur wurde bis Ende 1969 vollständig berücksichtigt.

A. Lud

**Physicochemical Processes for Water Quality Control.** Von W. J. Weber jr. A volume in Environmental Science and Technology. Herausgegeben von R. L. Metcalf und J. N. Pitt jr. XXVI + 640 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York London 1972. Gebunden £ 8.40.

Die Zeiten sind vorbei, wo ein Handbuch und einige Rezepte genühten, um eine Wasserversorgungs- oder Abwasserreinigungsanlage zu erstellen. Die rein mechanischen Verfahren (Absetz- und Filtrationsvorgänge) sind schon längst ergänzt worden durch biologische und physikalisch-chemische Prozesse. Der Siedlungswasserbau-Ingenieur

wird immer mehr ein Verfahrens-Ingenieur, welcher diese Prozesse zu einem optimalen Aufbereitungsverfahren kombinieren muß. – Weber, zusammen mit mehreren andern Autoren, hat alle Prozeßkonzepte und ihre Anwendungen bei der Trink- und Abwasseraufbereitung zusammengestellt. Koagulation, Sedimentation, Filtration, Adsorption, Ionenaustausch, chemische Oxidation, Desinfektion, Schlamm-trocknungsverfahren und Antikorrosionsverfahren werden behandelt, zusätzlich zur Diskussion chemieingenieurmäßiger Einheitsverfahren, wie Transportprozesse, Energetik und Kinetik von Reaktionen und Reactor Engineering. Dieses Buch ist eine ausgezeichnete quantitative Zusammenstellung der theoretischen Grundlagen der Wasseraufbereitungsprozesse. An den Leser werden große Anforderungen gestellt. Es werden chemische und biologische Grundkenntnisse vorausgesetzt, in deren Ausbildung der europäische Siedlungswasserbau-Ingenieur häufig zu kurz kommt. Besonders hervorzuheben ist das von O'Melia beschriebene ausgezeichnete ausführliche Kapitel über Flockung. Die Anwendung der in diesem Buch beschriebenen Konzepte in der Praxis könnte unsere Wasseraufbereitungstechnologie um ein Vielfaches verbessern. Werner Stumm

**Chemical Reaction Engineering.** Second Edition. Von O. Levenspiel. XXI + 578 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 7.50.

Die zweite Auflage dieses sehr bekannten Lehrbuches über Chemische Reaktionstechnik ersetzt die erste, vor zehn Jahren erschienene Auflage mit 501 Seiten. Die allgemeine Richtung wurde beibehalten, und das Buch besteht nun aus drei Teilen. – Zuerst findet man eine Übersicht über die chemische Kinetik (Kapitel 2), gefolgt von einer Beschreibung der Methoden zur Messung und Interpretation von kinetischen Daten aus dem Laboratorium (Kapitel 3). – Im zweiten Teil werden homogene Reaktionen betrachtet mit dem Hauptgewicht auf Methoden zur systematischen Selektion von möglichen Reaktorschemata. Der Autor beginnt mit idealisierten Reaktortypen (Kapitel 5) und vereinfachten Reaktionsschemata (Kapitel 6), geht dann aber auf mehr komplexe Reaktionen über (Kapitel 7), wo selektive Betrachtungen dominierend werden, und kommt zu interessanten technischen Effekten, welche durch Veränderung von Temperatur und Druck während der Reaktion erhalten werden können (Kapitel 8), und schließlich zu Mischeffekten – nichtideale Strömung und Verweilzeitpektrum (Kapitel 9), simultane Mischung und Reaktion von homogenen Medien (Kapitel 10). Der Inhalt der letzten zwei Kapitel wurde komplett modernisiert und ausgeweitet. – Der dritte Teil des Buches behandelt heterogene Reaktionen mit dem gleichen Ziel wie im zweiten Teil. So werden Fluid/Fluid- und Fluid/Feststoff-Reaktionen sowie feststoffkatalysierte Reaktionen in Kapitel 12 bis 14 besprochen; die Desaktivierung von Katalysatoren folgt in einem ganz neuen Kapitel 15. – Zusätzlich zur Überarbeitung der Kapitel 9 bis 14 und zum neuen Kapitel 15 wurden 80 Übungen ausgeschieden und durch 160 neue ersetzt, was ein Total von 330 Übungen ergibt. Dazu hat der Autor manche gelöste Probleme eingeschlossen, in denen die Anwendung der allgemeinen Methoden sehr gut ersichtlich ist. Erwähnenswert und wichtig ist die allgemeine Verwendung von metrischen Einheiten (vorwiegend cgs, aber auch einige SI). – Das vorliegende Buch gehört zu den besten Lehrbüchern über Chemische Reaktionstechnik. Konzepte und Methoden werden langsam und logisch entwickelt und durch Hunderte von lehrreichen Diagrammen und Übungen illustriert. Viel wird erreicht durch Anwendung qualitativer Argumente, einfacher Methoden und graphischer Verfahren. Ja nach Meinung des Autors ein intuitiver Sinn für gute chemische Reaktionstechnik die mehr formalen Methoden

unterstützt und verstärkt. Die im Buch angewandte Mathematik bewegt sich in dem allen Chemikern und Ingenieuren bekannten Bereich. – Ein weiterer Grund zur Empfehlung dieses Werkes ist die feine Anwendung der Sprache zur Erklärung schwieriger Ideen. Bewunderer der ersten Auflage werden es besonders begrüßen, daß man beim Studium der zweiten Auflage immer noch etwas von Sherlock Holmes, der Schlacht von Trafalgar und Vin Rosé lernen kann!  
J. R. Bourne

## 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. 1, 85. Jahrgang, Erstes Januar-Heft 1973: Der lose Zusammenhang zwischen Elektronenkonfiguration und chemischem Verhalten der schweren Elemente (Transurane), Ch. K. Jørgensen. – Experimentelle Prüfung von Näherungsansätzen für Chiralitätsfunktionen am Beispiel der optischen Aktivität von Allen-Derivaten im Transparenzgebiet, E. Ruch, W. Runge und G. Kresze. – Experimentelle Prüfung des stereochemischen Strukturmodells am Beispiel der stereoselektiven Acylierung racemischer sekundärer Alkohole mit Phenyltrifluormethylketen, E. Anders, E. Ruch und I. Ugi. – Experimentelle Prüfung von Näherungsansätzen für Chiralitätsfunktionen am Beispiel der optischen Aktivität von Methan-Derivaten im Transparenzgebiet, W. J. Richter, B. Richter und E. Ruch. – Erbkrankheiten – Ursachen, Behandlung und Probleme, R. O. Brady.

**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. 1, 45. Jahrgang, Januar 1973: Meßmethoden zur Tropfengrößenbestimmung, A. Bürkholz. – Kennzeichnung disperser Systeme, Teilchengrößenanalyse, K. Leschonski. – Staubgehaltsbestimmung in strömenden Gasen, M. Bohnet. – Füllkörperapparate mit bewegten Füllkörpern für die Gasreinigung, W. Reichelt. – Kinetik von Gasreaktionen im ppm-Bereich. Bedeutung für den Umweltschutz, K. Kirchner und Mitarbeiter. – Kontinuierliche Meßverfahren für Abgase, O. H. Killingmo.

**Chemiker-Zeitung.** Chemie, Technische Chemie, Chemiewirtschaft. Redaktion: PD Dr. Klaus Maas, Dr. Heinz Möllinger, Prof. Dr.-Ing. Hermann Vollbrecht, Dipl.-Ing. Erik Zimmer. Verleger und Herausgeber: Dr. A. Hüthig, D-6900 Heidelberg.

Nr. 1, 97. Jahrgang, Januar 1973: Probleme der Geruchsforschung heute, W. Steiner. – Chemische Konstitution und Geruch. Eine Studie über strukturelle Eigenschaften chemischer Verbindungen mit verschiedenen Geruchscharakteristiken, H. Boelen und J. Heydel. – Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Geruchs- und Aromastoffe, E. Klein. – Industrielle Synthesen terpenoider Riechstoffe, W. Hoffmann. – Gaschromatographische Untersuchungen an Aromastoffen von Traubenmosten, Weinen und Branntweinen, A. Rapp und Mitarbeiter.

**CZ – Chemie – Technik.** Verfahrenstechnik, Chemische Apparatur, Betriebs- und Laborpraxis. Chefredakteur: PD Dr. rer. nat. Klaus Maas. Verlag und Herausgeber: Dr. A. Hüthig, D-6900 Heidelberg.

Nr. 1, 2. Jahrgang, Januar 1973: Reverse Osmose-Verfahren, Wirkungsmechanismus und Membranentwicklung, A. Walch. – Wickel-Druckbehälter für Hochdruck-Polyäthylen-Anlagen, E. Karl. – Laborautoklav für photochemische Reaktionen, A. Saus. – Aufbau und Betrieb von Kurzweg-Destillationsanlagen für Technikum und Produktion, R. Habendorff. – Zentralisierte Vakuum-, Druckluft- und Druckgas-Versorgung in Laboratorien, H. Strecker. – Leistungssteller und Leistungsdosierer für Laboratorien, H. Günther Leuther. – Das Destillationslaboratorium von heute für analytische, präparative und verfahrenstechnische Aufgaben, II. Leistungsfähige Apparaturen zur präparativen Trennung im Labor- und Technikumsmaßstab, H. Stage. – Elektronisch geregelte Apparaturen für die Laboratoriums-Destillation, W. G. Fischer.

**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. 12, 59. Jahrgang, Dezember 1972: Schwermetalle in Sedimenten von Donau, Rhein, Ems, Weser und Elbe im Bereich der Bundesrepublik Deutschland, K. Banat, U. Förstner und G. Müller. – Organische Hochdruckchemie. Neue Möglichkeiten der präparativen organischen Chemie, D. Bienenk und F. Korte.

Nr. 1, 60. Jahrgang, Januar 1973: The fashionable fallacy of dispensing with description, K. Z. Lorenz. – Elektrische Sinneswahrnehmungen und Verhalten bei elektrischen Fischen, T. Szabo, R. Bauer und P. Moller. – The electrification of thunderstorms and the formation of precipitation, J. Doyne Sartor. – Chlorophyll interactions and light conversion in photosynthesis, J. J. Katz. – Entwicklung und Bedeutung naturwissenschaftlicher Kriminaltechnik, E. P. Martin.

**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. 1, 7. Jahrgang, Januar 1973: Taktmontage oder Gruppenarbeit, G. Preuschen. – Berechnung der Feststoffbewegung in Schwingzentrifugen, A. Schulz-Walz und O. Molerus. – BHS-Fest-Druckdrehfilter, M. Keppler. – Mechanik des Vorganges beim Pressen nasser, poröser und zusammendrückbarer Medien, M. Skrabak und Kollektiv. – Filterzentrifuge mit neuartigem Entleerungsmechanismus, H. Quetsch. – Mathematisch-statistische Auswertung der Betriebsergebnisse der Filtration eines Kohleflotationskonzentrates, M. Bolek und J. Lochmann.

#### Neuerscheinungen

**Electrodeposition and Surface Treatment.** Editor-in-Chief: H. Benninghoff. Elsevier Sequoia, Lausanne.

Vol. 1, No. 1, September 1962: Dépôt électrolytique d'alliage or-cuivre en milieu non cyanuré, S. A. Losi, F. L. Zuntini et A. R. Meyer. – Hardenable electrodeposited coatings for rolling bearings, a preliminary assessment, D. Scott and P. J. McCullagh. – Elektrolytisches Abscheiden chromhalti-

ger Eisenüberzüge, S. Sass. – The influence of some addition agents on cathodic processes of cyanide copper plating, A. Stepanovius and R. Visomirskis. – Electrolytic metal-plating in fused salts, K. Matiasovsky, Z. Lubyova and V. Danek. – The anodic behaviour of titanium carbide in sulphuric acid solutions, H. E. Hintermann, A. C. Riddiford, R. D. Cowling and J. Malyszko. – Present state and trend of development of surface coating methods against oxidation and corrosion at high temperature, G. Lehnert and H. Meinhardt. – Development of superior colored finishes for copper and copper alloys, J. M. Taguri, M. B. I. Janjua and W. C. Cooper.

**Forensic Science.** Incorporating the Journal of Forensic Medicine. Editor-in-Chief: H. A. Shapiro. Elsevier Sequoia, Lausanne.

Vol. 1, No. 1, April 1962: Determination of the age of wounds by histochemical and biochemical methods, J. Raekallio. – Histopathology of healing abrasions, J. Robertson and P. R. Hodge. – The estimation of the age of dried blood stains by a spectrophotometric method, S. S. Kind, D. Patterson and G. W. Owen. – Estimation of the time of death by potassium levels in the vitreous humour, G. Adjutantis and A. Coutselinis. – Obscure death: An analysis of 103 cases in Finland 1967, A. Penttilä, M. Tenhu and M. Virkkunen. – Sexual offences in Copenhagen: A medicolegal study, J. Voigt. – Psychiatric testimony, with special reference to cases of post-traumatic neurosis, S. A. Strauss. – Factors of importance in dental identification: Five case reports, G. Bang. – Homicidal chronic sodium chlorate poisoning, H. Jansen and J. Zeldenrust. – A bolt as a projectile, B. C. Chandra Gowda.

**Journal of Nonmetals.** Edited by A. C. Damask, G. J. Dienes and R. Smoluchowski. Gordon & Breach, Science Publishers, New York/London/Paris.

Volume 1, Number 1 (1972): Kerr-effect in alkali halides due to para-electric defects (I), G. Zibold and F. Lüthy. – Room temperature elastic constants of Li<sup>7</sup>H and Li<sup>7</sup>D, M. W. Guinan and C. F. Cline. – Kerr-effect in alkali halides due to para-electric defects (II), G. Zibold and F. Lüthy. – Density of CaF<sub>2</sub> containing low concentrations of GdF<sub>3</sub>, A. D. Franklin. – Quantum theory on a network III. A monatomic lattice with defects, F. T. Lee and E. W. Montroll. – The nonmetal to metal transition of Ar and Xe: A combined APW and pseudopotential study, O. Brust, M. Ross and K. Johnson. – Electric field induced raman scattering in CdS, M. L. Shand W. Richter, E. Burstein and J. G. Gay. – A theoretical study of the behavior of solids under high pressure and the Borelius' Law, with application to the alkali halides, P.-O. Lowdin, J.-L. Calais and M. Hayns. – The Formation of an iron-containing phosphate glass, J. Jach, R. J. Borg and D. Y. F. Lai. – Substitutional and interstitial diffusion of manganese tracer in silver chloride crystals, A. L. Laskar and L. M. Slifkin. – Phonon-assisted electronic transition in sodium chlorate crystals, S. B. S. Sastry, R. B. Tripathi and C. Ramasastry.

**Toxicological and Environmental Chemistry Reviews.** Edited by Roland W. Frei, Dalhousie University, Canada, and Otti Hutzinger, Atlantic Regional Laboratory, National Research Council of Canada. Gordon & Breach, Science Publishers, New York/London/Paris.

Volume 1, Numbers 1/2 (June 1972): Chromatographic and biological aspects of radiopharmaceuticals, L. Fishbein. Insect sex attractant pheromones, a tool for reducing insecticide contamination in the environment, M. Beroza.

# The Third Revolution in "Ligand Field" Theory— the Ionization Energy of the Partly Filled Shell is Sometimes Larger than of the Ligand Orbitals

By CHRISTIAN KLIXBÜLL JØRGENSEN

Département de Chimie Physique, Université de Genève, 1211 Geneva 4

## Summary

In several *d*-group and in most *4f* group compounds, the ionization energy of the partly filled shell has been shown by photoelectron spectrometry to be higher than of the loosest bound filled molecular orbitals. This has the unexpected consequence that the anti-bonding M.O. has higher ionization energy than the corresponding bonding M.O. of the same symmetry type, and invites thinking about what are sub-shell energy differences in "ligand field" theory.

The interatomic COULOMB potential (in the following called the MADELUNG potential, not only in crystals, but also in small molecules) in a given point  $V_{\text{Mad}}(x, y, z)$  is the sum of the electric charges  $q_i$  divided by their distance  $R_i$  from the point considered. It is a consequence of classical electrostatic theory that  $V_{\text{Mad}}$  in a sphere not containing any of the charges can be written as the sum of components having the same angular dependence as the  $(2l+1)$  different  $A_l$  for orbitals in spherical symmetry multiplied by radial functions (proportional to  $r^l/R^{l+1}$  if the charges considered as sources of the electric field all have the distance  $R$  from the center of the sphere). In particular, the spherically symmetric component  $V_0(r)$  is constant inside the sphere and simply the sum over  $q_i/R$ . This is the reason why the MADELUNG energy of crystals containing closed-shell cations and anions (isoelectronic with the noble gases) or other spherically symmetric cations (such as the half-filled shells  $d^5$  or  $f^7$ ) can be calculated as if all the charges were points. The validity of this approximation is not based on the absence of  $A_l$  components with positive  $l$  but on the fact that they have vanishing first-order perturbation energy when acting on electronic densities possessing spherical symmetry. We call the (rather small) difference

$$V_{\text{Bethe}}(x, y, z) = V_{\text{Mad}}(x, y, z) - V_0(r) \quad (1)$$

in view of the suggestion by BETHE<sup>1</sup> that the energy differences between the five *d*-orbitals or between the seven *f*-orbitals in transition-group compounds are due to perturbations by the potential (1). This hypothesis was called crystal field theory, but when the emphasis shifted toward oligo-atomic chromophores containing a central atom M surrounded by a small number  $N$  of first-neighbour atoms X, the name changed to "ligand field theory".

Some authors define the latter concept by reference to the partly delocalized M.O. (molecular orbitals) mentioned below, but then, the word "field" is a metaphor insinuating the change of the HARTREE potential not only consisting of adding the MADELUNG potential to the central field  $U(r)$  of the gaseous ion  $M^{+z}$  having  $z$  equal to the oxidation number in the compound. Anyhow, the original electrostatic model was mainly used in magnetochemical discussions and got only applied to visible spectra of the octahedral chromophore  $\text{Cr(III)O}_6$  in ruby<sup>2</sup> and a few complexes in solution, such as the hexaqua ions of titanium(III), vanadium(III) and chromium(III)<sup>3</sup>. It has remained the subject of many books describing iron group<sup>4</sup> and lanthanide<sup>5</sup> spectra.

The first revolution is related to the diagrams of TANABE and SUGANO<sup>6</sup> showing the energy levels of a given number of *d*-electrons in an octahedral chromophore  $\text{MX}_6$  as a function of the sub-shell energy difference  $\Delta$  (called 10 Dq in ancient literature) divided by a parameter of interelectronic repulsion, such as  $B$  introduced by RACAH. SCHÄFFER proposes to call the ratio  $(\Delta/B)$  the ligand field strength  $\Sigma$ . The nephelauxetic (cloud-expanding) effect<sup>7,8</sup> is a decrease of the parameters of interelectronic repulsion compared with the corresponding gaseous ion, indicating an expansion of the partly filled shell. The spectroscopic consequences of the nephelauxetic effect had been observed<sup>9,10</sup> much earlier in lanthanide compounds (containing from two to twelve

<sup>1</sup> H. BETHE, *Ann. Physik* 3 (1929) 133.

<sup>2</sup> R. FINKELSTEIN and J. H. VAN VLECK, *J. Chem. Physics* 8 (1940) 790.

<sup>3</sup> H. HARTMANN and H. L. SCHLÄFER, *Z. Naturforsch.* 6a (1951) 754 and 760.

<sup>4</sup> H. L. SCHLÄFER and G. GLIEMANN, *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1967.

<sup>5</sup> B. G. WYBOURNE, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, Interscience, New York 1965.

<sup>6</sup> Y. TANABE and S. SUGANO, *J. Physic. Soc. Japan* 9 (1954) 753 and 766.

<sup>7</sup> C. E. SCHÄFFER and C. K. JØRGENSEN, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 8 (1958) 143.

<sup>8</sup> C. K. JØRGENSEN, *Progr. Inorg. Chem.* 4 (1962) 73.

<sup>9</sup> K. A. HOFMANN and H. KIRMREUTHER, *Z. physik. Chem.* 71 (1910) 312.

<sup>10</sup> F. EPHRAIM and R. BLOCH, *Ber. dtsh. Ges.* 59 (1926) 2692 and 61 (1928) 65 and 72.

4*f* electrons) shifting their narrow absorption bands slightly toward lower wave-numbers when the ligating atoms X have lower electronegativity (promoting covalent bonding) or unusually short distance *R* (as in oxides). The simplest model<sup>11</sup> compatible with this decreased interelectronic repulsion is the *expanded radial function* adapting to a new central field *U*(*r*) changed by the invading electronic density arriving from the ligands.

However, it was realized almost at the same time that the partly filled shell is also modified by symmetry-restricted covalency forming anti-bonding M. O. with a nodal surface between M and X. In the LCAO approximation, the coefficient *a* to the M orbital produces an electronic density on the central atom proportional to *a*<sup>2</sup> and parameters of interelectronic repulsion approximately *a*<sup>4</sup> times the value for the expanded radial function. It is possible to estimate fractional atomic charges<sup>12, 13</sup> of the central atom taking into account both the central-field and symmetry-restricted covalency. Strictly speaking<sup>14, 15</sup> one would expect ten parameters of interelectronic repulsion in an octahedral *d*<sup>9</sup> system, but in actual practice, it suffices to consider the more extensive delocalization of the upper  $\sigma$ -anti-bonding sub-shell than of the lower sub-shell which is non-bonding in ammonia complexes and otherwise at most  $\pi$ -anti-bonding. Curiously enough, the first clear-cut evidence for delocalization of the partly filled shell on the ligating atoms was the measurement<sup>16</sup> of the nuclear hyper-fine structure of the electron paramagnetic resonance spectrum of IrCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> indicating *a*<sup>2</sup> = 0.75 for the lower sub-shell containing five 5*d*-like electrons. It has been discussed in this journal<sup>17</sup> why it is a conceptual difficulty that the partly filled shell (being an anti-bonding M. O.) has its electronic density attracted by the atom having the lowest electronegativity (here M rather than X) and to the largest extent when M is not particularly oxidizing [such as manganese (II) or nickel (II)] and X not particularly reducing (such as F<sup>-</sup> or H<sub>2</sub>O). The opposite situation involving e.g. Mn (IV), Ni (IV), I<sup>-</sup> and sulphur-containing ligands<sup>18</sup> corresponds to a more equal distribution of electronic density with *a*<sup>2</sup> close to a-half.

$\Delta$  can be discussed as an entirely phenomenological parameter (varying with the ligands and with the central atom in the spectrochemical series<sup>13, 19</sup>) but this approach is not satisfactory in the tetragonal chromophores having three independent sub-shell energy differences in the partly filled *d*-shell, nor in the lower symmetries having 2*l* independent sub-shell energy differences. The second revolution in "ligand field" theory was the introduction of the *angular overlap model* originally<sup>20</sup> intended to rationalize the (relatively small) orbital energy differences in 4*f* group compounds. The hypothesis that the anti-bonding orbitals have an energy increase proportional to the square of the overlap integral between the original M and X orbitals can be shown<sup>21, 22</sup> to be equiconsequential with a singular repulsive potential acting on the A<sub>l</sub> orbitals of M at the positions of the

ligand nuclei. The beauty of the angular overlap model is that the  $\sigma$  (or  $\pi$ ) anti-bonding parameters can be transferred from one chromophore to another with different symmetry or differing coordination number *N* assuming invariant internuclear distance *R*. There is every reason to believe a rapid decrease of these parameters<sup>23</sup> with increasing *R* much in the same way as the dependence of  $\Delta$  on *R*<sup>-5</sup> in the old electrostatic model. Another result which has been generalized in the angular overlap model is the ratio (-4/9) between  $\Delta$  values in corresponding tetrahedral and octahedral chromophores. This treatment has been applied to substituted<sup>24</sup> and optically active<sup>25</sup> octahedral complexes, and the mathematical analysis further refined<sup>26-28</sup>. It is probable<sup>29</sup> that the physical origin of the  $\sigma$ -anti-bonding parameters is increased local contributions to the kinetic energy in the bond region between M and X, as RUEDENBERG<sup>30</sup> pointed out in a general discussion of anti-bonding M. O.

Though the evaluation of interelectronic repulsion in different energy levels of the partly filled *l*-shell remains a distinctive feature of "ligand field" theory<sup>29</sup> it is obvious that there is no sharp frontier with the general M. O. treatment of heteronuclear molecules and polyatomic ions. HÜCKEL considered homo-atomic planar systems having identical diagonal elements of energy of all the orbitals. If only one kind of nearest-neighbour interactions occur, they can be described by a single non-diagonal element frequently called  $\beta$ . In this case, the eigen-values differ by (fractional) multiples of  $\beta$  and the problem is exclusively topological. When different atoms occur in a conjugated planar molecule, such as pyridine, it is customary to write the difference between the diagonal elements  $\alpha_N$  and  $\alpha_C$  as a constant times  $\beta$ . The extension of this model to transition-group complexes with  $\alpha_X$  much more negative than  $\alpha_M$  produces  $\sigma$ -anti-bonding parameters of the angular overlap model  $\beta^2/(\alpha_M - \alpha_X)$ . WOLFSBERG and HELMHOLZ suggested  $\beta$  to be the product of the overlap integral *S*<sub>MX</sub> and an appropriate function involving the average of  $\alpha_M$  and  $\alpha_X$ . This model was quite popular<sup>31, 32</sup> around 1962. If  $\beta$  is related to the kinetic energy operator in the bond region<sup>29</sup> the dependence on  $\alpha_M$  and  $\alpha_X$  is more indirect. Anyhow, these models have the undoubted advantage that the anti-bonding M. O. has its energy increased to a higher extent than the bonding M. O. is stabilized. The repulsion between atomic cores preventing the implosion inherent in all electrostatic models (where a stable system becomes 10 times more stable by being 10 times smaller) which was introduced in the description of ionic crystals by BORN corresponds to this overall destabilization by filling both the anti-bonding and the bonding M. O. However, it is imperative<sup>33</sup> to take the influence of the MADELUNG potential on  $\alpha_M$  and  $\alpha_X$  into account. Actually, in sufficiently heteropolar molecules, it is a better approximation to neglect the covalent bonding and estimate the total energy from differential ionization energies<sup>13, 33</sup> superposed the MADELUNG potential from fractional

atomic charges than to make the opposite approximation as originally done in the model proposed by WOLFSBERG and HELMHOLZ.

The oxidation state of the central atom in a transition-group compound is defined<sup>13</sup> from the number of *d*- or *f*-like electrons in the partly filled shell. It would perhaps be expected that a given oxidation state would only be stable if the ionization energy  $I_M$  of the partly filled shell is lower than  $I_X$  of the loosest bound, filled M.O. on the ligands. However, a more correct opinion is that the *electron affinity*  $A_M$  of the partly filled shell is necessarily smaller than  $I_X$ . It had already been suggested<sup>32</sup> that a combination of a sufficiently oxidizing central atom and sufficiently reducing ligands (such as  $\text{CuBr}_4^{2-}$  or  $\text{OsI}_6^{2-}$ ) may have  $I_M$  above  $I_X$ . The third revolution happening to "ligand field" theory in 1971 is that this is the case for several *d*-group and almost every *4f* group compound. It must be said in all fairness that this had been foreseen by certain M.O. theorists<sup>34</sup> but this particular result was somewhat swamped by the unfavourable noise-to-signal ratio in M.O. calculations. The two main difficulties are the deviations from KOOPMANS behaviour discussed below, and the occurrence of unrealistic, and frequently positive, one-electron energies in complex anions. The latter mistake can be remedied by the introduction of a constant attractive MADELUNG potential representing the surrounding cations in solid compounds or the hydration energy (of a perfect dielectric solvent) corresponds to a potential equal to the charge of the anion divided by twice its radius.

Before the measurements of photo-electron spectra of solid transition-group compounds, the major type of experimental evidence to be compared with calculations of orbital energies was visible and ultra-violet spectra, and in particular *electron transfer spectra*<sup>35</sup> where the excited state has the central atom containing an electron more in a *s*-, *d*- or *f*-like shell than in the groundstate, whereas the ligands are collectively oxidized<sup>13</sup> having lost an electron from a delocalized M.O. It is perfectly true<sup>32</sup> that these excitation energies are not exactly the difference between the ionization energies  $I_X$  and  $I_M$  but, to the first approximation,

$$I_X - I_M + J(M, M) - J(M, X) = I_X - A_M - J(M, X), \quad (2)$$

where the parameter of interelectronic repulsion  $J(M, M)$  is approximately 16 eV times  $\langle r^{-1} \rangle$  of the central atom orbital in reciprocal bohr units, whereas  $J(M, X)$  is approximately 27 eV times  $\langle r^{-1} \rangle$  of the most extended orbital, here the M.O. delocalized on the X atoms. The fine-structure of electron transfer spectra of hexahalide complexes  $\text{MX}_6^{+z-6}$  has been thoroughly studied<sup>35-39</sup> and optical electronegativities being defined by identifying the excitation energy (2) with

$$[x_{\text{opt}}(X) - x_{\text{uncorr}}(M)] \quad 3.7 \text{ eV}, \quad (3)$$

where the  $x$  value of the central atom has not been corrected for (minor) effects of spin-pairing energy, etc.

When photo-electron spectra of gaseous halides are measured<sup>40</sup> with 21.2 eV photons, the order of magnitude of the ionization energy of the loosest bound M.O. is 15.4 eV for fluorides, 12.1 eV for chlorides, 11.3 eV for bromides and 10.2 eV for iodides obtained from the expression  $(3.7 x_{\text{opt}} + 1) \text{ eV}$ , slightly lower than  $I$  for the gaseous halogen atoms (17.42, 12.97, 11.81 and 10.45, respectively). Gaseous  $\text{VCl}_4$  has a weak signal at  $I = 9.4 \text{ eV}$  due to the single *3d*-like electron. Among the relatively few *3d* group complexes with positive oxidation number of the central atom which are sufficiently volatile to be studied by the technique of TURNER are the tris (hexafluoroacetylacetonates)<sup>41, 42</sup>.  $M = \text{Al, Sc}$  and  $\text{Ga}$  show a standard photo-electron spectrum between  $I = 10$  and 18 eV which is also found for the other M. In analogy to vanadium (IV) chloride,  $M = \text{Ti}$  shows

- <sup>11</sup> C. K. JØRGENSEN, *Structure & Bonding* 1 (1966) 3.
- <sup>12</sup> C. K. JØRGENSEN, *Helv. Chim. Acta*, Fasc. extraord. ALFRED WERNER, 1967, 131.
- <sup>13</sup> C. K. JØRGENSEN, *Oxidation Numbers and Oxidation States*, Verlag Springer, Berlin 1969.
- <sup>14</sup> J. S. GRIFFITH, *The Theory of Transition-metal Ions*, Cambridge University Press, 1961.
- <sup>15</sup> C. K. JØRGENSEN, *Acta Chem. Scand.* 12 (1958) 903.
- <sup>16</sup> J. H. E. GRIFFITHS, J. OWEN and I. M. WARD, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 219 (1953) 526.
- <sup>17</sup> C. K. JØRGENSEN, *Chimia* 25 (1971) 109.
- <sup>18</sup> C. K. JØRGENSEN, *Inorg. Chim. Acta Rev. (Padova)* 2 (1968) 65.
- <sup>19</sup> C. K. JØRGENSEN, *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, Pergamon Press, Oxford 1962 (2nd printing 1964).
- <sup>20</sup> C. K. JØRGENSEN, R. PAPPALARDO and H. H. SCHMIDTKE, *J. Chem. Physics* 39 (1963) 1422.
- <sup>21</sup> C. E. SCHÄFFER and C. K. JØRGENSEN, *Mol. Phys.* 9 (1965) 401.
- <sup>22</sup> C. K. JØRGENSEN, *J. Physique* 26 (1965) 825.
- <sup>23</sup> D. W. SMITH, *Structure & Bonding* 12 (1972) 49.
- <sup>24</sup> C. E. SCHÄFFER and C. K. JØRGENSEN, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selskab* 34 (1965) No. 13.
- <sup>25</sup> C. E. SCHÄFFER, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 297 (1967) 96.
- <sup>26</sup> C. E. SCHÄFFER, *Pure Appl. Chem.* 24 (1970) 361.
- <sup>27</sup> S. E. HARNUNG and C. E. SCHÄFFER, *Structure & Bonding* 12 (1972) 201 and 257.
- <sup>28</sup> C. E. SCHÄFFER, *Structure & Bonding* 14 (1973) in press.
- <sup>29</sup> C. K. JØRGENSEN, *Modern Aspects of Ligand Field Theory*, North-Holland Publishing, Amsterdam 1971.
- <sup>30</sup> K. RUEDENBERG, *Rev. Mod. Physics* 34 (1962) 326.
- <sup>31</sup> C. J. BALLHAUSEN and H. B. GRAY, *Molecular Orbital Theory*, Benjamin, New York 1964.
- <sup>32</sup> C. K. JØRGENSEN, *Orbitals in Atoms and Molecules*, Academic Press, London 1962.
- <sup>33</sup> C. K. JØRGENSEN, S. M. HORNER, W. E. HATFIELD and S. Y. TYREE, *Int. J. Quantum Chem.* 1 (1967) 191.
- <sup>34</sup> V. VALENTI and J. P. DAHL, *Acta Chem. Scand.* 20 (1966) 2387.
- <sup>35</sup> C. K. JØRGENSEN, *Progr. Inorg. Chem.* 12 (1970) 101.
- <sup>36</sup> C. K. JØRGENSEN and W. PREETZ, *Z. Naturforsch.* 22a (1967) 945.
- <sup>37</sup> B. D. BIRD, P. DAY and E. A. GRANT, *J. Chem. Soc. (A)* 1970, 100.
- <sup>38</sup> C. K. JØRGENSEN, W. PREETZ and H. HOMBORG, *Inorg. Chim. Acta (Padova)* 5 (1971) 223.
- <sup>39</sup> S. P. PIEPHO, J. R. DICKINSON, J. A. SPENCER and P. N. SCHATZ, *Mol. Physics* 24 (1972) 609.
- <sup>40</sup> D. W. TURNER, C. BAKER, A. D. BAKER and C. R. BRUNDLE, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Interscience, London 1970.
- <sup>41</sup> S. EVANS, A. HAMNETT and A. F. ORCHARD, *J. Coord. Chem.* 2 (1972) 57.
- <sup>42</sup> S. EVANS, A. HAMNETT, A. F. ORCHARD and D. R. LLOYD, *Disc. Faraday Soc.* 54 (1973).

Table 1. Ionization energies in eV of the 4f shell in solid compounds. Shoulders in parentheses. The quantities  $I^*$ ,  $I$  and  $I'$  are defined in the text. Some measurements have been repeated in order to study the reproducibility. Values marked [Mg] have been determined with a new high-intensity X-ray source including a magnesium anti-cathode

	$I^*$ (M 4f)	$I$ (M 4f)	$I'$ (M 4f)		$I^*$ (M 4f)	$I$ (M 4f)	$I'$ (M 4f)
EuF <sub>3</sub>	12.7	17.5	13.7	ErF <sub>3</sub>	14.2, (11.2)	18.7, (15.7)	15.2, (12.2)
Eu <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	11.5	16.0	14.0	ErF <sub>3</sub>	15.6, (12.3)	20.3, (17)	15.3, (12)
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.4	14.9	12.0	ErF <sub>3</sub>	[Mg] 15.3, (12.0)	20.5, (17.2)	15.3, (12.0)
EuSO <sub>4</sub>	4.5	8.9	6.9	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.8, (9.3)	17.5, (14)	14.4, (11)
GdF <sub>3</sub>	14.5	18.9	15.3	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.6, (8.5)	17.7, (13.6)	14.9, (10.8)
GdF <sub>3</sub>	15.0	19.7	15.6	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.7, (9.2)	16.9, (13.4)	14.3, (10.8)
Gd <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	12.7	17.5	15.2	YbF <sub>3</sub>	15.8, 12.0	20.5, 16.7	18.0, 14.2
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.6	15.6	13.6	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[Mg] 12.5, 8.8	17.9, 14.2	16.4, 12.7
TbO <sub>2</sub> : Tb(IV)	22.4	27.8	24.7	Yb <sub>2</sub> Hf <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	14.0, 10.3	18.7, 15.0	16.2, 12.5
Tb(III)	13, (7)	18, (12)	15, (9)	YbVO <sub>4</sub>	13.3, 9.4	18.2, 14.3	16.1, 12.2
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> : Tb(IV)	21.9	27.0	24.4	LuF <sub>3</sub>	15.0	20.5	15.3
Tb(III)	12.1, 6.0	17.2, 11.1	14.6, 8.5	LuF <sub>3</sub>	14.8	19.7	15.2
Tb(OH) <sub>3</sub>	13.0, 6.4	18.1, 11.5	15.5, 8.9	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.2	16.0	13.9
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.6, 10.4, (8.0)	17.9, 14.7, (12.3)	14.7, 11.5, (9.1)	K <sub>2</sub> HfF <sub>8</sub>	(22.5), 21.0	(27.5), 26.0	(25.2), 23.7
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.0, (8)	16.9, (13)	14.3, (10.4)	Yb <sub>2</sub> Hf <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	(21.4), 19.7	(26.1), 24.4	(23.6), 21.9

an additional signal at  $I = 8.0$  eV,  $M = V$  at 8.7 eV due to the two 3d-like electrons, and  $M = Cr$  at 9.6 eV. As one might also extrapolate from the regular development of the electron transfer spectra<sup>43</sup> of acetylacetonates from Ti(III) to Co(III), the  $I$ -values of the 3d-like electrons occur for  $M = Fe$  and  $Co$  inside the interval of M.O. close to 11 eV. It is not explicitly stated by the authors from Oxford<sup>41, 42</sup> that the two bonding M.O. having the same symmetry type as the higher sub-shell containing each an electron in the high-spin ( $S = 5/2$ ) iron(III) complex, actually has a lower  $I$  than the latter sub-shell. It is clear, however, that this cannot be far from the truth. Anyhow, it is beyond discussion that in most 4f group compounds, the anti-bonding (and all the seven) 4f orbitals have higher  $I$  than the bonding M.O. of the same symmetry type.

This unexpected situation was found independently by workers at the Bell Telephone Laboratory<sup>44</sup> and by us<sup>45, 46</sup>, in both cases using a Varian IEE-15 photoelectron spectrometer bombarding solid samples with 1486.6 eV photons. WERTHEIM *et al.*<sup>44</sup> studied fluorides and did not want to pronounce themselves about the absolute ionization energies relative to vacuo because of the *charging effects* discussed below, but they demonstrated that  $I(Pr\ 4f)$  is below  $I(F\ 2p)$  in PrF<sub>3</sub> whereas  $I(M\ 4f)$  and  $I(F\ 2p)$  coincide in slightly heavier lanthanides. Table 1 gives values measured by us.  $I^*$  is the value recorded by the instrument as the difference between 1482 eV (in the case of 1253.6 eV photons originating in a magnesium anti-cathode, 1249 eV) and the kinetic energy of the photo-electrons at the peak.  $I^*$  is intended to refer to a common FERMI level of the apparatus 4.6 eV though this argument is unsatisfactory for non-conducting samples.  $I$  is the value obtained<sup>45</sup> by using the carbon 1s signal of scotch tape as internal reference 290.0 eV. This means adding to each  $I^*$  value a correction  $C_{st}$  obtained for a given sample as the difference between 290 eV and the lowest  $I^*$  (C 1s) detected. The disadvantage of this treatment is that non-conduct-

ing samples frequently (but not in the case of conjugated constituents such as tetraphenylborates and tetraphenylarsonium and methylene blue salts) acquire a quasi-stationary positive potential between 2 and 5V, the most positive values occurring for certain anhydrous fluorides. It can be argued<sup>47</sup> that this potential can be measured as the difference  $\partial$  between the two carbon 1s signals, and  $I'$  defined as the difference between  $I$  and  $\partial$  should be a better approximation to the ionization energy in neutral solids relative to vacuo. A major argument for the validity of this treatment<sup>47</sup> is that  $I'$  is reproducible with an average difference of only 0.2 eV, whereas  $I$  according to circumstances scatter between a-half and one eV. In all the samples given in Table 1,  $\partial$  and  $I'$  could be determined. When compared with the  $I'$  values of ionic fluorides usually between 12 and 13 eV (slightly lower than gaseous fluorides<sup>40</sup>) it is clear<sup>44</sup> that most of the  $I'$  (M 4f) are larger, in particular for the half-filled shell Gd(III). The same is true for the oxides, where both  $I'$  (M 4f) and  $I'$  (O 2p) are slightly smaller. The difficulty is here that the signals of different shells have relative intensities<sup>48</sup> differing by a factor 1000. Oxygen 2p gives a very weak signal, but the values  $I^* = 10$  eV,  $I = 14$  eV and  $I' \approx 10.4$  eV have been determined for MgO, and comparable values<sup>47</sup> for Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ThO<sub>2</sub>.

For a given number of 4f electrons, the ionization energies increase 9 eV going from M(II) to M(III) or from M(III) to M(IV). This is a major factor in understanding the specific behaviour of the lanthanides<sup>49</sup>. As a function of the number of 4f electrons, the variation agrees with the spin-pairing energy theory<sup>13, 29</sup> of interelectronic repulsion having the parameter  $D = 0.8$  eV (already known from absorption spectra<sup>32</sup>) and  $(E - A) = 0.4$  eV. Actually, the uncorrected optical electronegativities  $\chi_{uncorr}(M)$  evaluated<sup>50</sup> for M(IV) [the final state of ionization of one 4f electron from M(III)] give 13.6 eV for M = Eu, 15.1 eV for Gd, 10.2 eV for Tb, 12.1 eV for Dy, 13.2 eV for Ho, Er and Tm, 14.3 eV for Yb and 16.2 eV for M = Lu in excellent agreement with the  $I'$  values of

Table 1 when the expression  $(1 + 3.7 x_{\text{uncorr}})$  eV mentioned above for halide ligands is assumed. The multiple signals for eight to thirteen  $4f$  electrons can be explained with the treatment of the probability of forming different states of  $4f^{q-1}$  as later discussed with COX. By the same token,  $x_{\text{uncorr}} = 1.9$  for Eu (III) suggests  $I' = 8.0$  eV for europium (II) compounds in reasonable agreement with  $I' = 6.9$  eV found for  $\text{EuSO}_4$ . It may be mentioned that the chemical ionization energy  $I_{\text{chem}}$  derived<sup>13, 51</sup> from the sum of 4.5 eV and the standard oxidation potential of the aqua ions is 4.1 eV for Eu (II). The discrepancy from the value observed for  $\text{EuSO}_4$  may, in part, be due to high stability of the latter crystal, but a more important effect is that the very rapid photo-ionization, like visible spectra, obeys the FRANCK-CONDON principle of not changing the internuclear distances. The photo-electron spectra of gaseous molecules<sup>40</sup> show co-excitation of complicated vibrational structure for this reason. Since the resolution of X-ray induced photo-electron spectra is not much better than 1 eV, the result is mainly a broadening (e.g. of the  $1s$  signals of lithium and certain nitrogen and oxygen compounds<sup>47</sup>). Quite generally, anions tend toward larger half-widths possibly because of the more important change of equilibrium ionic radius by ionization<sup>52</sup>. On the other hand, standard oxidation potentials refer to an adiabatic process allowing great changes of the internuclear distances. Actually, it is known from kinetic isotope experiments that the electron exchange between Eu (II) and Eu (III) aqua ions is rather slow.

It is also possible to determine  $I^*$  ( $M 4f$ ) relative to the FERMI level of metallic lanthanides<sup>53</sup>. Thus,  $I^* = 7.8$  eV for gadolinium corresponding to an absolute  $I = 11.0$  eV may be compared with the  $I'$  values in Table 1. In the case of metallic europium and ytterbium<sup>53</sup>,  $I^*$  is much smaller and close to 2 eV, and hence,  $I$  is between 4 and 5 eV only. It is rather fascinating that the conduction electrons do not invade the  $4f$  orbitals having a positive  $I^*$ , but it is again a question of the low electron affinity of the  $4f$  shell having a small average radius. It is possible to compare photo-electron spectra with X-ray emission and absorption spectra of the lanthanides and their compounds<sup>54</sup>.

The main paradox derived from these new results is that the ionized system  $M(\text{IV})$  lacking a  $4f$  electron present in the groundstate of  $M(\text{III})$  is almost degenerate in energy with the fluoride or oxide ligands lacking a  $2p$  electron. In all models related to the ideas of HÜCKEL, this is the essential condition for strong covalent bonding. But it is perfectly known from the weak nephelauxetic effect in lanthanide compounds<sup>13, 29, 32</sup> that both the symmetry-restricted and central-field covalency is unusually weak. It is not trivial to note that the transferable parameters of the angular overlap model for  $4f$  compounds<sup>20, 55</sup> have the sign expected for  $\sigma$ -anti-bonding effects (and not bonding corresponding to the back-bonding to empty ligand orbitals in carbon monoxide

complexes). Further on, the  $\sigma$ -anti-bonding effects described in the angular overlap model change in a very smooth way<sup>20</sup> from Ce (III) to Yb (III) and do not show the discontinuities one would expect from a crossing of  $I_M$  and  $I_X$  at one or three positions in this series.

The way out of this conceptual labyrinth is to realize that the total wave-function  $\Psi$  has its energy minimized in a variational treatment, but not necessarily the one-electron functions. The behaviour of the individual orbitals is symphonically coupled through the two-electron operator of interelectronic repulsion. In this sense, it is perfectly conceivable that the orbital energy differences in a given  $l$ -shell used for parametrization in "ligand field" theory are purely accounting quantities and carry no clear relation with ionization energies. Even without introducing correlation effects, the  $J$ -integrals of interelectronic repulsion destroy the additivity of one-electron energies in electron configurations<sup>13</sup> (thus, the baricenter of  $2s 2p$  has a lower energy than the mean value of  $2s^2$  and the baricenter of  $2p^2$ ) and the fact that most neutral transition-group atoms have a lowest electron configuration containing one or two  $s$  electrons which are removed at first by ionization can be explained by the simple model<sup>56</sup> of the phenomenological baricenter polynomial. The situation is rather similar to the pool of conduction electrons in metallic lanthanides co-existing with a definite number of  $4f$  electrons determining<sup>13</sup> the conditional oxidation state, such as Eu [II] and Gd [III].

It might be argued that the diagonal elements of a one-electron model are not intended to indicate ionization energies  $I$  but rather the average value  $(I + A)/2$  with the electron affinity  $A$  used by MULLIKEN in his definition of the electronegativity<sup>32</sup>. If the  $J$ -integrals expressing the main part of  $(I - A)$  according to eq.(2) are almost identical in carbon and nitrogen, this would still be compatible with a HÜCKEL description. Then, the covalent bonding in lanthanide compounds is not expected to be pronounced, because  $(I - \frac{1}{2}J) = (A + \frac{1}{2}J)$  of X is considerably larger than of M.

<sup>43</sup> C. K. JØRGENSEN, *Acta Chem. Scand.* 16 (1962) 2406.

<sup>44</sup> G. K. WERTHEIM, A. ROSENWALD, R. L. COHEN and H. J. GUGGENHEIM, *Physic. Rev. Letters* 27 (1971) 505.

<sup>45</sup> C. K. JØRGENSEN, *Chimia* 25 (1971) 213 and 26 (1972) 252.

<sup>46</sup> C. K. JØRGENSEN, *Theoret. Chim. Acta* 24 (1972) 241.

<sup>47</sup> C. K. JØRGENSEN and H. BERTHOU, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selskab* 38 (1972) No. 15.

<sup>48</sup> C. K. JØRGENSEN and H. BERTHOU, *Disc. Faraday Soc.* 54 (1973) 269.

<sup>49</sup> C. K. JØRGENSEN, *Structure & Bonding* 13 (1973) 199.

<sup>50</sup> L. J. NUGENT, R. D. BAYBARZ, J. L. BURNETT and J. L. RYAN, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 33 (1971) 2503.

<sup>51</sup> C. K. JØRGENSEN, *Chimia* 23 (1969) 292.

<sup>52</sup> P. H. CITRIN and T. D. THOMAS, *J. Chem. Physics* 57 (1972) 4446.

<sup>53</sup> P. O. HEDÉN, H. LÖFGREN and S. B. M. HAGSTRÖM, *Physic. Rev. Letters* 26 (1971) 432.

<sup>54</sup> C. BONNELLE, R. C. KARNATAK and C. K. JØRGENSEN, *Chem. Physic. Letters* 14 (1972) 145.

<sup>55</sup> G. BURNS, *Physic. Letters* 25A (1967) 15.

<sup>56</sup> C. K. JØRGENSEN, *Angew. Chem.* 85 (1973) 1 [*Intern. Ed.* 12 (1973) 12].

However, it seems more probable that one has to perform an iteration when estimating the extent of covalent bonding between atoms having highly different  $J$ -integrals. The idea of an iteration is not foreign to the WOLFSBERG-HELMHOLZ model either<sup>31</sup>. Thus, when describing the vanadyl ion  $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_4^{+2}$  an interpolation of energies and overlap integrals until a consistent distribution of fractional atomic charges is performed. This interpolation is not too dangerous<sup>33</sup> except for the oxide ion not possessing a HARTREE-FOCK function. Only in the presence of a strong MADELUNG potential, the species  $\text{O}^{-2}$  does not lose an electron spontaneously. When the covalent bonding is pronounced, the diagonal elements involve the same parameter [whether it being  $(I + A)/2$  or  $I$ ] of  $M$  and of  $X$ , whereas in our case of almost ionic lanthanide compounds, the weak covalent bonding is determined by a comparison between  $A_M$  and  $I_X$ . This has a certain connection with the suggestion<sup>82</sup> that the electronegativities of the  $M$  and  $X$  atoms are equilibrated in the former, strongly covalent case, whereas it is impossible that they are equilibrated in the latter case frequent in transition-group chemistry.

Even considering  $4f^8$  dysprosium (IV) in  $\text{Cs}_3\text{DyF}_7$ , a partly filled shell in any chemical compound has a higher ionization energy than terbium (IV).  $I'$  close to 24 eV in Table 1 actually indicates that terbium (V) cannot exist. When neglecting the comparatively minor effects of changing the internuclear distances, the electron affinity of Tb (V) would be 24 eV, and this oxidation state would be able to oxidize helium and the other noble gases, or for that matter, potassium salts to K (II) because it is known from photo-electron spectra<sup>47, 57</sup> that  $I'$  (K 3p) usually is between 21 and 23 eV. On the other hand, the electron affinity of terbium (IV) is approximately the ionization energy of Tb (III) of which  $I'$  is close to 9 eV in Table 1. Hence, terbium (IV) compounds are expected to be rather covalent, and as confirmed by the chemical behaviour, incompatible with reducing ligands.

KOOPMANS pointed out in 1933 that the one-electron energies for a HARTREE-FOCK function have the property that they would represent the ionization energies of the system (with opposite sign) if the orbitals of the other electrons did not contract under the influence of the modified central field. In M. O. calculations, the observed deviations from KOOPMANS behaviour can be described, by a rule of thumb, as 8 percent lower  $I$  than the calculated values (in the valence region for  $I$  below 50 eV). The inner shells with  $I$  below 1400 eV of interest to our

brand of photo-electron spectrometry have deviations amounting to approximately the square-root of  $I$  by some odd accident. In a sense, the difficulties for "ligand field" theory discussed here are also due to deviations from KOOPMANS behaviour. In such a compound where  $I'$  of the ligand orbitals and  $I'$  (M 4f) in Table 1 coincide exactly, the ionized system is highly covalent corresponding to a large reorganization of the M. O. The chemical shifts of ionization energies of inner shells<sup>47, 57</sup> also show an inter-atomic MANNE effect<sup>58</sup> that the adaptation of the electronic density of the neighbour atoms contributes to a significant decrease of  $I$ .

Rather than presenting three consecutive cataclysms overrunning "ligand field" theory it is also possible to paint a picture of a much more continuous evolution<sup>59</sup> based on the symmetry and group-theoretical arguments entering the problem. However, the recent observations of "vertical" ionization energies of penultimate M. O. and inner shells clearly open the rather terrifying question whether quantum mechanics has the unique utility to chemists of supplying phenomenological models. The only species better known from approximate solutions to the SCHRÖDINGER equation are of the type  $\text{H}_3^+$ ,  $\text{H}_4^+$ ,  $\text{HeH}^+$ ,  $\text{HeLiH}$ ,  $\text{CH}_4^+$ ,  $\text{CH}_5^+$  and  $\text{ArF}^+$ . Exactly as the two-electron operator quantities are strongly modified by the WATSON effect<sup>32</sup>, the parameters of "ligand field" theory should rather be called *sub-shell energy differences* and not brought in direct connection with genuine ionization energies (which were unknown previously) and their differences. It has been too common in "ligand field" theory to filter off the mosquito and swallowing the camel.

*Acknowledgments.* The grant for purchase of the photo-electron spectrometer and its additional high-intensity magnesium X-ray source was provided by the Swiss National Science Foundation. I am grateful to my collaborators Dr. HERVÉ BERTHOU and Dr. LUCETTE BALSENC for their careful work and to Professor GEORG BRAUER, Freiburg im Breisgau, for a sample of  $\text{TbO}_2$  and to Professor CORNELIUS KELLER, Karlsruhe, for  $\text{LuF}_3$ .

<sup>57</sup> C. K. JØRGENSEN, H. BERTHOU and L. BALSENC, *J. Fluorine Chem.* 1 (1972) 327.

<sup>58</sup> C. K. JØRGENSEN, *Adv. Quantum Chem.* 8 (1973) in press.

<sup>59</sup> C. E. SCHÄFFER, *Wave Mechanics—the first Fifty Years* (editors: S. S. CHISSICK, W. C. PRICE and T. RAVENSDALE) chapter 12, p. 174, Butterworths, London 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)

## Intramolekulare Acylgruppenwanderung O-acylierter 1,3-Diketone

## I. Mitteilung\*

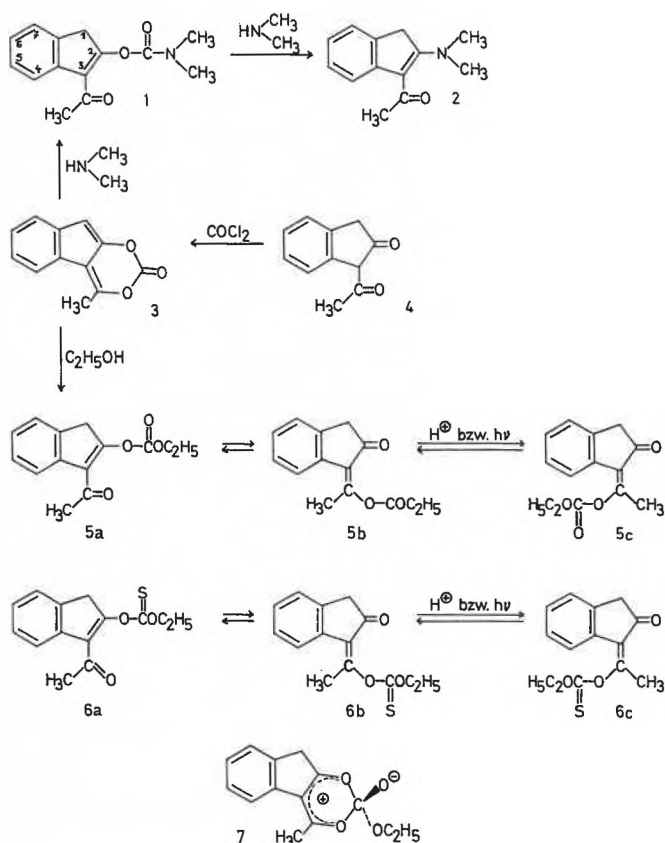
## Summary

At room temperature both *Z*-isomers of *O*-acylated 1-acetylindan-2-ones are rapidly converted into each other by a thermal intramolecular 1,5-acyl shift. The corresponding *E*-isomer is thermally stable, a possible *O*-acyl migration is preceded by an isomerisation of the C=C double bond, catalysed by protons or ultraviolet light.

Setzt man 1-Acetyl-2-indanon (4) mit Phosgen um, so entsteht das Dioxinon 3, dessen Lactonring leicht von Nucleophilen geöffnet wird. Mit 1 Mol Dimethylamin erhält man aus 3 den Carbaminsäureester 1, der mit überschüssigem Amin in das bekannte 2-Dimethylamino-3-acetylindan (2)<sup>1</sup> übergeht. Eine analoge Ringöffnung mit Äthanol liefert den Kohlensäureester 5a, dessen Struktur sich aus einem spektroskopischen Vergleich mit 1 ableiten läßt<sup>2</sup> (vgl. Tabelle). Interessanterweise trifft die Formel 5a nur für den kristallinen Kohlensäureester zu oder für dessen Lösungen unterhalb  $-50^{\circ}$ . Oberhalb  $-40^{\circ}$  treten im NMR-Spektrum bereits zusätzliche Signale eines weiteren Isomeren auf, dem wir die Struktur 5b zuordnen (vgl. Tabelle). Oberhalb  $0^{\circ}$  bedarf es zur Einstellung des Gleichgewichts nur weniger Minuten, so daß man in einem Spektrum bei Raumtemperatur unmittelbar das Gleichgewichtsgemisch (z. B.  $\approx 74\%$  5a und  $\approx 26\%$  5b in  $\text{CDCl}_3$ ) registriert. Beide Isomere gehen offenbar durch eine intramolekulare Acylgruppenwanderung ineinander über, denn kinetische Messungen bei  $-20^{\circ}$  sprechen für eine Reaktion 1. Ordnung. 5b haben wir bislang nicht isolieren können, da sich aus Lösungen immer nur das schwerer lösliche Isomer 5a kristallin abscheidet.

Mit UV-Licht oder unter Säurekatalyse, z. B. in HCl-haltigem Chloroform, läßt sich das Gleichgewichts-

## Formelschema 1



gemisch 5a  $\rightleftharpoons$  5b weitgehend zugunsten eines dritten Isomeren 5c verschieben. Man kann 5c nach Neutralisation der Säure durch Umkristallisieren rein abtrennen; es ist in säurefreien Lösungsmitteln tagelang un-

Tabelle 1. Charakteristische IR-Daten ( $\text{cm}^{-1}$ , in KBr, 5b und 6b in  $\text{CHCl}_3$ ) und NMR-Daten (ppm, in  $\text{CDCl}_3$  gegen TMS)

	$\nu_{\text{C=O}}$ Ester	$\text{CH}_3\text{-CO}$	5-Ring	H-1 [Singulett]	$\text{CH}_3\text{-CO}$ [Singulett]	H-4 [Multipllett]
1a	1742	1650	—	3,87	2,52	7,1 – 7,4
5a	1773	1669	—	3,88	2,54	8,15 – 8,30
5b	1773	—	1727	3,42	2,37	$\approx 7,5$
5c	1750	—	1723	3,53	2,60	7,6 – 7,85
6a	—	1670	—	3,83	2,48	8,0 – 8,2
6b	—	—	1730	3,47	2,40	7,4 – 7,5
6c	—	—	1718	3,53	2,74	7,6 – 7,9

\* Vorgetragen vor der Chemischen Gesellschaft in Bonn am 30. Mai 1972.

<sup>1</sup> K. HARTKE und W. UHDE, *Chem. Ber.* 103 (1970) 2687.

<sup>2</sup> W. UHDE, Dissertation Marburg, 1969.

verändert haltbar, da die *E*-Konfiguration der semi-zyklischen Doppelbindung eine intramolekulare Acylgruppenwanderung verhindert. Bestrahlt man derartige Lösungen jedoch mit UV-Licht oder setzt Protonensäuren zu, so beobachtet man erneut alle drei Isomere.

Eine vergleichbare Acylgruppenwanderung beobachteten wir auch für den strukturanalogen Thionkohlen-säureester **6**. Dieser entsteht kristallin als **6a** durch Ringöffnung mit Äthanol aus dem zu **3** strukturanalogen Thiodioxinon, das seinerseits durch Umsetzung von 1-Acetyl-2-indanon (**4**) mit Phenoxythionkohlen-säureester leicht zugänglich ist. In  $\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur besteht das Primärgleichgewicht zu  $\approx 65\%$  aus **6a** und zu  $\approx 35\%$  aus **6b**. Für eine Isomerisierung der semi-zyklischen Doppelbindung von **6b** reichen hier bereits die Säurespuren des handelsüblichen  $\text{CDCl}_3$  aus. Das dabei gebildete *E*-Isomer **6c** läßt sich aus dem Reaktionsgemisch rein isolieren. Ähnlich wie **5c** hält es sich in säurefreien Lösungsmitteln unter Lichtausschluß tagelang unverändert ohne Isomerisierung.

Zahlreiche weitere O-acylierte Derivate des 1-Acetyl-2-indanon (**4**) oder anderer 1-Acyl-2-indanone konnten wir außerdem auf dem Weg der üblichen Acylierungsmethoden von 1,3-Diketonen mit Carbonsäurechloriden oder Chlorkohlensäureestern herstellen. Sie alle bestätigen die bei **5** und **6** geschilderten Beobachtungen und deuten daraufhin, daß bei O-acylierten 1,3-Diketonen in der *Z*-Konfiguration eine schnelle thermische, intramolekulare 1,5-Acylgruppenwanderung erfolgen kann. Hierbei dürfte die wandernde Acylgruppe im Übergangszustand an beide Sauerstoffatome des 1,3-Diketons gebunden sein unter Ausbildung einer *ortho*-esterähnlichen Struktur **7**. Stehen beide Sauerstoffatome *trans* zueinander, wie in den *E*-Isomeren **5c** und **6c**, so liegen die entsprechenden O-Acylderivate auch in Lösung einheitlich vor. Eine Acylgruppenwanderung wird dann erst nach

erfolgter Isomerisierung der Doppelbindung zum *Z*-Isomer, z. B. unter Protonenkatalyse oder UV-Bestrahlung, beobachtet.

Auf die Möglichkeit einer Acylgruppenwanderung bei O-acylierten 1,3-Diketonen ist in der Literatur im Zusammenhang mit der Acylierung von Enaminen gelegentlich hingewiesen worden<sup>3-5</sup>. Ein erstes experimentell untersuchtes Beispiel hierzu wurde kürzlich unabhängig von unseren Arbeiten<sup>2</sup> von SUAMA und Mitarbeitern<sup>6</sup> publiziert. Vergleichbare Beispiele einer Acylgruppenwanderung, jedoch in der aromatischen Reihe, sind letztlich bei O-acylierten Naphtharizinen beobachtet worden<sup>7-8</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir vielmals für die Unterstützung dieser Arbeit.

KLAUS HARTKE, DIETER KRAMPITZ  
und WOLFGANG UHDE

Institut für Pharmazeutische Chemie und  
Lebensmittelchemie der Universität Marburg/Lahn  
D-355 Marburg/Lahn

<sup>3</sup> S. HÜNIG, E. BENZING und E. LÜCKE, *Chem. Ber.* 90 (1957) 2833; S. HÜNIG und E. LÜCKE, *Chem. Ber.* 92 (1959) 652; S. HÜNIG und W. LENDLE, *Chem. Ber.* 93 (1960) 909.

<sup>4</sup> R. HELMERS, *Acta Chem. Scand.* 19 (1965) 2139.

<sup>5</sup> R. JACQUIER und G. MAURY, *Bull. Soc. Chim. France* 1967, 320.

<sup>6</sup> M. SUAMA, Y. NAKAO und K. ICHIKAWA, *Bull. Chem. Soc. Japan* 44 (1971) 2811. Eine Nacharbeitung zeigte jedoch, daß SUAMA und Mitarbeiter ihre Ergebnisse falsch interpretierten: K. HARTKE, R. MATUSCH und D. KRAMPITZ, unveröffentlicht.

<sup>7</sup> H. BROCKMANN und A. ZEECK, *Chem. Ber.* 101 (1968) 4221; H. BROCKMANN, H. GREVE und A. ZEECK, *Tetrahedron Letters* [London] 1971, 1929.

<sup>8</sup> S. ALVARADO, F. FARIÑA und J. L. MARTIN, *Tetrahedron Letters* [London] 1970, 3377; F. FARIÑA und J. C. VEGA, *Tetrahedron Letters* [London] 1972, 1655.

<sup>9</sup> I. C. CALDER, D. W. CAMERON und M. D. SIDELL, *Chem. Commun.* 1971, 360.

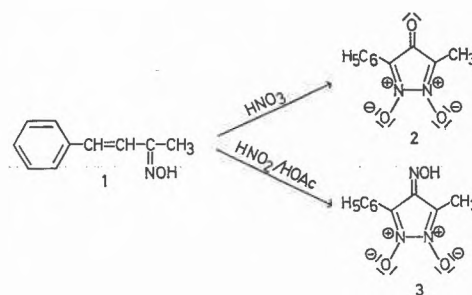
## Zur Struktur der Oxydationsprodukte aromatischer Aldoxime\*

### Summary

By oxidizing aromatic aldoximes one may get products the structures of which are problematical. Using PMR-spectroscopy in testing the oxidized *p*-methyl- and *p*-isopropyl-benzaldoximes we could find their structures to be not symmetrical.

Bei der Untersuchung der gelbrot gefärbten, kristallinen Reaktionsprodukte von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten aromatischen Ketoximen, beispielsweise **1**, mit verd. Salpetersäure/Natriumnitrit bzw. Natriumnitrit/Eisessig konnte die zyklische  $\text{N,N}'$ -Dioxid-Struktur **2** sowie **3** auf synthetischem Wege und durch spektroskopische Daten gesichert werden<sup>1,2</sup>.

\* Eingegangen am 8. Januar 1973.



<sup>1</sup> B. UNTERHALT, *Arch. Pharm.* 300 (1967) 822; *Tetrahedron Letters* 1968, 1841, s. a. Habilitationsschrift, Universität Marburg, 1968.

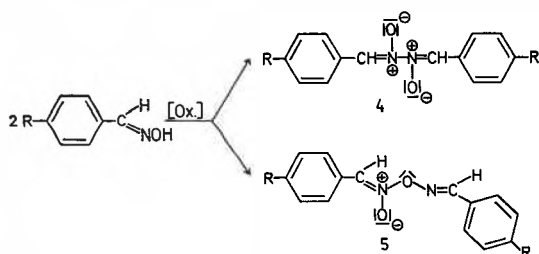
<sup>2</sup> J. P. FREEMAN und D. L. SURBEY, *Tetrahedron Letters* 1967, 4917; J. P. FREEMAN, J. J. GANNON und D. L. SURBEY, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 187.

Tabelle 1. Übersicht über die aus Aldoximen gewonnenen Verbindungen 5\*

R	Schmelzpunkt °C	Ausbeute % der Theorie	Summenformel	MGW	Analysen			
					C	H	N	
a	H <sup>3</sup>	99-100	43	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	240,3	Ber.: 69,99 Gef.: 69,68	5,03 5,07	11,66 11,45
b	-OCH <sub>3</sub> <sup>4,8</sup>	110-111	47	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	300,3	Ber.: 63,99 Gef.: 63,79	5,37 5,50	9,33 9,18
c	-CH <sub>3</sub>	104-105	48	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	268,3	Ber.: 71,62 Gef.: 72,00	6,01 6,19	10,44 10,40
d	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	89-90	38	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	324,4	Ber.: 74,04 Gef.: 73,64	7,46 7,85	8,64 8,44
e	-F	125-126	40	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> F <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	276,2	Ber.: 60,87 Gef.: 60,45	3,65 3,64	10,14 10,24
f	-Br	120-121	30	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	398,1	Ber.: 42,24 Gef.: 42,50	2,53 2,51	7,04 7,06

\* Eine Darstellung gemischter Verbindungen, z.B. R = CH<sub>3</sub> + OCH<sub>3</sub>, gelang bisher nicht!

Ungelöst blieb dagegen bisher die Frage, ob den Umsetzungsprodukten aromatischer Aldoxime mit Amylnitrit, nitrosen Gasen und anderen Oxydantien<sup>3</sup> die analoge, jedoch offene Azin-bis-oxid-Struktur 4 oder die Oximanhydrid-N-oxid-Struktur 5 zuzuordnen ist.



Mehrere Autoren haben bereits dieses Problem bearbeitet und Reaktionen beschrieben, die entweder für 4 oder 5 sprechen<sup>3-6</sup>. Nach langwierigen Untersuchungen über den Zerfall des Grundkörpers 4a bzw. 5a (R = H), den wir wie auch alle anderen Verbindungen (s. Tabelle) durch Oxydation der zugehörigen Aldoxime mit Bleitetraacetat gewannen<sup>3</sup> und der beim Stehenlassen an der Luft u. a. Benzonitril liefert<sup>7</sup>, versuchten wir, <sup>1</sup>H-NMR-Spektren aufzunehmen, was wegen der schlechten Löslichkeit von a und auch b zunächst mißlang bzw. keine eindeutigen Aussagen gestattete. Erst die Einführung einer *p*-Methyl- sowie einer *p*-Isopropyl-Gruppe in den Kern (c und d) ergab kristalline Produkte, die gut zu reinigen waren und sich hinreichend in Deuteriochloroform lösten.

Das Spektrum von c zeigte für die Methylwasserstoffe 2 Singulets bei  $\delta = 2,37$  und 2,43 ppm, das von d 2 Dubletts mit den Schwerpunkten bei  $\delta = 1,25$  und 1,30 ppm ( $J = 7$  HZ) für die Isopropylgruppen (Abb. 1). Die Nichtäquivalenz der Methylgruppen in c bzw. der Isopropylgruppen in d, die in Hexachlorbutadien auch bei höherer Temperatur (bis etwa 160° gemessen) zu beobachten ist, schließt die Anwesenheit der symmetrischen Strukturen 4c bzw. 4d aus. Darüber hinaus ent-

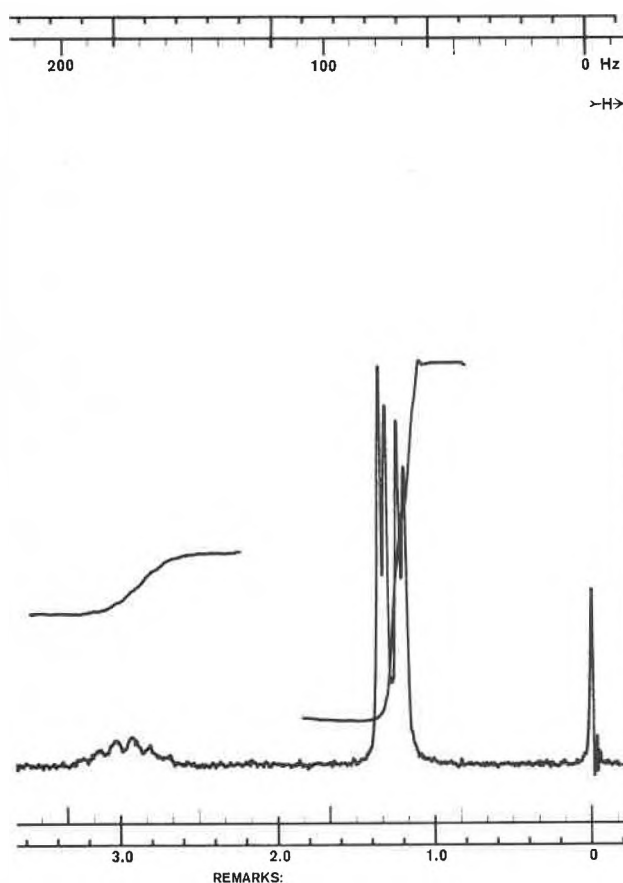


Abb. 1. Ausschnitt des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von 5d in CDCl<sub>3</sub> (der Aromatenbereich ist unübersichtlich)

<sup>3</sup> H. KROPF und R. LAMBECK, *Liebigs Ann. Chem.* 700 (1966) 18.

<sup>4</sup> L. HORNER, L. HOCKENBERGER und W. KIRMSE, *Chem. Ber.* 94 (1961) 290.

<sup>5</sup> G. JUST und K. DAHL, *Tetrahedron* 24 (1968) 5251.

<sup>6</sup> R. N. BUTLER, *Chem. & Ind.* 1972, 523.

<sup>7</sup> Teil der Diss. U. PINDUR, Universität Marburg, voraussichtlich 1974.

<sup>8</sup> H. FRANZEN und F. ZIMMERMANN, *J. prakt. Chem.* [2] 73 (1906) 256.

sprechen jeweils die bei höherem Feld liegenden Peaks den Signalen der in die Reaktion eingesetzten Aldoxime, wodurch zusätzlich Struktur 5 erhärtet wird.

### Experimenteller Teil

Die Aufnahme der Protonenresonanzspektren erfolgte mit den NMR-Spektrometern Varian A 60 A und T 60 (TMS als interner Standard,  $\delta = 0$  ppm). Die Schmp. wurden durch Aufstreuen auf den Schmelzblock nach DAB 7 bzw. mit dem Linströmgerät bestimmt und sind nicht korrigiert. Als Aldoxime kamen die bei der Synthese in alkalischer Lösung anfallenden, praktisch reinen (E)-Formen zum Einsatz<sup>9,10</sup>, ihre Oxydation wurde mit frisch hergestelltem Bleitetraacetat in Anlehnung an die Vorschrift von H. KROPP und R. LAMBECK<sup>3</sup> durchgeführt.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

B. UNTERHALT und U. PINDUR

Fachbereich Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/Lahn, Marbacher Weg 6

<sup>9</sup> A. I. VOGEL, *A Text-Book of Practical Organic Chemistry*, 3rd Edition, Longmans, London 1962.

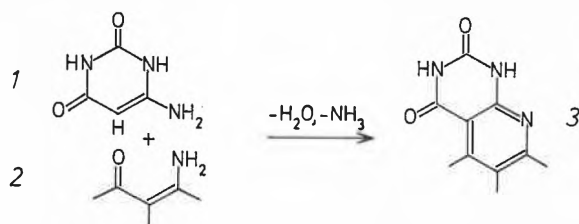
<sup>10</sup> Das Vorliegen der (E)-Formen wurde durch Dünnschichtchromatographie – s. G. B. MARINI-BETTOLO, *Thin Layer Chromatography*, Elsevier, Amsterdam/London/New York 1964, S. 161 – sowie durch die Lage des ehemaligen Aldehydwasserstoffs im Protonenresonanzspektrum gesichert: I. PEJKOVIĆ-TADIĆ, M. HRANISAVLJEVIĆ-JAKOVLJEVIĆ, S. NEŠIĆ, C. PASCUAL und W. SIMON, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 1157.

## 4',5'-(16,17-epi-Androsteno-)pyrido[2',3'-d]pyrimidine\*

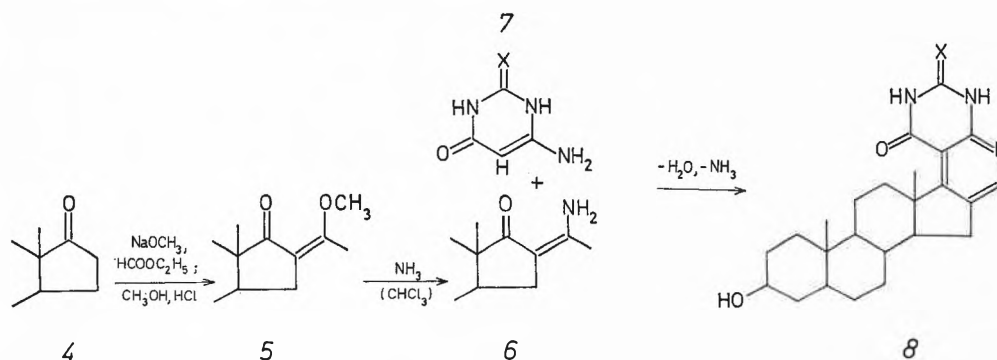
### Summary

The preparation of 4',5'-(16,17-epi-androsteno-) pyrido[2',3'-d] pyrimidines is described. 16-Aminomethylene-epi-androsterone and 4-aminouracils are the starting materials for the one-step synthesis of these steroid heterocycles. The products are characterized by spectroscopic methods, particularly by <sup>13</sup>C NMR.

Während Pyrazolo- und Pyrimidosteroide nach zahlreichen Methoden zugänglich sind<sup>1-5</sup>, wurde bisher nur ein mehrstufiger Syntheseweg zu Pyridosteroiden beschrieben<sup>6</sup>. Einfachere Pyrido[2',3'-d] pyrimidine (3) wurden dagegen schon aus  $\beta$ -Aminovinylcarbonylverbindungen (2) und 4-Aminouracil (1) dargestellt<sup>7-9</sup>.



Diesem Ringschlußprinzip folgend gelang uns eine einstufige Synthese von 4',5'-(16,17-epi-Androsteno-)pyrido[2',3'-d]pyrimidinen (8, X = O, S, NH) aus 4-Aminouracilen (7, X = O, S, NH) und 16-Aminomethylen-epi-androsteron (6), das aus dem Steroidketon (4) durch Ammonolyse der 16-Methoxymethylenverbindung (5)<sup>10-11</sup> bequem dargestellt werden kann.



Die bisher unbekanntenen Steroidheterozyklen (8) entstehen in guten Ausbeuten. Das Verfahren läßt sich auch auf andere Steroidketone übertragen<sup>12</sup>. Die dargestellten Verbindungen (8, X = O, S, NH) wurden mit Hilfe ihrer Elementaranalysen, IR-, UV-, Massen-, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren charakterisiert (Tabelle 1). Da

\* Eingegangen am 23. Februar 1973.

<sup>1</sup> J. H. ACKERMANN, G. O. POTTS, A. L. BEYLER und R. O. CLINTON, *J. Med. Chem.* 7 (2) (1964) 238.

<sup>2</sup> H. J. RINGOLD und O. MANCERA, US Pat. 3071577 (Cl. 260-239.5) 1963; *Chem. Abstr.* 61 (1964) 4430 g.

<sup>3</sup> P. DE RUGGIERI, C. GANDOLFI und U. GUZZI, *Gazz. Chim. Ital.* 96 (1-2) (1966) 152.

<sup>4</sup> A. A. AKHEM, A. V. SKOROVA und A. V. KAMERNITSKII, *Izv. Akad. Nauk SSSR (Ser. Khim.)* 8 (1967) 1800; *Chem. Abstr.* 68 (1968) 49867 f.

<sup>5</sup> R. O. CLINTON, US Pat. 3398140 (Cl. 260-239.5) 1968; *Chem. Abstr.* 70 (1969) 4412 d.

<sup>6</sup> M. SHIMIZU, G. OTA, K. UENO und T. TAKEGOSHI, *Chem. Pharm. Bull. (Tokio)* 12 (1964) 77; T. C. MILLER, US Pat. 3409609 (Cl. 260-239.5) 1968; *Chem. Abstr.* 70 (1969) 47710 s.

<sup>7</sup> R. K. ROBINS und G. H. HITCHINGS, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 3449.

<sup>8</sup> R. BERNETTI, F. MANCINI und C. C. PRICE, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 2863.

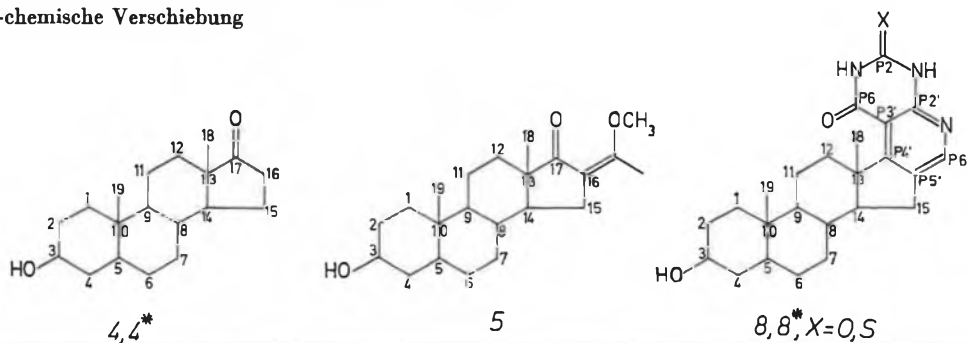
<sup>9</sup> J. WRILEK und H. JUNEK, *Mh. Chem.* 101 (1970) 1130; E. STARK, Diplomarbeit, Tübingen 1972.

<sup>10</sup> J. FAJKOS und S. SORM, *Chem. Listy* 47 (1953) 1836.

<sup>11</sup> L. H. KNOX, US Pat. 3088954 (Cl. 260-397.4) 1963; *Chem. Abstr.* 59 (1963) 11613 g.

Tabelle 1

Reaktanten	Produkt	Ausbeute %	M <sup>+</sup> Peak in Massenspektrum	Schmelzpunkt °C	char. IR-Absorptionen (KBr-Preßling)	UV-Maxima (in Äthanol)		Heterozyklus Proton (P6') δ (ppm)
						λ <sub>max</sub>	ε <sub>max</sub> (·10 <sup>4</sup> )	
16-Aminomethylen-epi-androsteron; 4-Amino-6-hydroxy-2-mercaptopyrimidin	4',5'-(16,17-epi-androsteno)-pyrido[2',3'-d]1,2,3,6-tetrahydro-pyrimidin-2-thion-6-on 8 (X = S)	55	425 (92%)	358-363 (Z.) (Trifluoracetat Z. ab 86)	3400 (NH) 3220 1680 (CO) 805 (Heterocyclus, out of plane Schwingung)	294 328	1,9 1,14	7,36 (DMSO-D <sup>6</sup> )
16-Aminomethylen-epi-androsteron; 4-Amino-2,6-dihydroxy-pyrimidin	4',5'-(16,17-epi-androsteno)-pyrido[2',3'-d]1,2,3,6-tetrahydro-pyrimidin-2,6-dion 8 (X = O)	58	409 (95%)	360-368 (Z.) (Trifluoracetat Z. ab 86)	3400 (NH) 3180 1700 (CO) 805 (Heterocyclus, out of plane Schwingung)	253 316	0,57 0,835	8,00 (DMSO-D <sup>6</sup> )
16-Aminomethylen-epi-androsteron; 2,4-Diamino-6-hydroxy-pyrimidin	4',5'-(16,17-epi-androsteno)-pyrido[2',3'-d]1,2,3,6-tetrahydro-pyrimidin-6-on-2-imin 8 (X = NH)	52	408 (14%)	338-340 (Z.) (Trifluoracetat Z. ab 78)	3400 (NH) 3180 1670 (CO) 815 (Heterocyclus, out of plane Schwingung)	273 323	0,608 0,305	8,51 (CF <sub>3</sub> COOH/D <sub>2</sub> O)

Tabelle 2. <sup>13</sup>C-chemische Verschiebung

C-Atom	4 - δ (ppm)	4* - δ (ppm)	5 - δ (ppm)	8 (X = S)* - δ (ppm)	8 (X = O)* - δ (ppm)
1	37,65	36,35	39,05	36,15	36,05
2	36,7	33,25	38,0	33,0	32,9
3	70,55	77,0	71,85	78,2	78,2
4	30,95	26,75	32,35	26,65	26,55
5	44,55	44,45	45,95	44,45	44,35
6	28,05	28,05	32,05	27,95	27,85
7	31,3	31,4	32,6	31,2	30,95
8	34,65	34,85	35,6	34,1	34,0
9	54,15	54,05	55,7	54,05	53,95
10	35,5	35,5	36,8	35,5	35,4
11	20,2	20,4	21,6	20,6	20,05
12	30,55	30,65	32,35	32,6	32,35
13	47,45	47,8	49,65	46,85	46,85
14	51,15	51,25	50,7	55,15	55,15
15	21,45	21,7	25,9	29,65	29,45
16 (P5')	37,65	35,8	116,4	109,95	108,45
17 (P4')	217,95	217,6	211,9	180,05	178,9
18	13,5	13,7	15,65	17,15	16,95
19	12,0	12,1	13,4	12,0	11,85
-OCH <sub>3</sub>			62,6		
=C-OR			155,7		
P 2				174,05	150,4
P 6				160,1	161,85
P 2'				149,95	149,75
P 3'				134,0	134,0
P 4' (17)				180,05	178,9
P 5' (16)				109,95	108,45
P 6'				134,95	134,85

\* Trifluoracetate

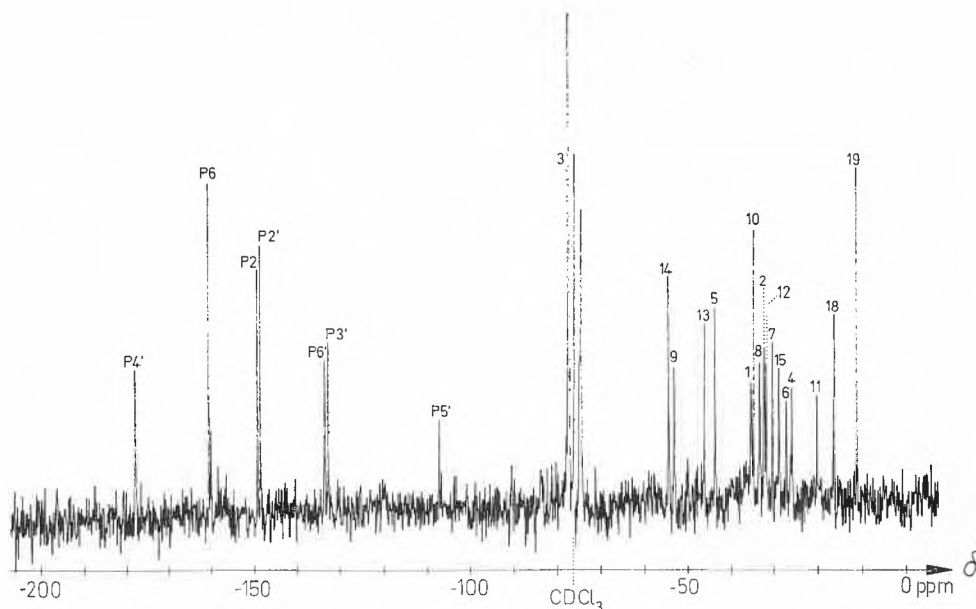


Abb. 1. PFT- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 4',5'-(16,17-epi-Androsteno-)pyrido[2',3'-d]-1,2,3,6-tetrahydropyrimidin-2,6-dion (8, X = O), Trifluoracetat; 30 mg in 1,5 ml Deuteriochloroform; 303°K; 108000 akkumulierte Impulsinterferogramme (Impulsbreite 10  $\mu$  sec; Impulsintervall 0,4 sec); phasenkorrigiertes Spektrum

die Pyrido[2',3'-d]pyrimidine (8) in Chloroform praktisch unlöslich sind, wurden sie zur Aufnahme der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren trifluoracetyliert. Die Trifluoracetyl-derivate von (8) zeigten für X = O und S eine zur Aufnahme der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ausreichende Löslichkeit von etwa 30 mg/ml Deuteriochloroform (Abb. 1). In den gemessenen  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren fallen die Signale von nur zwei Kohlenstoffatomen zusammen; die Quartetts der Trifluoracetylgruppen verlieren sich im Rauschpegel und stören daher nicht. Die Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Signale (Tabelle 2) konnte durch Vergleich mit den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des epi-Androsterons, seines Methoxymethylen- sowie seines Trifluoracetyl-derivates getroffen werden. Dem Verhalten anderer 2-Amino-pyrido[2',3'-d]pyrimidine entsprechend<sup>9</sup> zeigt die Verbindung (8, X = NH) in alkoholischen Lösungen eine intensiv blaue Fluoreszenz.

#### 16-Hydromethylen-epi-androsteron<sup>5, 11, 13</sup> und 16-Methoxymethylen-epi-androsteron (5)<sup>10, 11</sup>

Eine Lösung von 80 g absolutem Äthylformiat und 10 g epi-Androsteron werden zu einer Suspension von 5 g kristallalkoholfreiem Natriummethylat in 120 ml absolutem Benzol gegeben. Das Reaktionsgemisch wird im Eisbad unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre 12 Stunden gerührt, anschließend mit Eiswasser zersetzt und die resultierende Lösung mehrere Male mit Äther extrahiert. Aus der verbleibenden, wässrig alkalischen Phase fällt bei Zugabe von konz. Salzsäure unter intensiver Kühlung 16-Hydroxymethylen-epi-androsteron aus. Das Produkt wird in 5-prozentiger Kalilauge gelöst und mit konz. Salzsäure unter Kühlung umgefällt. Beim Umkristallisieren des so erhaltenen Präparates aus absolutem Methanol, in dem etwas Chlorwasserstoff gelöst ist, erhält man ein Gemisch aus 16-Hydroxymethylen-epi-androsteron und 16-Methoxymethylen-epi-androsteron. Die Methoxymethylenverbindung (5) läßt sich durch Lösen in Chloroform von dem Gemisch abtrennen. Ausbeute 40%, farblos glänzende Kristalle, Schmp. 205 bis 207°C<sup>10, 11</sup> (aus Chloroform).

#### 16-Aminomethylen-epi-androsteron (6)

0,01 Mol 16-Methoxymethylen-epi-androsteron (5) werden in 100 ml Chloroform gelöst. In die Lösung wird unter Kühlung auf  $-5^\circ\text{C}$  und Rühren 5 Stunden lang Ammoniak eingeleitet. Nach kurzer Zeit fällt ein feiner weißer Niederschlag aus, der abfiltriert und zweimal mit wenig kaltem Äther gewaschen wird; Ausbeute 95 bis 98%; Schmp. 278 bis 282°C (Z.).

#### 4',5'-(16,17-epi-Androsteno-)pyrido[2',3'-d]pyrimidine (8, X = O, S, NH)

0,01 Mol 4-Aminouracil (7, X = O, S, NH) werden unter Rühren und Erhitzen in 300 ml eines Gemisches aus Eisessig und Wasser (1 : 10) gelöst. In die auf etwa  $40^\circ\text{C}$  abgekühlte Lösung wird eine gesättigte äthanolische Lösung von 0,01 Mol frisch hergestelltem 16-Aminomethylen-epi-androsteron (6) gegeben. Nach kurzem Erhitzen unter Rühren und Rückfluß kristallisieren die Verbindungen (8) aus. Nach 12stündigem Erhitzen wird der Niederschlag heiß abfiltriert, zunächst mit heißer verd. Essigsäure (1 : 10), dann mit wenig Methanol und schließlich mit viel Äther gewaschen. Die Verbindungen (8, X = O, S, NH, Tabelle 1) fallen farblos und feinkristallin an und lassen sich aus *n*-Propanol umkristallisieren. Sie sind auf dem Dünnschichtchromatogramm einheitlich (Kieselgel Merck 60 F<sub>254</sub>; *n*-Propanol : Wasser : Eisessig [5 : 4 : 1]).

Die Trifluoracetylierung der Verbindungen (8, X = O, S, NH) verläuft glatt nach bekannter Vorschrift<sup>14</sup>. Auch die Trifluoracetate sind dünnschichtchromatographisch einheitlich (Kieselgel Merck 60 F<sub>254</sub>, Cyclohexan : Chloroform : Eisessig [5 : 4 : 1]).

GERHARD BOUCHON, HANS PECH und  
EBERHARD BREITMAIER\*

Chemisches Institut der Universität Tübingen (BRD)

\* Anfragen sind zu richten an Univ.-Doz. Dr. E. BREITMAIER, Chemisches Institut der Universität, D-7400 Tübingen 1, Auf der Morgenstelle.

<sup>12</sup> G. BOUCHON und H. PECH, noch unveröffentlicht.

<sup>13</sup> L. RUZICKA, V. PRELOC und J. BATTEGAY, *Helv. Chim. Acta* 31 (1948) 1296.

<sup>14</sup> G. JUNG, W. VOELTER, E. BREITMAIER und E. BAYER, *Steroids* 15 (1970) 275.

Etudes des xanthones dans les feuilles de *Gentiana bavarica* L.

## Communication préliminaire\*

## Summary

Ten xanthones have been isolated from the leaves of *Gentiana bavarica* L. by means of thin layer and column chromatography. The xanthones VI to X are new heterosides; the determination of their structures will be described in a later paper.

Dans le cadre de nos recherches consacrées à la phytochimie du genre *Gentiana*<sup>1</sup>, nous avons isolé dix composés xanthoniques (I à X) à partir des feuilles de *Gentiana bavarica* L.

Celles-ci ont été extraites successivement par la ligroïne, l'éther et le méthanol. L'extrait ligroïnique a fourni les xanthones I et II, l'extrait étheré, les xanthones III et IV et l'extrait méthanolique, les hétérosides V à X.

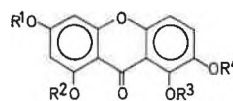
Les différentes séparations ont été réalisées par chromatographie sur couche mince et sur colonne de polyamide.

Les xanthones VI à X ont été isolées pour la première fois. La détermination des structures fera l'objet d'une communication ultérieure<sup>2</sup>.

\* Reçu le 2 mars 1973.

<sup>1</sup> G. BELLMANN et A. JACOT-GUILLARMOUD, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 284.

<sup>2</sup> K. HOSTETTMMANN, R. TABACCHI et A. JACOT-GUILLARMOUD, *Helv. Chim. Acta*, à paraître.



- |     |   |      |  |
|-----|---|------|--|
| I   | R <sup>1</sup> = R <sup>3</sup> = R <sup>4</sup> = CH <sub>3</sub><br>R <sup>2</sup> = H<br>décussatine                             | II   | R <sup>1</sup> = R <sup>3</sup> = CH <sub>3</sub><br>R <sup>2</sup> = R <sup>4</sup> = H<br>gentiacauléine                         |
| III | R <sup>1</sup> = CH <sub>3</sub><br>R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = R <sup>4</sup> = H<br>gentiakochianine                        | IV   | R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = R <sup>4</sup> = H<br>norswertianine  |
| V   | R <sup>1</sup> = R <sup>3</sup> = R <sup>4</sup> = CH <sub>3</sub><br>R <sup>2</sup> = primevérosyle                                | VI   | R <sup>1</sup> = R <sup>3</sup> = CH <sub>3</sub><br>R <sup>2</sup> = primevérosyle<br>R <sup>4</sup> = H<br>gentiabavaroside      |
| VII | R <sup>1</sup> = CH <sub>3</sub><br>R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = H<br>R <sup>4</sup> = acétyl-rutinosyle<br>gentiavarutinoside | VIII | R <sup>1</sup> = CH <sub>3</sub><br>R <sup>2</sup> = primevérosyle<br>R <sup>3</sup> = R <sup>4</sup> = H<br>isogentiakochianoside |
| IX  | R <sup>1</sup> = R <sup>3</sup> = R <sup>4</sup> = H<br>R <sup>2</sup> = primevérosyle<br>norswertiprimevéroside                    | X    | R <sup>1</sup> = R <sup>3</sup> = R <sup>4</sup> = H<br>R <sup>2</sup> = β-D-glucosyle<br>norswertia glucoside                     |

KURT HOSTETTMMANN, RAFFAELE TABACCHI et  
ANDRÉ JACOT-GUILLARMOUD

Institut de chimie de l'Université de Neuchâtel

## Asymmetric Olefines Hydroformylation

## III: Asymmetric Induction by Rhodium Complexes Using (–)-2,3-O-Isopropylidene-2,3-Dihydroxy-1,4-Bis(Diphenylphosphino)Butane as Chiral Ligand\*

## Summary

RhH(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in the presence of (–)-DIOF<sup>1\*</sup> promotes asymmetric hydroformylation of aromatic olefines at atmospheric pressure and low temperature; the asymmetric induction reaches in the case of styrene 25%.

We have previously reported that olefines can be hydroformylated to optically active aldehydes in the presence of cobalt catalysts<sup>1,2</sup> and that no definite asymmetric induction could be ascertained in the case of aliphatic olefines using RhCl(CO)P<sub>2</sub><sup>\*</sup> [P<sup>\*</sup> = (–)-ethyl-methyl-phenyl-phosphine]<sup>2</sup>.

More recently, however it has been reported that styrene, *α*-ethylstyrene and phenyl-vinyl-ether are asymmetrically hydroformylated in the presence of RhCl(CO)(PPh<sub>2</sub>R<sup>\*</sup>)<sub>2</sub> (R<sup>\*</sup> = neomenthyl)<sup>3</sup>, the optical yields being very low (0.3 to 1.2%). Furthermore, styrene has been hydroformylated in the presence of [Rh(1,5-hexadiene)Cl]<sub>2</sub> / (+)-benzyl-methyl-phenyl-phosphine<sup>4</sup> and a maximum optical yield of ~20% has been reached<sup>2\*</sup>.

Because of the good results obtained in the catalytic asymmetric hydrogenation with chelating chiral diphosphines<sup>6</sup>, we have continued our research using as catalyst the complex RhCl(CO)(DIOF)<sup>3\*</sup> obtained from (–)-DIOF<sup>4\*</sup>, RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O and formaldehyde<sup>7</sup>. In the hydroformylation of styrene and *α*-methylstyrene (table 1, runs 1 and 3). In both cases a low, but clearly detectable asymmetric induction was noticed (table 2), the

\* Received March 12, 1973.

<sup>1\*</sup> DIOF: abbreviation for 2,3-O-isopropylidene-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)butane.

<sup>2\*</sup> The optical yield is not given in the original paper<sup>4</sup> as no reasonable data exist in the literature on the rotatory power of the optically pure hydratropaaldehyde. The optical yield has been calculated assuming for the pure (R) enantiomer [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> – 213°, on the basis of experiments in progress in our laboratory<sup>5</sup>.

<sup>3\*</sup> RhCl(CO)(DIOF): [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 38.4° (c = 0.43, CHCl<sub>3</sub>); m.p. 164° (dec.). Analysis: C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>RhCl (m.w. 664.9) Found: C 56.92, H 4.83, Cl 5.59%; Calculated: C 57.80, H 4.85, Cl 5.33%.

<sup>4\*</sup> (–)-DIOF was prepared as previously described<sup>6</sup>. The sample used had [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> – 12.8 (c = 4.6, benzene); m.p. 82°C.

Table 1. Hydroformylation of various aromatic olefins with RhH(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and (–)-DIOP (molar ratio 1/4) (= A) and with RhCl(CO)(DIOP) (= B) as catalysts in aromatic hydrocarbons as solvents

Run	Olefinic substrate	Mol	Catalytic system	Rhodium complex mmol	H <sub>2</sub> –CO 1:1 mixture atm	Reaction temperature °C	Reaction time (hrs.)	Conversion %	Aldehydes: straight branched
1	styrene	0.05	B <sup>a</sup>	0.115	82	95	1.3	90	0.13
2	styrene	0.05	B <sup>a,b</sup>	0.130	82	95	2.1	93	0.55
3	$\alpha$ -methylstyrene	0.05	B <sup>a</sup>	0.122	86	102	4.6	84	4.4
4	styrene <sup>c</sup>	2.20	A	0.500	1	40	192	15	0.46
5	styrene	0.10	A	0.250	1	40	48	25	0.44
6	$\alpha$ -methylstyrene	0.10	A	0.250	1	60	92	15	20
7	$\alpha$ -ethylstyrene	0.04	A	0.095	1	60	864	57	> 20
8	allylbenzene	0.09	A	0.250	1	60	193	68	7.3
9	<i>trans</i> - $\beta$ -methylstyrene	0.10	A	0.250	1	60	522	68	7.3 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> In the presence of a stoichiometric amount [with respect to RhCl(CO)(DIOP)] of NEt<sub>3</sub>.

<sup>b</sup> In the presence of (–)-DIOP (DIOP/Rh complex = 3).

<sup>c</sup> In absence of solvent.

<sup>d</sup> Ratio between 2-phenylbutanal and 2-benzylpropanal.

Table 2. Optical purity and chirality of the asymmetric hydroformylation product obtained in the presence of RhH(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and (–)-DIOP or RhCl(CO)(DIOP) as catalysts

Run	Hydroformylation product considered	Product on which optical activity and chirality were determined	$\alpha_D^{25}$ ( <i>l</i> = 1)	Chirality	Hydroformylation product, minimum optical purity $\alpha$ , %
1	2-phenylpropanal	2-phenylpropanoic acid	– 0.67 <sup>a</sup>	R	0.7 <sup>b</sup>
2	2-phenylpropanal	2-phenylpropanoic acid	– 3.49 <sup>c</sup>	R	3.8 <sup>b</sup>
3	3-phenylbutanal	3-phenylbutanoic acid	– 0.96 <sup>d</sup>	R	1.7 <sup>e</sup>
4	2-phenylpropanal	2-phenylpropanal	– 54.0 <sup>f</sup>	R	25.2 <sup>g</sup>
5	2-phenylpropanal	2-phenylpropanal	– 44.0 <sup>h</sup>	R	20.5 <sup>g</sup>
6	3-phenylbutanal	3-phenylbutanoic acid	– 0.93 <sup>i</sup>	R	1.6 <sup>e</sup>
7	3-phenylpentanal	3-phenylpentanoic acid	– 0.80 <sup>l</sup>	R	1.8 <sup>m</sup>
8	2-benzylpropanal	2-benzylpropanol	+ 1.89 <sup>n</sup>	R	15.5 <sup>o</sup>
9	2-phenylbutanal	2-phenylbutanoic acid	– 13.8 <sup>l</sup>	R	14.4 <sup>p</sup>

<sup>a</sup> Determined on a mixture containing 13.4% of 3-phenylpropanoic acid.

<sup>b</sup> Calculated taking of the optically pure (–)(R)-2-phenylpropanoic acid [ $\alpha_D^{25}$  – 91.2<sup>13</sup>].

<sup>c</sup> Determined on a mixture containing 52.6% of 3-phenylpropanoic acid.

<sup>d</sup> Determined on a mixture containing 16.2% of 2-methyl-2-phenylpropanoic acid.

<sup>e</sup> Calculated taking for the optically pure (–)(R)-3-phenylbutanoic acid [ $\alpha_D^{25}$  (*l* = 1) – 56.5<sup>13</sup>].

<sup>f</sup> Determined on a mixture containing 26.9% of 3-phenylpropanal.

<sup>g</sup> Calculated taking for the optically pure (–)(R)-hydratropaaldehyde [ $\alpha_D^{25}$  – 213<sup>5</sup>].

<sup>h</sup> Determined on a mixture containing 26.9% of 3-phenylpropanal.

<sup>i</sup> Determined on a mixture containing 3.4% of 2-methyl-2-phenylpropanoic acid.

<sup>l</sup> Neat.

<sup>m</sup> Calculated taking for the optically pure (–)(R)-3-phenylpentanoic acid [ $\alpha_D^{25}$  – 44.0<sup>14</sup>].

<sup>n</sup> Determined on a mixture containing 82% of 4-phenylbutanol.

<sup>o</sup> Calculated taking for the optically pure (+)(R)-2-benzylpropanol [ $\alpha_D^{26}$  + 12.2<sup>15</sup>].

<sup>p</sup> Calculated taking for the optically pure (–)(R)-2-phenylbutanoic acid [ $\alpha_D^{25}$  (*l* = 1) – 96.1<sup>16</sup>].

<sup>q</sup> Possible racemization during the work up of the reaction mixtures has not been taken into account.

(R) enantiomer being the prevailing one. The asymmetric induction is larger in the case of styrene carrying out the hydroformylation in the presence of an excess of (–)-DIOP (DIOP/Rh complex = 3); the optical purity of hydratropaaldehyde, thus obtained, was in fact 3.8% (table 2, run 2).

Better results have been obtained using RhH(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>8</sup> as catalyst and adding to the solution an excess of (–)-DIOP (DIOP/Rh complex = 4)<sup>5\*</sup>.

Working at 40°C and 1 atm of CO and H<sub>2</sub>, an asymmetric induction of about 25% was obtained in the case of styrene in the absence of solvent (table 2, run 4) and of

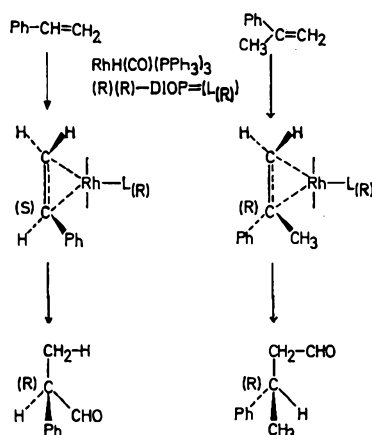
about 20% in benzene solution (run 5)<sup>6\*</sup>. The optical yields obtained in the cases of allylbenzene and of *trans*- $\beta$ -methylstyrene are comparable with that of styrene, while even in the best conditions the optical yield in the case of vinylidene aromatic olefins do not reach 2%.

<sup>5\*</sup> It seems, however, that a ratio DIOP/Rh complex = 2 is sufficient to achieve the highest optical yields for this catalytic system.

<sup>6\*</sup> These optical yields should be regarded as minimum values; in fact a racemization of hydratropaaldehyde during the reaction is very likely<sup>10</sup>.

According to the generally accepted mechanism<sup>9</sup> the first step of the hydroformylation reaction is assumed to be the  $\pi$ -complexation of the olefinic substrate to a metal atom (in our case Rh atom) of the catalytic complex. This step is assumed to be followed by a *cis*-addition of carbon monoxide and hydrogen to the complexed double bond<sup>7\*</sup>. If it is tentatively assumed that the asymmetric induction phenomena occur in the first step of the reaction, it appears that the prochiral olefine face preferentially complexed to the metal atom is different in the case of vinyl and vinylidene olefines (Scheme).

Scheme



Further experiments are in progress to ascertain the influence of the different reaction variables as well as

\* The *cis*-type addition of carbon monoxide and hydrogen to the double bond in the rhodium catalyzed hydroformylation has been recently experimentally proved in our laboratory<sup>11</sup>.

of substrate and ligand on the extent of the asymmetric induction in the hydroformylation reaction.

We wish to thank Professor H.B.KAGAN, Université de Paris-Sud, 91-Orsay, for sending us a sample (-)-DIOP for the first experiments.

### Literature

- 1 C. BOTTEGHI, G. CONSIGLIO, and P. PINO, *Chimia* 26 (1972) 141.
- 2 P. PINO, C. BOTTEGHI, G. CONSIGLIO, and S. PUCCI, *Proceedings of the Symposium on Chemistry of Hydroformylation and Related Reactions (May-June 1972), Veszprém, Hungary*.
- 3 M. TANAKA, Y. WATANABE, T. MITSUDO, K. YAMAMOTO, and Y. TAKEGAMI, *Chem. Letters* 1972, 483.
- 4 I. OGATA and Y. IKEDA, *Chem. Letters* 1972, 487.
- 5 C. BOTTEGHI, G. CONSIGLIO, and P. PINO, unpublished results.
- 6 H. B. KAGAN and T.-P. DANG, *J. Amer. Chem. Soc.* 94 (1972) 6429; T.-P. DANG and H. B. KAGAN, *Chem. Commun.* 1971, 481.
- 7 D. EVANS, J. A. OSBORN, and G. WILKINSON, *Inorg. Syntheses* 11 (1968) 99.
- 8 C. K. BROWN and G. WILKINSON, *J. Chem. Soc. (A)* 1970, 2753.
- 9 D. EVANS, J. A. OSBORN, and G. WILKINSON, *J. Chem. Soc. (A)* 1968, 3133.
- 10 A. MCKENZIE, E. M. LUIS, and A. G. MITCHELL, *Chem. Ber.* 65 (1932) 798.
- 11 A. STEFANI, G. CONSIGLIO, C. BOTTEGHI, and P. PINO, in preparation.
- 12 C. L. ARCUS and J. KENION, *J. Chem. Soc.* 1939, 916.
- 13 D. J. CRAM, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 2137.
- 14 L. LARDICCI, R. MENICAGLI, and P. SALVADORI, *Gazz. Chim. Ital.* 98 (1968) 738.
- 15 K. B. WIBERG and T. W. HUTTON, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 1640.
- 16 D. J. CRAM and P. HABERFIELD, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 2354.

CHRISTIAN SALOMON, GIAMBATTISTA CONSIGLIO,  
CARLO BOTTEGHI, and PIERO PINO  
Technisch-Chemisches Laboratorium der  
Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

## Vortragsreferate

Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Section Chimie  
14 février 1973

J. MATHIEU, R. BUCOURT et J. WEILL RAYNAL (Centre de Recherches Roussel UCLAF, Romainville, France), *Accès Asymétrique en synthèse totale stéroïde*

L'obtention de stéroïdes sous leur forme optiquement active évite l'administration d'une surcharge thérapeutiquement inutile. En synthèse totale elle est réalisée par quatre méthodes différentes:

- 1) La résolution des produits finals qui présente l'inconvénient de rejeter un produit devenu coûteux au bout d'un nombre important d'étapes.
- 2) La résolution d'intermédiaires qui est industriellement plus rentable car le produit rejeté est de moindre valeur.
- 3) La conversion asymétrique qui assure, après la résolution, la réutilisation de l'intermédiaire de configuration antipodale par retour à une structure prochirale.
- 4) La synthèse asymétrique qui conduit à la formation prépondérante sinon exclusive de l'intermédiaire de configuration naturelle.

L'influence de ces diverses méthodes sur le prix de revient est très importante.

La résolution d'un produit final double au moins le prix du racémique, alors qu'un dédoublement précoce n'entraîne qu'une augmentation partielle; les frais de dédoublement ne sont pas trop coûteux si la synthèse est suffisamment convergente.

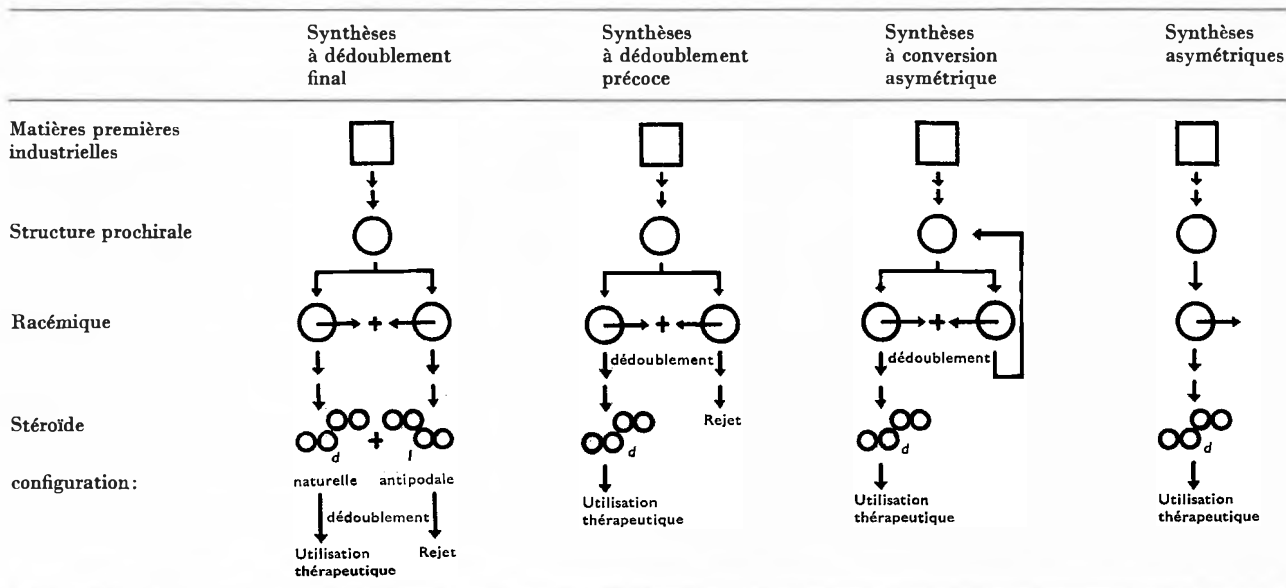
Toute perte de matière est supprimée dans la conversion asymétrique et la synthèse asymétrique.

1) La résolution de produits finals, tels l'estrone ou l'équilénine, a été réalisée primitivement par cristallisation fractionnée d'esters diastéréoisomères formés à partir d'un acide chiral, condensé sur une fonction hydroxyle en 3<sup>1</sup> ou 17<sup>2</sup>.

Les bases chirales ont été employées plus fréquemment; il est nécessaire dans ce cas de former au préalable un héli-ester

<sup>1</sup> W. E. BACHMANN, W. COLE et A. L. WILDS, *J. Amer. Chem. Soc.* 62 (1940) 824.

<sup>2</sup> T. MIKI, K. HIRAGA et T. ASAKO, *Chem. Pharm. Bull. Japan* 13 (1965) 1285.



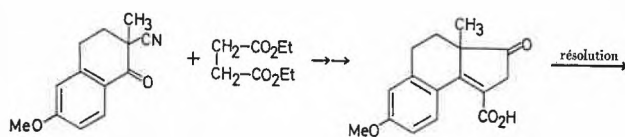
généralement succinique ou phtalique à partir d'un hydroxyle du dérivé stéroïde<sup>3,4</sup>.

On a mis à profit également des réactions microbiologiques qui n'intéressent dans la majorité des cas que l'énantiomère naturel. Ces réactions comprennent la réduction d'un carbonyle en 17<sup>5</sup> et également des réactions d'oxydation d'un hydroxyle en 17<sup>6</sup>, de déshydrogénation en 1,2<sup>6</sup> ou d'hydroxylation en 21<sup>5</sup>.

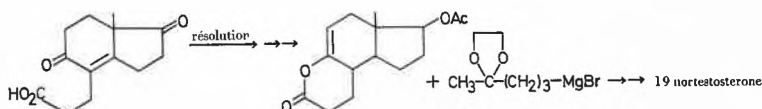
2) La meilleure rentabilité industrielle des résolutions d'intermédiaires leur a assuré un développement plus important. Elles ont été effectuées dans la plupart des cas au moyen d'une base chirale, qui a été opposée à une fonction carboxyle du racémique.

Cette fonction carboxyle peut appartenir à un héli-ester succinique ou phtalique préparé à cet effet. Mais il est plus élégant de prévoir un schéma où la fonction carboxylique utilisée pour la résolution joue un rôle synthétique.

Ainsi, dans la première synthèse industrielle de l'estrone réalisée à Roussel UCLAF<sup>7</sup>, cette fonction carboxylique autorise une condensation de STOBBE, qui forme le cycle D du squelette stéroïde. Elle est éliminée ensuite.



Dans la deuxième synthèse industrielle de Roussel UCLAF<sup>8</sup>, le carboxyle permettant la résolution sert par la suite à former une lactone énolique utilisée dans une réaction de BELLEAU-FUJIMOTO, pour l'achèvement du squelette stéroïde.



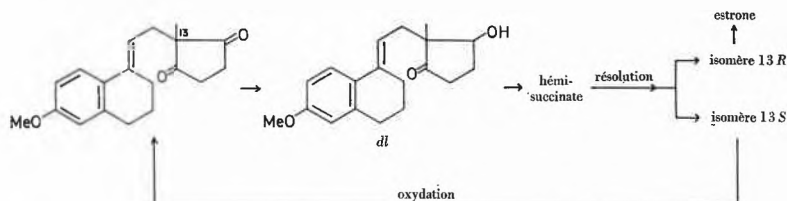
<sup>3</sup> K. HIRAGA, *Chem. Pharm. Bull. Japan* 13 (1965) 1289

<sup>4</sup> G. C. BUZBY jr., D. HARTLEY, G. A. HUGHES et H. SMITH, *J. Med. Chem.* 10 (1967) 199.

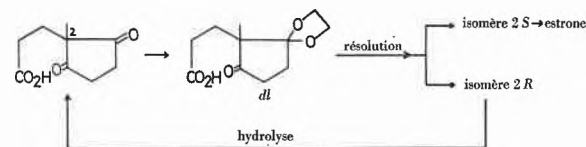
<sup>5</sup> E. VISCHER, J. SCHMIDLIN et A. WETTSTEIN, *Experientia* 12 (1956) 50.

3) Les conversions asymétriques utilisées en synthèse totale stéroïde sont effectuées à partir d'un dérivé prochiral de la méthylcyclopentanedione. Une réaction ménagée intéressant un seul des deux carbonyles fournit un racémique: après résolution, l'énantiomère de configuration naturelle est utilisé pour la suite de la synthèse, tandis que la rétrogradation de la première réaction, effectuée sur l'antipode, redonne le dérivé prochiral de la méthylcyclopentanedione.

Ainsi, a été réalisée chez Merck, une mono-réduction du seco-stéroïde de la synthèse totale de TORGOV; mais la résolution nécessite la formation d'un héli-ester succinique et la récupération demande une oxydation<sup>9</sup>.



Une solution plus élégante a été apportée par Roussel UCLAF grâce à l'utilisation de l'acide (méthyl-cyclopentanedione)-3 propionique dont on forme un monocétal. La résolution peut être effectuée immédiatement et l'énantiomère naturel conduit à l'estrone grâce à une réaction de BELLEAU-FUJIMOTO. La récupération de l'antipode est réalisée simplement par hydrolyse du cétal<sup>10</sup>.



<sup>6</sup> P. TALALAY, *Record Chem. Progr.* 18 (1957) 31.

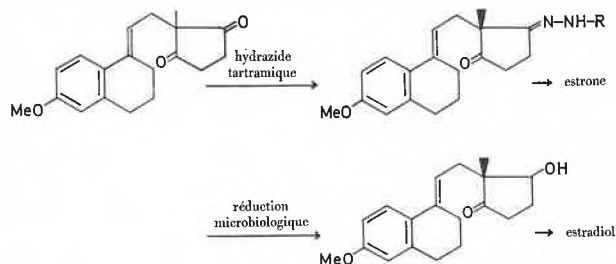
<sup>7</sup> L. VELLUZ, G. NOMINE et J. MATHIEU, *Angew. Chem.* 72 (1960) 765.

<sup>8</sup> L. VELLUZ, G. NOMINE, G. AMIARD, V. TORELLI et J. CERREDE, *C.R. Acad. Sci.* 257 (1963) 3086.

<sup>9</sup> C. H. KUO, D. TAUB et N. L. WENDLER, *Chem. & Ind. (London)* 1966, 1340; *J. Org. Chem.* 33 (1968) 3126.

<sup>10</sup> R. BUCOURT, M. VIGNAU et J. WEILL RAYNAL, *C.R. Acad. Sci. (Ser. C)* 265 (1967) 834.

4) Les synthèses asymétriques utilisent également des dérivés prochiraux de la méthylcyclopentanédione. Ainsi, le seco-stéroïde de la synthèse de TORGOV opposé par les chimistes de Roussel UCLAF à l'hydrazide tartramique fournit sélectivement l'hydrazone 13 R de configuration naturelle qui est la moins soluble<sup>11</sup>.

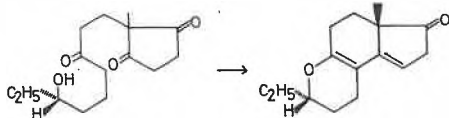


Ce même seco-stéroïde peut être soumis à une réduction microbiologique qui fournit d'emblée le mono-alcool ayant en 13 et 17 la configuration absolue 13 R 17 S des stéroïdes naturels. Cette double stéréosélectivité a été réalisée par Roussel UCLAF<sup>12</sup> et par Schering<sup>13</sup>.

Un deuxième type de synthèse asymétrique est offert par les travaux de Schering qui ont réalisé une cyclisation stéréospécifique en présence d'un amino-acide chiral<sup>14</sup>.



Enfin, dans le troisième type de synthèse asymétrique effectué chez Hoffmann-La Roche, le centre chiral est placé au préalable sur la chaîne de la méthyl-cyclopentanédione substituée et induit une cyclisation stéréospécifique<sup>15</sup>.



Les synthèses industrielles actuelles emploient des résolutions précoces. Toutefois on peut penser que dans un avenir prochain, le progrès des synthèses asymétriques permettra des préparations sans perte de matière première. Autoréférent

<sup>11</sup> R. BUCOURT, L. NEDELEC, J. C. GASC et J. WEILL RAYNAL, *Bull. Soc. Chim. France* 1967 561.

<sup>12</sup> P. BELLET, G. NOMINE et J. MATHIEU, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. (Ser. C)* 253 (1966) 88.

<sup>13</sup> H. KOSMOL, K. KIESLICH, R. VOSSING, H. J. KOCH, K. PETZOLDT et H. GIBIAN, *Liebigs Ann. Chem.* 701 (1967) 198.

<sup>14</sup> U. EDER, G. SAUER et R. WIECHERT, *Angew. Chem.* 83 (1971) 492; *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* 10 (1971) 496.

<sup>15</sup> G. SAUCY et R. BORER, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 2121.

## Société chimique de Genève

29 janvier 1973

P. LEHKY and E. A. STEIN (Department of Biochemistry, University of Geneva), *Enzymatic Determination of Subnanogram Amounts of Zinc*

Purified particulate aminopeptidase from pig kidney<sup>1</sup> has been shown to be a zinc-containing glycoprotein<sup>2</sup>. Although

<sup>1</sup> G. PFLEIDERER, P. G. CELLIERS, M. STANULOVIC, E. D. WACHSMUTH, H. DETERMANN and G. BRAUNITZER, *Biochem. Z.* 340 (1964) 552.

<sup>2</sup> H. WACKER, P. LEHKY, E. H. FISCHER and E. A. STEIN, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 473.

zinc is very firmly bound, a metal-free, inactive apoenzyme could be prepared in gram amounts<sup>3</sup>. The apoenzyme is unusually stable and has a high affinity for zinc. It can be readily reactivated upon addition of zinc ions. The recovery of activity is directly proportional to the amount of zinc added, from 0 to 2 g atoms of zinc per mole of enzyme (280,000). Further addition of zinc has no effect on the enzymic activity. The assay of aminopeptidase, using leucine-*p*-nitroanilide as substrate, is sensitive, fast and does not require more complex instruments than a recording photometer. These properties<sup>3</sup> single out aminopeptidase as a choice reagent for the assay of zinc at very low concentrations. An analytical procedure, based on the determination of the extent of reactivation of a known amount of apoaminopeptidase (approximately 2 ng enzyme per pg zinc) by a sample containing as little as 5 pg of Zn/ml has been devised. The method is quite specific, as 0.1 ng/ml of zinc can be assayed in the presence of a ten- to hundred-fold excess of other metals (Be<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sc<sup>3+</sup>, Cr<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, La<sup>3+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>) with a relative error below 10%.

Apoaminopeptidase is also reactivated by Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup>, although the affinity of the enzyme for the latter metals is significantly lower than that for zinc. Therefore Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> can also be assayed by the procedure reported here, albeit not below the nanogram/ml concentration range. In contrast to the native enzyme, Cu-, Co- and Ni-aminopeptidases tend to lose their metal moiety in presence of substrate. As a consequence, the rate of substrate hydrolysis is not linear. Thus, interference due to Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> are immediately recognized by the shape of the curve appearing on the photometer recorder, and can be taken into account.

Apoaminopeptidase has been used successfully to assay zinc in minute samples of blood plasma. The enzymatic determination of traces of zinc in various other biological systems is under investigation.

A detailed account of this procedure will be published elsewhere.

This work was supported by the Swiss National Science Foundation grant No. 4740.

<sup>3</sup> P. LEHKY, J. LISOWSKI, D. P. WOLF, H. WACKER and E. A. STEIN, submitted for publication.

Summarized by the authors

29 janvier 1973

E. MÉRAT et W. HÆRDI (Département de Chimie Minérale et Analytique de l'Université de Genève, Section de Chimie, Sciences II, CH-1211 Genève 4), *Quelques considérations sur la séparation du cuivre en milieu iodure par adsorption sur surface de mercure*

Dans de précédents travaux<sup>1</sup>, nous avons étudié la séparation du cuivre par adsorption du complexe CuSCN non chargé sur du mercure métallique, après réduction du Cu(II) en Cu(I) par ce même mercure métallique. Il a été constaté que pour des concentrations initiales supérieures à 10<sup>-5</sup> M en Cu(II), la séparation n'est plus quantitative, car il y a compétition entre l'adsorption des complexes du Cu(I) et du Hg(II). Nous nous sommes intéressés à un autre complexant que le sulfocyanure, soit l'ion I<sup>-</sup> qui fait l'objet de ce travail.

Nous n'entrons pas dans les détails en ce qui concerne le principe de la méthode, puisque cela a déjà été fait<sup>2,3</sup>.

<sup>1</sup> J. BRAND et W. HÆRDI, *Anal. Chim. Acta* 63 (1973) 139-46.

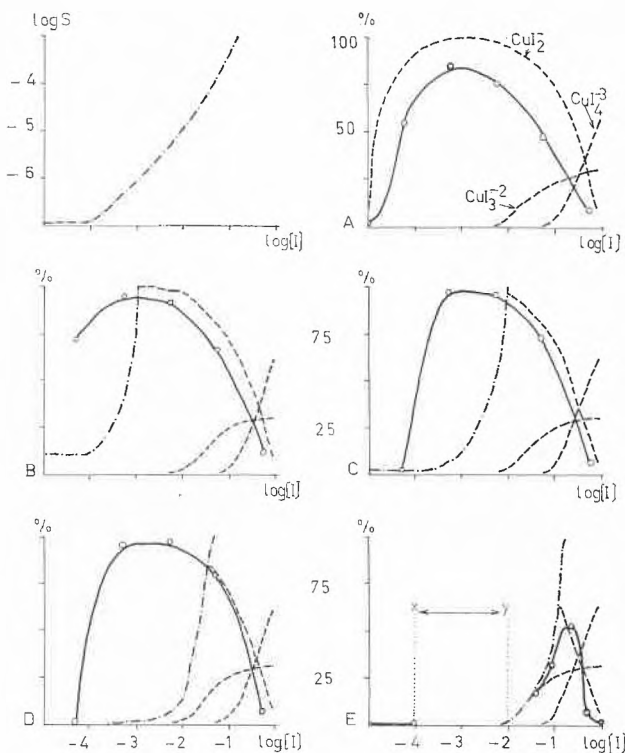
<sup>2</sup> E. LÖPFER, Thèse Université de Genève, 1966.

<sup>3</sup> A. BAUMGARTNER, Thèse Université de Genève, 1968.

Connaissant les constantes de stabilité et produits de solubilité des complexes iodés du cuivre et du mercure, nous avons pu calculer la variation du potentiel apparent des couples redox en présence en fonction de la concentration en iodure des solutions, et constater que pour des concentrations en iodure supérieures à  $10^{-4}M$ , le potentiel du couple  $Cu(II)/Cu(I)$  est supérieur à celui de  $Hg(II)/Hg^0$ . Le pH est fixé à 3 pour éviter la formation des hydroxydes et hydroxocomplexes.

Les graphiques ci-joints rendent compte des calculs effectués à partir de données théoriques et des résultats pratiques obtenus.

Les courbes - - - - - représentent la solubilité de  $CuI$ . A partir de la première, on a déduit celles des graphiques A à E, qui concernent des teneurs initiales en cuivre croissant :  $10^{-7}$ ,  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}M$ .



Dans le domaine où le cuivre est entièrement sous forme soluble, les courbes - - - - - représentent les variations de concentration relative des complexes polyiodés du  $Cu(I)$ , soit  $CuI_2^-$ ,  $CuI_3^{2-}$ ,  $CuI_4^{3-}$ .

Les courbes en traits pleins concernent le rendement des séparations ; ce sont des courbes rendant compte des résultats pratiques (sur le graphique E -  $10^{-3}M$   $Cu$  - entre x et y l'abondance de  $CuI$  précipité rend les mesures impossibles). Le mode opératoire est le suivant : les réactifs en solution (cuivre, ions accompagnants et complexants) ainsi que le mercure métallique sont introduits dans une éprouvette de polystyrène (contenance 5 ml) fermée hermétiquement à l'aide d'un bouchon de polyéthylène. Le système est ensuite agité au moyen d'un agitateur mécanique AHT (275/min). Le cuivre est tracé au

moyen de  $Cu-64$  ( $T = 12,4$  h,  $E_\beta$  0,51 MeV du  $\beta^+$ ). Les rendements des extractions sont déterminés radiochimiquement par mesure de l'activité de la solution avant et après extraction, et de la goutte de mercure, après élimination de la solution surnageante et séchage au moyen de papier-filtre (ces comptages sont effectués sur une sonde à cristal de  $NaI^1$  et enregistrés soit au moyen d'une échelle de comptage décadique, soit d'un spectromètre gamma de 400 canaux). Le temps d'agitation et le volume de la goutte de mercure ont été déterminés expérimentalement comme étant les plus favorables (1 min et 0,5 ml).

Malgré le fait que les courbes calculées concernent des solutions relativement diluées et que la concentration des réactifs au niveau de l'adsorbant ne soit pas connue en valeur absolue, on peut penser que le cuivre monovalent se trouve fixé à la surface de la goutte de mercure sous forme de  $CuI$  solide et  $CuI_2^-$ . En effet, pour des concentrations en iodure inférieures à  $10^{-4}M$ , le potentiel du mercure est supérieur à celui du cuivre. La région de rendement maximum correspond à l'existence de  $CuI$  solide et de  $CuI_2^-$  en solution ; le rendement diminue énormément pour les fortes concentrations en iodure, domaine des complexes tri- et tétraiodés. Des expériences sont en cours pour étayer ces constatations.

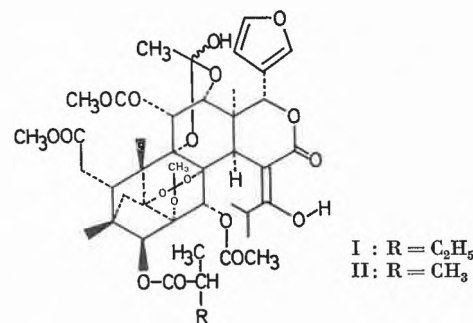
Cette méthode de préconcentration permet d'obtenir du cuivre radioisotopiquement pur [par exemple en présence de quantités dix fois plus grandes de  $Co(II)$ ] dans un temps très bref. Elle est sélective et ne nécessite qu'un appareillage très simple. Autoréférent

### Chemisches Kolloquium der Universität Zürich

13. Februar 1973

Prof. Dr. CH. TAMM (Institut für Organische Chemie der Universität Basel), Über die Struktur des Tetranortriterpens Bussein

Es wird gezeigt, daß Bussein, ein Kristallisat, das aus dem Holz des ostafrikanischen Baumes *Entandrophragma bussei* HARM. und *Entandrophragma caudatum* SPRAGUE stammt, ein 1:1-Gemisch aus Bussein A,  $C_{44}H_{56}O_{18}$ , und Bussein B,  $C_{43}H_{54}O_{18}$ , ist. Auf Grund der spektralen und chemischen Daten werden für Bussein A und B die Strukturformeln I bzw. II abgeleitet.

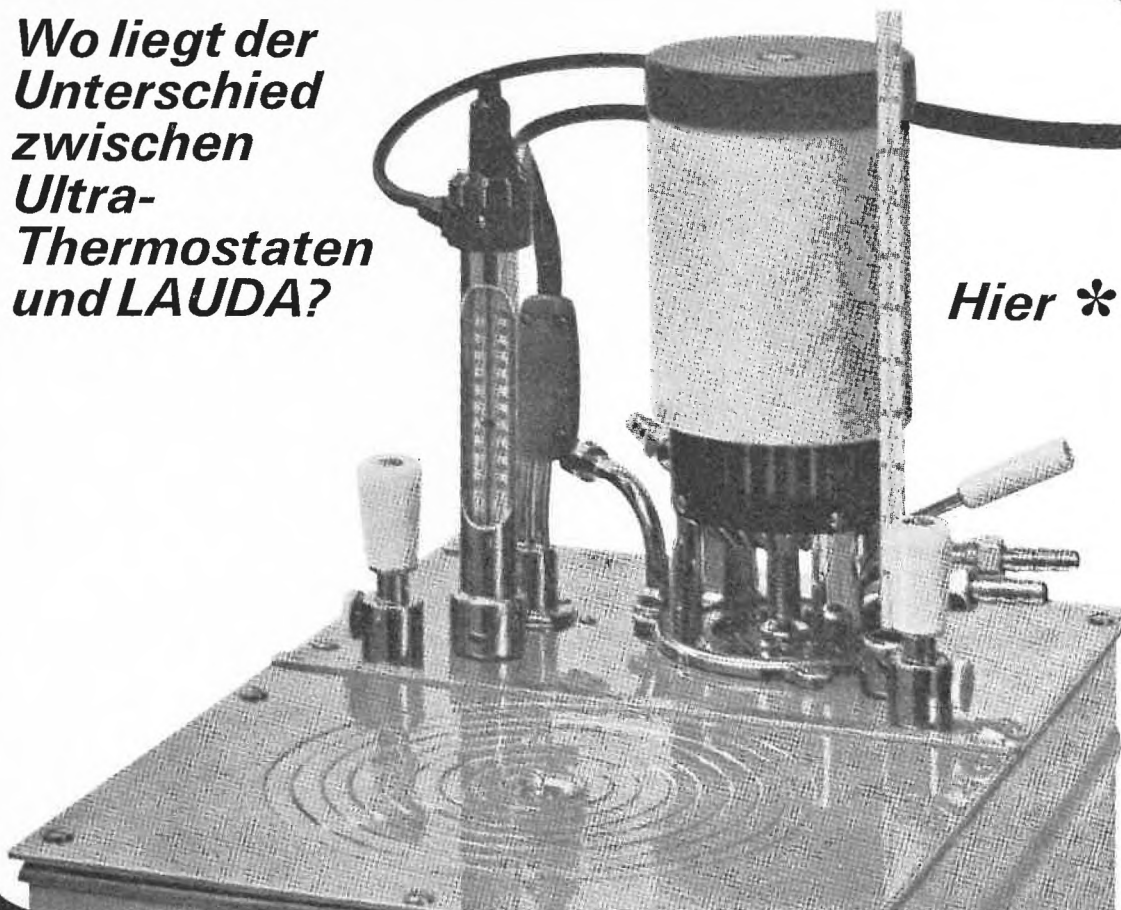


Eine vorläufige Mitteilung ist kürzlich erschienen<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> R. HÄNNI und CH. TAMM, *J. C. S. Chem. Comm.* 1972, 1253.

Autoreferat

**Wo liegt der  
Unterschied  
zwischen  
Ultra-  
Thermostaten  
und LAUDA?**



**Hier \***

- \* *Runde oder viereckige Bauform*
- \* *Betriebstemperaturen bis +350 °C*
- \* *Badinhalt 3–300 Liter*
- \* *Standardmässig ausgerüstet mit:*
- \* *Umwälzpumpe für externen Anschluss*
- \* *Temperatur-Relais  
(eingebaut oder separat)*
- \* *Anschluss für Pt-Widerstandsthermo-  
meter sowie für Übertemperatur-  
schutz-Relais, Niveauschutz-Relais  
und Programmgeber-Relais.*

**Bon**

*Ich interessiere mich für LAUDA  
Ultra-Thermostate und bitte Sie um:*

Dokumentation  
 Besuch  Telefonanruf

Name \_\_\_\_\_  
Firma \_\_\_\_\_  
Strasse \_\_\_\_\_  
PLZ/Ort \_\_\_\_\_

*Einsenden an Herrn Dietrich, Instrumenten-Gesellschaft AG  
Postfach 460, 8040 Zürich*

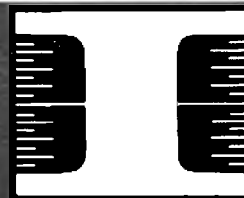
**INSTRUMENTEN –  
GESELLSCHAFT AG  
8040 ZÜRICH**

Postfach 460  
Turbinenstrasse 31a Telefon 01 / 44 03 55  
Telex 54494

1227 Carouge-Genève  
2, route des Jeunes  
téléphone 022 / 43 91 60

4000 Basel Service-Stelle  
Dornacherstrasse 45  
Telefon 061 / 35 20 92

3000 Bern Service-Stelle  
Greyerzstrasse 83  
Telefon 031 / 41 66 27



## Was über STATUS Trockenschränke, Heißluftsterilisatoren, Brutschränke und Wasserbäder zu sagen wäre ...

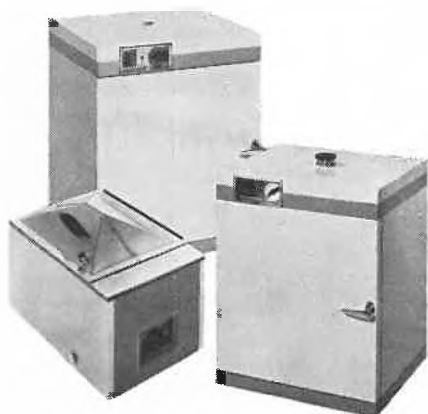
zunächst dies, daß alles folgende für jedes dieser Laborgeräte zutreffend ist, nämlich:

Sie werden elektrisch beheizt, elektronisch gesteuert und sind in aufwendiger Weise thermisch isoliert, genauer: Es bestehen keinerlei wärmeleitende Verbindungen zwischen dem nutzbaren Innenraum eines Trockenschrankes, Brutschrankes oder Wasserbades und dem Außenmantel. Das bedeutet von vornherein eine sehr gute Regelgenauigkeit.

Wer von dem STATUS-Programm Gebrauch macht hat in all seinen verschiedenen Geräten stets die gleichen, bewährten elektronischen Feinregel-Einheiten zu bedienen. Diese sind mit einem Vakuum-Verzögerungsrelais ausgestattet. Die äußerst geringe Kontaktbelastung dieser Relais gibt Gewähr für Betriebssicherheit und hohe Lebensdauer.

Der Nutzraum aller STATUS-Erzeugnisse besteht aus korrosionsfreiem Edelstahl – anders gibt es sie gar nicht. Das schränkt das Pflegebedürfnis wesentlich ein.

Auch die Heizelemente sind von besonderer Art. Sie sind glasisoliert, zwischen Metall-Leiterplatten eingebettet und mit Klemmen gehalten. Daher lassen sie sich im Bedarfsfall leicht auswechseln.



STATUS Brutschrank mit Wassermantel

STATUS Brutschrank ohne Wassermantel

STATUS Trockenschrank und

STATUS Trockensterilisator,

STATUS Wasserbäder.

STATUS-Geräte gibt es in verschiedenen Größen. Preisgünstig sind sie alle.

Weitere Informationen von

**VETTER K.G. vorm. Ludwig Hormuth**  
6908 Wiesloch, Postfach 1348

Chimia (12)

## Laborbedarf von A-Z

Neubauer-Zählkammern  
Normal-Aräometer  
Novus-Exsikkatoren  
Nutschentrichter  
Nickelgeräte

\* Neopan-Mikroskop Reichert  
Nephelometer Coleman  
Natriumpressen TOM  
Nesslerrohre  
\* Nassschleifgeräte Struers

Objektträger  
\* Oberschalige Waagen  
Oechslewaagen  
Ölbäder Gerhardt  
Orsat-Apparate Ströhlein  
Ostwald-Viskosimeter  
Oxid-Keramik  
Öl- und Treibstoffunter-  
suchungsgeräte Herzog  
Oxyphen-Papier  
Otal-Abfüller

Propipette  
Penetrometer Herzog  
Petrischalen  
Parafilm  
Pinzetten  
Placont-Bakterienzählgerät  
Pipettenwascher Clay-  
Adams  
\* Präzisionswaagen Ohaus  
Puffer Titrisole Merck  
Polarimeter Schmidt &  
Haensch  
pH-Meter Knick

**n**

**o**

**p**

**q**

Quarzglasgeräte Vitreosil  
Quecksilberdestillatoren  
Gerhardt  
Quarzgut-Tauchheizer  
Vitreosil  
Quantitative Rundfilter  
Quecksilberanalysator  
Coleman  
Quarzglas-Küvetten

**Carl Bittmann**



Hauptsitz Basel:  
Petersgraben 33  
4000 Basel 3  
Tel. 061 25 29 88

\* Zweigniederlassung Zürich:  
Abteilung Reichert-AO-Struers  
Abteilung Waagen  
Herzogenmühlestrasse 14  
8051 Zürich  
Tel. 01 40 22 88

Bureau de Lausanne:  
chemin du Motte 14  
1020 Renens  
Tel. 021 24 31 33

# Grundlagen der chemischen Technik

Lieferbar sind zur Zeit die folgenden Bände:

**Physikalische Grundlagen der Verfahrenstechnik, von Dr. Peter Graßmann**

2. Auflage. 984 Seiten. Mit 406 Abbildungen. Leinen Fr. 128.-.

Hier wird erstmals versucht, den Wissensstoff von den physikalischen Grundlagen her darzustellen, um so dem Ingenieur wie dem Physiker und Chemiker einen breiten Zugang zu diesem Gebiet zu eröffnen. Dieses Buch soll das gemeinsame Fundament für die verständnisvolle Zusammenarbeit dieser drei Gruppen bilden.

**Physikalische Chemie als Einführung in die chemische Technik, von Dr.-Ing. Otto Fuchs**

496 Seiten. Mit 98 Abbildungen. Leinen Fr. 37.-.

Ein Buch sowohl für Techniker und Wissenschaftler, die in chemischen und verwandten Industrien tätig sind, wie für fortgeschrittene Studierende; für Ingenieure des Apparatebaus und für Hersteller von Meß- und Regelgeräten für das Laboratorium und die chemische Industrie. Die Darstellung berücksichtigt, daß Ingenieure und Physiker mit den chemischen Erscheinungen in der Regel nicht in gleichem Maß vertraut sind wie Chemiker.

**Das Trocknen, von Dr.-Ing. Friedrich Kneule**

2. Auflage. 358 Seiten. Mit 298 Abbildungen. Leinen Fr. 45.-.

Chemikern, Ingenieuren und Physikern vermittelt dieses Werk in ausreichender Vollständigkeit die Grundlagen zur rechnerischen Erfassung der Trocknungsvorgänge. In erster Linie werden die für den Praktiker wesentlichen Begriffe und Gesetzmäßigkeiten besprochen, die zum Verständnis der Trocknungsvorgänge und der Trocknungsverfahren notwendig sind. Anschließend werden anhand eines reichen Abbildungsmaterials alle wichtigen Bauarten von Trocknern behandelt. Den Trocknern für Labor und Technikum ist ein besonderer Abschnitt gewidmet.

**Stoffaustausch einschließlich chemischer Reaktionen, von Dr.-Ing. Heinz Brauer**

696 Seiten. Mit 306 Abbildungen. Leinen Fr. 110.-.

Man war in der Vergangenheit vielfach der Meinung, daß man die für den Stoffaustausch maßgebenden Gesetzmäßigkeiten durch Anwendung einfacher Übertragungsregeln aus den Wärmeübergangsgesetzen erhalten könne. Der Stoffaustausch wurde damit als ein Anhängsel der Wärmeübertragung betrachtet. Diese Vorstellungen sind inzwischen überwunden. Der Stoffaustausch erfährt nach gründlicher wissenschaftlicher Vorbereitung eine eigenständige Behandlung.

**Grundlagen der Einphasen- und Mehrphasenströmungen, von Dr.-Ing. Heinz Brauer**

956 Seiten. Mit 520 Abbildungen. Leinen Fr. 110.-.

In diesem Band wird vor allem das Gebiet der mehrphasigen Strömungen erstmalig zusammenfassend bearbeitet. Die Behandlung der Bewegung von mehrphasigen Systemen unter Berücksichtigung ihrer Verteilungsform erfolgt in Zusammenhang mit der Erzeugung der Phasenverteilungen.

**Planung und Errichtung chemischer Fabriken, von Dr.-Ing. Erich Mach**

624 Seiten. Mit 217 Abbildungen. Leinen Fr. 105.-.

Der ständig wachsende Bedarf an chemischen Produkten aller Art zwingt die chemische Industrie, immer wieder neue Fabrikationsanlagen zu errichten bzw. vorhandene zu erweitern. Hier sind die bei der Planung anzustellenden Überlegungen und die erforderlichen Voraussetzungen zum erstenmal zusammenfassend dargestellt.

**Die Grundlagen der Verfahrenstechnik in der Lebensmittelindustrie, von Dr. Dr.-Ing. Marcel Loncin**

976 Seiten. Mit über 400 Abbildungen. Leinen Fr. 120.-.

Die Grundlagen der Verfahrenstechnik hat der Verfasser mit umfassenden Kenntnissen und Erfahrungen kritisch zusammengetragen und legt dem modernen Lebensmitteltechnologien und -chemiker ein gutes Werk vor zum Studium der bei der Vorbereitung, Aufarbeitung und Herstellung von Lebensmitteln sich abspielenden vielseitigen Reaktionsvorgänge.

## Verlag Sauerländer Aarau und Frankfurt am Main

# pH-Werte digital ablesen

ermüdet nicht und schliesst Interpretations- und Parallaxefehler aus



Aus unserem  
Programm:

**Modell E 532**

Fr. 1750.-

METROHM AG  
9100 Herisau/Schweiz  
Tel. 071/51 18 84

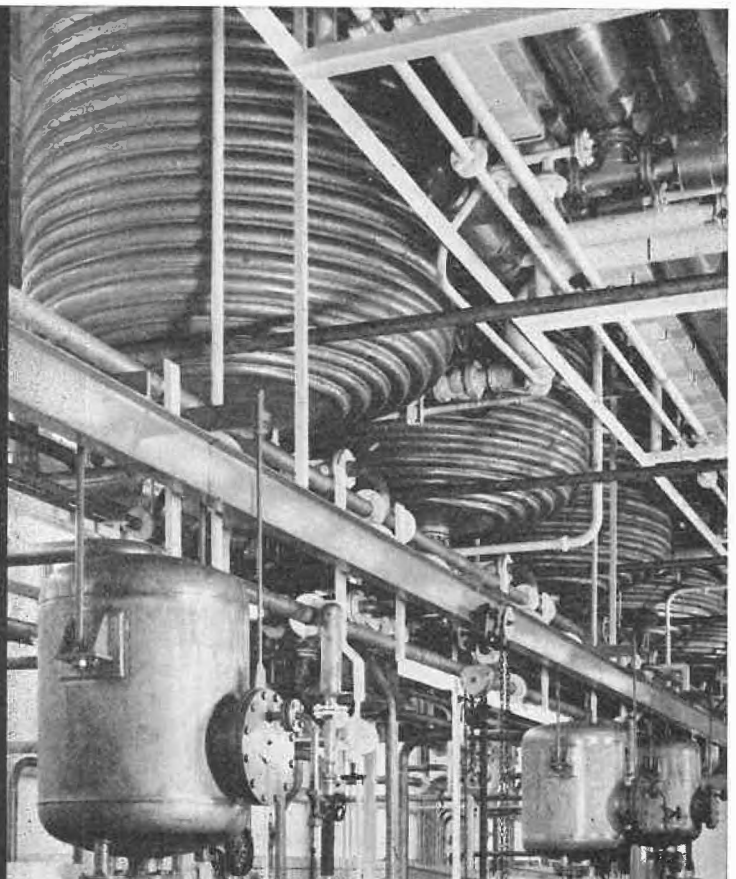


# Stöcklin

Apparatebau  
für die  
Chemische  
und  
Lebensmittel-  
industrie



**Walter Stöcklin AG** Dornach  
Abteilung Apparatebau  
**Werk Pratteln** (Schweiz)



## Praxis Technik Industrie

Die Erkenntnis, daß der Erfolg eines Unternehmens durch die Umsicht und Fähigkeit seiner Leitung bestimmt ist, dürfte allgemein sein. In der heutigen Zeit – nachdem alle andern bestimmenden Faktoren ohnehin nur optimal sein dürfen – hat sich der Schwerpunkt noch viel ausgesprochener und systematischer auf die Auswahl und Ausbildung der leitenden Persönlichkeiten in einem Unternehmen verschoben. Damit wurde das Interesse an der

### industriellen Organisation

gesteigert und verfeinert. Das gilt im besonderen auch für die chemische Industrie. Wir sind unseren prominenten Autoren für ihre Ausführungen zu diesem Thema sehr dankbar.

Nachdem in der Nummer 3/73 die Professoren Bourne, Richarz, Zollinger und Pino mit ihren Referaten der Wintertagung des S Ch V zu Wort kamen, folgen hier die verbleibenden vier Referate. Die Nr. 5/73 (Mai) wird sich mit Problemen der Hygiene und Arbeitsphysiologie beschäftigen.



### Organisation und Kreativität

Von Y. Dunant \*

#### Das Management von Ideen

Ein Unternehmen steht oder fällt mit der Qualität seines Managements. Man geht kaum fehl, festzustellen, daß im 20. Jahrhundert der Manager in unserem Wirtschaftsleben eine ausschlaggebende Rolle spielt. Es muß aber sofort hinzugefügt werden, daß sich die Konzeption des Managements in nicht geringem Maße mit der Zeit geändert hat. In der Tat muß der heutige Manager, in Anbetracht der Komplexität seiner Aufgabe, die verschiedensten Gebiete beherrschen und neben den eigentlichen Grundmaterien wie Forschung, Produktion, Marketing, Finanzen, Administration auch bewandert sein in Psychologie, im Verstehen wirtschaftlicher und politischer Zusammenhänge, in der Pflege der notwendigen Kontakte gegen außen, um nur einige Gebiete zu nennen. Darüber hinaus stellte Melvin Anshen, Professor an der Columbia Business School, kürzlich mit Recht die Forderung auf, daß nach dem Management von Produktionsfaktoren, von Mitarbeitern, von Betriebsmitteln, das Management von Ideen, also von Konzepten, die Manager beschäftigen werde. Hier seine Definition: «Meines Erachtens müssen diese Leute eine Art Kombination von räumlichem und zeitlichem Vorstellungsvermögen besitzen und dazu die Fähigkeit haben, diese Vorstellungen durch flexibles Disponieren über materielle, menschliche und finanzielle Mittel in konkrete Resultate umzuwandeln. Diesen Vorgang könnte man als zielgerichtete Verwirklichung von Konzepten oder, einfacher gesagt, als Management von Ideen bezeichnen.» Soweit der Autor.

#### «Management Science» sucht neue Führungsstile

Es ist klar, daß bei der Vielgestaltigkeit des heutigen Managements die Ausbildung der höheren Kader ein wesentlicher Bestandteil der Firmenpolitik sein muß. Die Teil-

nahme an Seminaren und das Verarbeiten der entsprechenden Fachliteratur sind bereits Selbstverständlichkeiten. Einen weiteren Schritt bedeutete bei SANDOZ die Bildung einer firmeninternen Arbeitsgruppe «Management Science», welche die Nützlichkeit neuer Erkenntnisse für die gesamte Tätigkeit des Managers prüft. Diese Arbeitsgruppe, das «Management Science Committee», setzt sich aus 7 Mitarbeitern der verschiedensten Ränge und Funktionen zusammen. Sie hat ihre Arbeit vor etwas mehr als zwei Jahren aufgenommen und trifft sich alle zwei bis drei Monate außerhalb Basels.

Als erstes Thema wurde «Organisation und Kreativität» gewählt, weil uns dies eines der wichtigsten Probleme schien, mit dem sich heute eine Geschäftsleitung auseinandersetzen hat. In diesem Zusammenhang sei schon hier festgehalten, daß sich die Kreativität nicht etwa auf die Forschung beschränken, sondern sich ausnahmslos in allen Gebieten optimal entfalten soll.

Das «Management Science Committee» hat sich nicht nur zum Ziel gesetzt, verschiedene Gebiete der Management Science anzugehen, sondern darüber hinaus vielleicht auch eine neue Form, einen neuen Stil des Managements zu finden. Die von dieser Gruppe gewählten Methoden und ihre Arbeitsweise sind zum Teil schon Hinweise darauf, welche Aspekte diese Form haben könnte; dabei muß man sich jedoch darüber im klaren sein, daß in einer Arbeitssitzung zum Teil andere Methoden verwendet werden als in einer wöchentlich wiederkehrenden Koordinationssitzung. Abwechslungsweise bereitet jeder Teilnehmer die Arbeitssitzung vor und leitet sie aber in einer Art, bei der er immer wieder versucht, die Ideen seiner Kollegen

\* Dr. Yves Dunant  
Delegierter des Verwaltungsrates der SANDOZ AG

herauszuarbeiten, sie mit vorher Gesagtem zu koppeln und dabei anregt, interessante Gesichtspunkte weiterzuentwickeln oder zu Ende zu denken. Es wird also schon durch die Form unserer Sitzungen versucht, etwas zum Hauptthema beizutragen, nämlich innerhalb der Arbeitsgruppe eine optimale Kreativität zu erzielen.

### Voraussetzungen von Kreativität

Zunächst ging es darum, die *Kreativität* zu definieren. Kreativität bedeutet, vorhandene Informationen neu zu ordnen, um zu einer neuen Erkenntnis zu kommen.

Im weiteren wurde die individuelle und die Gruppenkreativität diskutiert. Voraussetzungen für die individuelle Kreativität sind:

- das Vorliegen einer größtmöglichen Anzahl von Informationen, wobei es jedoch zu keiner Überflutung kommen darf;
- Klassifizierung der Informationen;
- geistiges und gefühlsmäßiges Engagement;
- laterales Denken, das spontan geschieht im Gegensatz zum vertikalen, überlegten Denken; das Kleine-Wahrscheinlichkeits-Denken, das intuitiv und nicht logisch erfolgt;
- Freiheit, Muße, Zeit;
- ein weitgehendes Befreitsein von Sorgen und Störungen;
- keine extremen ablenkenden Verhältnisse.

Selbstverständlich gelten die Voraussetzungen für die individuelle Kreativität ebenfalls für die Gruppenkreativität, wobei im zweiten Fall noch die Auswahl der Mitglieder, die Größe und die Organisation der Gruppe wichtig sind.

Wo liegen die Vorteile der Gruppenkreativität? Im Vorhandensein von mehr Material, in der Potenzierung, der gegenseitigen Stimulierung, in der Divergenz der Meinungen, der größeren Objektivität, der Zweckgerichtetheit und dem Sicherheitsgefühl der Beteiligten.

Die Nachteile: begrenzte Zeit (die Gruppe ist nur einige Stunden beisammen), Organisationsprobleme, psychologische Einschränkungen, Abnützung der Gruppe, was sich im Eintreten einer gewissen Konformität und in einem *allzu großen* Sicherheitsgefühl der Gruppe auswirkt.

Allgemein ist zu sagen, daß ein Team an und für sich nicht kreativ ist, sondern daß es unter gewissen Bedingungen für die Kreativität des einzelnen sehr fördernd sein kann.

Weiter wurden in der Arbeitsgruppe die Umweltfaktoren genannt, die nötig sind, um die Kreativität günstig zu beeinflussen. Folgende Punkte sind wesentlich:

- ein gesunder Wettbewerb: sportlich, offensiv und konstruktiv;
- Kontakt mit Menschen; er bringt neue Informationen und setzt einen steten Maßstab der eigenen Leistungen. Die Kontakte innerhalb der Gruppe dürfen aber nicht zur Bildung von Clubs oder Cliquen führen.

Weitere Punkte sind:

- das Recht, sich irren zu dürfen, das Recht zum Originellen, zum Ungeordneten;
- die Förderung der Risikofreudigkeit;
- die zeitliche und geistige Trennung zwischen Ideen und ihrer Beurteilung.

### Die Führung kreativer Gruppen

Wie soll eine Gruppe geführt werden, von welcher Kreativität erwartet wird? Zwei Momente sind hier von Wichtigkeit:

1. Der Gruppenleiter muß verhindern, daß einzelne Teilnehmer psychologisch durch die Gruppe ausgeschaltet werden oder es nicht wagen, sich an der Diskussion zu beteiligen, daß sie sich ausgeschlossen fühlen oder umgekehrt, daß einzelne Mitglieder versuchen, die Gruppe zu dominieren.
2. Es gibt Methoden, um Ideen gemeinsam zu formulieren und das Denk- und Vorstellungsvermögen zu fördern, z. B.
  - Der Leiter muß kreativ sein, aber nicht im gleichen Sinn wie die einzelnen Teilnehmer der Gruppe. Er muß durch die Art, wie er die Gruppe leitet, die Kreativität der Gruppenmitglieder fördern und die eigene Person im Interesse der Kreativität der anderen in den Hintergrund treten lassen.
  - Er muß sich auch außerhalb der Sitzungen mit dem einzelnen Teilnehmer befassen. Die Gruppe lebt ja nicht nur in der Sitzung.
  - Der Gruppenleiter darf nie nein sagen.
  - Er soll mehr zuhören als reden, die vorgebrachten Ideen sollen positiv betrachtet und im Dialog weiterentwickelt werden.
  - Er soll verhindern, daß Ideen zu früh abgewürgt werden.
  - Ideen müssen hierarchisch und in Prioritäten geordnet werden.
  - Die Gruppe darf nicht zu groß und nicht zu klein sein (6 bis 7 Mitglieder) und sollte, was ihre Aufgabe betrifft, auch eine nicht zu lange oder zu kurze Lebensdauer haben.
  - In einer Gruppe sollen Mitarbeiter sein, die moderne Techniken der Kreativitätsförderung kennen. (Es würde zu weit führen, hier auf Details einzugehen; ich verweise auf die entsprechende Fachliteratur.)
  - Um die Kreativität schließlich in die Tat umzusetzen, sind Ordnung und Disziplin notwendig.

Zu den Charakteristika eines Leiters einer kreativen Gruppe läßt sich folgendes sagen: Als Chef kommt nur eine wirkliche Persönlichkeit in Frage. Damit sind auch gewisse Voraussetzungen zur Kreativität gegeben: Geistesbreite, räumlich und zeitlich weitreichende geistige Fähigkeiten, Universalität, Durchhaltevermögen, Verantwortungsbewußtsein, Entscheidungsfähigkeit, Ausstrahlung. Kann man Leute für Kreativität schulen und wenn ja, wie?

### Grundlagen kreativer Prozesse

Es wurden zunächst einige Hypothesen aufgestellt über die Grundlage des schöpferischen Erfindungsprozesses und das Irrationale des kreativen Aktes:

- Die Fähigkeit der schöpferischen Erfindung (Kreativität) kann erhöht und entwickelt werden, indem man den psychischen Mechanismen des Schöpfens freien Lauf läßt;
- der Vorgang kann durch Methoden günstig beeinflusst werden.
- Beim Kreativitätsprozeß spielt das emotionelle Element eine größere Rolle als das intellektuelle.
- Wenn man die Chancen, ein Problem zu lösen, vergrößern will, kann und muß man vor allem in die irrationalen Elemente eindringen.
- Der Erfindungsprozeß scheint der gleiche zu sein, ob es sich um ein Individuum oder um eine Gruppe handelt.
- Man kann annehmen, daß für Kunst und Wissenschaft der grundlegende Erfindungsprozeß der gleiche ist.

Wie der Künstler wird auch der Wissenschaftler bei seiner Arbeit gewisse Regeln beobachten. Er empfindet das Bedürfnis, neue Dimensionen zu entdecken und Anerkanntes mit neuen Augen anzusehen. Eine bestehende Ordnung in Frage zu stellen, bedeutet noch lange nicht Anarchie. Die

Möglichkeit, die Kreativität systematisch verbessern zu können, ist eine Hypothese, die wir als gegeben hinnehmen müssen, solange das Gegenteil nicht bewiesen ist.

### Ordnung, Disziplin, Hierarchie im schöpferischen Prozeß

Wie steht es aber mit Autorität, Disziplin, Hierarchie und Ordnung, die *a priori* kaum als kreativitätsfördernd betrachtet werden können?

Was die Befugnisse betrifft, sind auf Stellung bezogener Einfluß (*position-based influence*) und auf Wissen bezogener Einfluß (*knowledge-based influence*) unerwünschte Extreme. In der Industrie hat der erstere wegen zunehmender Komplexität und den aufkommenden Kreativitätsbedürfnissen seine Wirksamkeit verloren und sich in Richtung des zweiten verlagert. Ideal wäre ein völliges Gleichgewicht von Wissen und Verantwortung.

Disziplin hängt mit Autorität zusammen. Abgesehen von gewissen Krisensituationen, wo rasch gehandelt werden muß, ist die freiwillige Disziplin der erzwungenen vorzuziehen, da sie Motivation und Kreativität fördert.

Das Problem der Hierarchie führt zur eigentlichen Kernfrage, welche *Organisation* eine optimale Kreativität gewährleistet. Die Organisationstheorie verlangt, daß sich Organisation und Tätigkeit decken. Die Informationstheorie fordert, daß Organisations- und Informationsnetz übereinstimmen. Die ständig sich ändernden Ziele, Aufgaben und Prioritäten eines modernen Unternehmens haben zur Folge, daß sich die Aktivitäten unablässig wandeln, woraus, laut den erwähnten Postulaten der Organisations- und Informationstheorie, eine ständig wechselnde Organisations- und Informationsstruktur resultieren müßte.

Eine fortwährend sich ändernde Organisation ist aber aus umweltsbedingten Gründen nicht möglich, und zwar aus juristischen, sozialen, persönlichen und psychologischen Motiven, z. B. aus dem Bedürfnis nach Kontinuität und Sicherheit.

Demzufolge muß das Unternehmen ein permanentes formelles Organisationsgerüst haben, das die umweltsbedingte und psychologisch notwendige Kontinuität gewährleistet, das gleichzeitig aber auch eine maximale Freiheit für die interne Arbeitsorganisation erlaubt.

Wenn wir dieses Organisationsgerüst als permanent bezeichnet haben, so schließt das nicht aus, daß dieses doch von Zeit zu Zeit geändert wird. Eine Organisation wirkt nämlich nur dann kreativitätsfördernd, wenn sie den Zielen des Unternehmens angepaßt ist. Ändert sich das Konzernziel wesentlich, so muß auch die Struktur geändert werden. Man kann sich aber auch vornehmen, jeweils systematisch nach einer gewissen Zeitspanne die bestehende Organisation neu zu überprüfen und sich dabei zu fragen, ob sie den gesetzten Zielen noch entspricht, ob sie erlaubt, diese zu erreichen. Im Pharma-Marketing nehmen wir größere oder kleinere Änderungen der Struktur alle vier Jahre vor; dabei gehen wir von der Überlegung aus, daß zur Erreichung eines neuen Umsatzvolumens auch eine entsprechende Organisationsstruktur gehört.

Die letzte Reorganisation fand Anfang dieses Jahres statt. Das Konzern-Marketing Pharma besteht seither aus drei Teilen: dem Produkt-Management, den in einer Gruppe zusammengefaßten Stabsfunktionen und den Internationalen Abteilungen. Im Vergleich zu den früheren vier Länderabteilungen sind diese drei Internationalen Abteilungen nicht nach geographischen oder sprachlichen Gesichtspunkten aufgebaut worden, sondern gemäß den Zielen des Unternehmens in den einzelnen Ländern. So umfaßt die Internationale Abteilung I die großen Industrieländer oder zum mindesten jene, in denen wir unsere wichtigsten Umsätze tätigen, die Interantionale Abteilung II die übrigen

Industrieländer und die Internationale Abteilung III alle Länder, die Importprobleme haben, spezielle Bedingungen aufweisen oder sich im Entwicklungsstadium befinden.

Das will heißen, daß wir für die Länder der Internationalen Abteilungen I und II eine gemeinsame Politik definieren können, aber für jene der Internationalen Abteilung III unsere Politik von Fall zu Fall je nach den spezifischen Gegebenheiten festlegen müssen. Die Gruppierung der wichtigsten Absatzländer in der Internationalen Abteilung I erlaubt es uns auch, deren Filialleiter im Sinne der partizipativen Direktion zum Fällen wichtiger Entscheide beizuziehen. Sie werden nach und nach zusammen mit der Leitung des Konzern-Marketing und der Departementsleitung ein Team bilden, das Politik und strategische Entscheidungen wesentlich beeinflusst. Dies ist um so nötiger, als unser nationaler Markt (*home market*) verglichen mit dem unserer ausländischen Konkurrenten klein ist und über 90 % unseres Umsatzes im Ausland getätigt wird. Das systematische Beiziehen der Leiter unserer wichtigsten Filialen entspricht daher der Logik der Situation und wird sich bestimmt fruchtbar auswirken.

Übrigens sind die im letzten Jahr von unserem Unternehmen erarbeiteten Führungsgrundsätze so konzipiert, daß partizipative Direktion, Direktion durch Ziele und *Management by Exception* die Säulen der Unternehmensführung bilden und so das Klima schaffen, das ein schöpferisches Arbeiten erlaubt.

### «Formelle» und «informelle» Organisation

Doch zurück zu den Fragen der Organisation. Allgemein gesagt, soll eine Organisation und überhaupt jede Ordnung so lange bestehen, bis genügend Informationen vorhanden sind, nach denen man sie beurteilen kann. Schon diese Forderung schließt aus, daß eine Organisation nach einer zu kurzen Zeitspanne geändert wird, da man ja deren Qualität erst an den Resultaten – und diese stellen sich kaum sofort ein – beurteilen kann.

Im Gegensatz zur formellen Organisation, wie sie das Organigramm aufzeigt, gibt es in jedem Unternehmen eine informelle Organisation, die laut David Conrath ohne bewußtes Planen entsteht, und zwar ursprünglich um individuelle oder organisatorische Bedürfnisse zu befriedigen, denen im Rahmen der formell anerkannten Struktur nicht Rechnung getragen wird.

Die informelle Organisation ist nicht unerläßlich für die Kreativität und fördert sie nicht immer. Sie *kann* aber fördernd wirken, indem sie den Informationsfluß erhöht, uneingeschränktes und intuitives Denken ermöglicht. Endlich fördert sie ein größeres persönliches Involvement, indem die formellen Ziele gegenüber den individuellen Zielen in den Hintergrund treten. Es besteht jedoch die Gefahr, daß die Ziele der informellen Gruppe nicht mit den Gesamtzielen des Unternehmens in Einklang stehen, woraus folgt, daß die Zielsetzungen in der Firma klar und verfügbar sein müssen, damit die informellen Gruppen, die sich bilden, Firmenzwecke verfolgen.

Es sollte immer wieder versucht werden, daß informelle und formelle Organisation mehr oder weniger übereinstimmen. Klaffen die beiden allzu stark auseinander, stimmt etwas in der Firma nicht. Ein totales Fehlen einer informellen Organisation wirkt sich dagegen störend auf die Kommunikation aus.

Wie vorher betont, wird das Organisationsgerüst so geschaffen sein, daß die interne Arbeitsorganisation optimal funktionieren kann.

Diese wird zweckorientiert aufgezogen, d. h. für jede Aufgabe, für jedes Projekt gibt es eine optimale Kombination von Personen, ein optimales Informationsnetz und eine optimale Arbeitsmethodik. Kommen verschiedene solcher

zweckgebundenen Organisationsformen oder Informationsnetze miteinander in Konflikt, müssen die dadurch entstehenden Probleme auf Grund der von den Gesamtzielen der Firma abzuleitenden Prioritäten gelöst werden.

#### Richtige Steuerung von Information als Hilfsmittel der Kreativität

Der hierarchische Weg muß in einer Organisation eingehalten werden, wenn er zur Erreichung der Ziele nötig ist und wenn die Information einen Entscheid der vorgesetzten Instanz impliziert. Dagegen ist die sogenannte Passelle zu fördern, d. h. die Kommunikation zwischen Instanzen gleicher Ebenen. Mit anderen Worten, Vorgesetzte sind nur dann im Detail zu informieren, wenn dies für ihre Arbeit oder einen Entscheid von Wert ist. Entscheide sind auf der tiefstmöglichen Ebene zu fällen, und nur wichtige Probleme werden bis zum Vorgesetzten heraufkommen. Dies bedingt, daß eine weitgehende Delegation erfolgt und daß ein Vertrauensverhältnis zwischen den einzelnen Stufen im Unternehmen besteht. Ein jeder wird seine Informationen so verwalten, daß er nur das Nötige weitergibt oder verlangt, zugleich aber dafür sorgt, daß keiner eine Information entbehrt, die für seine Arbeit nötig ist.

Für den Austausch von Informationen von einer Gruppe zur anderen soll die Information so kondensiert und interpretiert sein, daß sie der Sprache – im übertragenen Sinn – und der Zielsetzung der neuen Gruppe entspricht. Damit wird die Information direkt in das Gedankengut der neuen Gruppe integrierbar und bleibt nicht das Privileg eines Spezialisten, der zufälligerweise beiden Gruppen angehört. Dieser Übertragungsprozeß verlangt eine klare Definition der Gruppenziele und die Kommunikation dieser Ziele an die neue Gruppe.

Wenn die Steuerung von Informationen von jedem richtig gehandhabt wird, sollte die zur kreativen Arbeit nötige Zeit und Atmosphäre geschaffen werden. Daß dies zudem noch auf die Papierflut einen mäßigen Einfluß ausübt, wird kaum bedauert werden. Information plus Vertrauen schaffen Kommunikation, Vertrauen erfordert persönlichen Kontakt und schließt Anonymität aus.

Wenn eine Struktur als Arbeitsinstrument anerkannt wird, wird sie nicht mehr als Zwang empfunden, daher die Not-

wendigkeit, Organisationsprobleme des Unternehmens klar und objektiv zu besprechen und die Organisation und Hierarchie, die dadurch bedingt sind, anzuerkennen, und zwar nicht als eine soziale Gegebenheit, sondern als ein Arbeitsmittel, das durch die Anforderungen einer bestimmten industriellen Situation diktiert ist.

Das Aufstellen von übergeordneten, zweckorientierten Arbeitsgruppen erlaubt, die führenden Kräfte der Firma, getrennt von ihren spezifischen Gebieten, zweckgebunden und informell einzusetzen. Der Einsatz solcher Gruppen darf nicht institutionalisiert werden, sie werden nach Erreichung ihres Zieles wieder aufgelöst.

Das Kreativitätspotential einer Organisation wird schließlich weitgehend beeinflusst von der Art, wie sie gehandhabt wird, und von den Persönlichkeiten, aus denen sie besteht.

#### Das Profil des Managers in der kreativen Organisation

Aus dem bisher Gesagten kristallisiert sich auch das *Profil des Managers einer kreativen Organisation* heraus. Er wird, um es auf eine kurze Formel zu bringen, *Ergebnisorientiert (achievement-oriented)* und nicht *Machtorientiert (power-oriented)* sein. Er wird seine persönlichen Ziele mit denen des Unternehmens in Einklang bringen müssen. Auch wird er nach seinen Resultaten beurteilt werden, aber auch nach der Art, wie er diese erreicht, jene Art nämlich, die seiner Gruppe, Abteilung, seinem Departement oder Unternehmen eine optimale, sich nicht erschöpfende Kreativität sichert. Vorgesetzte auf jeder Stufe, kurz alle jene, welche die Verantwortung für Menschen tragen, werden es immer mehr als eine ihrer wichtigen Aufgaben betrachten, die Tätigkeit ihrer Mitarbeiter schöpferisch zu gestalten, was auch wesentlich dazu beitragen wird, die hie und da erwähnte Deshumanisierung im Betrieb zu verhindern. Diese Haltung des modernen Managers wird es auch erlauben, einige der heute der Industrie noch kritisch gegenüberstehenden jungen Leute für sich zu gewinnen. Dies wird um so mehr der Fall sein, wenn auch die Ziele und die Politik einer Firma sich harmonisch in die Bedürfnisse der Allgemeinheit eingliedern, eine Voraussetzung, ohne die das Überleben und Expandieren eines Unternehmens ohnehin nicht mehr denkbar ist.

## Management Development



Die Konzernleitung ist bei CIBA-GEIGY das oberste exekutive Organ der Geschäftsleitung.

Wie ihr Name sagt, leitet sie den Konzern. Das beinhaltet zum wesentlichen Teil, daß sie alles unternimmt, damit die oberen Führungsstellen «richtig» besetzt sind – mit Männern, die nach Charakter, Fähigkeiten, Ausbildung und Erfahrung die nötigen Voraussetzungen mitbringen – und auch in den nächsten Rängen geeignete Nachwuchskräfte in genügender Anzahl vorhanden sind und vorbereitet werden. Dies bedingt eine systematische Betreuung dieses wichtigen Gebietes, aus der Perspektive des einzelnen Mitarbeiters wie aus der Perspektive des Unternehmens als Ganzes. In einer multinationalen Unternehmung haben wir dabei den Vorteil, Mitarbeiter verschiedenster geographischer Herkunft in anderen Ländern einzusetzen, womit dem einzelnen größte Entfaltungsmöglichkeiten offen stehen.

Der Konzernleitung – und mit ihr allen Stufen des Management – fällt also eine Aufgabe der Auslese, der Förderung und der Schulung zu. Diese Aufgabe ist komplex; deshalb ist der Konzernleitung der Stab «Management Development» zugeordnet, den sie auf diesem Gebiet beratend und ausführend einsetzt.

Die zwei folgenden Artikel berichten über die Tätigkeit dieses Stabes, vor allem aber darüber, wie Management Development in unserem Konzern als eine Aufgabe aller Führungskräfte verstanden wird. Im ersten Beitrag beleuchtet Dr. J. Leupold, der Leiter der Stabsstelle, die Rolle der Laufbahn-Planung; im zweiten Artikel befaßt sich einer seiner Mitarbeiter, Dr. W. von Niederhäusern, mit der Management-Ausbildung, die er in den letzten Jahren betreut hat.

S. Koechlin  
Vorsitzender der Konzernleitung



## Laufbahn-Planung

Von J. Leupold \*

### Ein Schlagwort moderner Personalpolitik

«Laufbahn-Planung» oder «Karriere-Planung» ist eines der Schlagworte moderner Personalpolitik. Die Überzeugung, daß auf diesem Gebiet etwas geschehen sollte, ist ziemlich weit verbreitet, aber die Schwierigkeiten fangen an, sobald man nach praktischen Lösungen sucht. Schon der Begriff «Laufbahn-Planung» ist vieldeutig und kann beim Gesprächspartner recht verschiedene Vorstellungen hervorrufen. Die einen bringen ihn sofort mit einer verhältnismäßig starren Aufstiegsregelung in Zusammenhang, wie sie in gewissen staatlichen Verwaltungen bestehen soll. Andere wieder denken an gewisse englische und amerikanische Großkonzerne, die mit ihren Ansprüchen an die geographische Beweglichkeit der Mitarbeiter und in der Laufbahn-Planung über viele Jahre hinaus sehr weit gehen. Oft mischen sich auch Befürchtungen ein, diese Planung bringe die Abgabe langfristiger Karriere-Versprechen mit sich, und das Management binde sich in ungebührlicher Weise die eigenen Hände.

Wie stellt sich dieses Problem nun im CIBA-GEIGY-Konzern, und auf welche Art und Weise haben wir seine Lösung in Angriff genommen? Bevor ich diese Fragen beantworte, möchte ich vorausschicken, daß ich den Begriff der «Laufbahn-Planung» jenem der «Karriere-Planung» eindeutig vorziehe. «Karriere» hat immer die Nebenbedeutung der erfolgreichen Laufbahn und begünstigt daher die irrtümliche Auffassung, daß unsere Planung einen erfolgreichen Aufstieg garantiere.

### Unsere Aufgabe

Mit der Laufbahn-Planung befassen wir uns bei CIBA-GEIGY vor allem in unserer der Konzernleitung unterstellten Stabsstelle Management Development. Sie hat zur Aufgabe, in enger Zusammenarbeit mit der «Linie» dafür zu sorgen, daß im oberen Kader des ganzen Konzerns

- die Aus- und Weiterbildung laufend stattfindet und
- die Besetzung vakanter Stellen vorbereitet und sichergestellt wird, ferner daß
- in den Rängen unterhalb dieses oberen Kadern die sogenannten Nachwuchskräfte identifiziert und entwickelt werden.

Wenn wir diese Aufgabe lösen wollen, müssen wir uns vorerst zwei grundlegende Fragen stellen:

1. «Wen werden wir in Zukunft brauchen?» oder «Welche oberen Kaderstellen werden künftig zu besetzen sein?»
2. «Wer wird uns dafür zur Verfügung stehen?»

In einem weiteren Schritt haben wir dann die sich daraus ergebenden Antworten aufeinander abzustimmen. Dabei gilt

es, die Maßnahmen auszumachen, die sicherstellen können, daß die konkret benötigten Kader zur rechten Zeit, in möglichst guter Qualität und mit der nötigen Ausbildung versehen, dort, wo man sie brauchen wird, zur Verfügung stehen.

### Möglichkeiten und Grenzen unserer Planung

Das alles ist natürlich leichter gesagt als getan. Einerseits ist klar, daß eine Lösung nur auf dem Wege der Planung gefunden werden kann; andererseits sind einem solchen Vorgehen aber von vorneherein sehr wesentliche Grenzen gesetzt. Sie bestehen einmal darin, daß sich unser Unternehmen seine Anpassungsfähigkeit an die Umwelt – an die Konkurrenz, Märkte, Technologie, wirtschaftliche und politische Lage – vollumfänglich bewahren muß. Als Unternehmen der freien Wirtschaft sind wir ein kämpfender Verband und haben, nach militärischem Muster, unsere Taktik, Formation und Schwerpunktbildung weitgehend dem Gelände und dem Gegner anzupassen. In der Praxis bedeutet das, daß wir zu rechnen haben mit Diversifikationen in neue Gebiete, Akquisitionen von Drittfirmen, Abstoßen gewisser Firmenteile, Fusionen, Verschiebungen der investitionsmäßigen Schwerpunkte und neuen Führungssystemen mit den sich daraus ergebenden Umwälzungen.

Eine weitere Grenze der Planbarkeit liegt in dem Umstand, daß unsere oberen Kader wie auch die Nachwuchskräfte einer ununterbrochenen, intensiven Bewährungsprobe unterworfen sind. Ihr Ergebnis ist nur schwer auf Jahre hinaus vorausszusehen. Der Mitarbeiter hat sich von Stufe zu Stufe und auch durch die Phasen der individuellen Persönlichkeitsentwicklung hindurch zu bewähren, und dabei ergeben sich im Laufe der Zeit natürlich manche positive wie auch negative Überraschungen.

Schließlich wird die Planung auch durch so einfache Fakten «gestört», wie, ob und wann ein Mitarbeiter heiratet, ob seine Frau z. B. bereit ist, ins Ausland zu ziehen, ob sie Kinder haben, und wie alt diese sind.

### Die MD-Planung

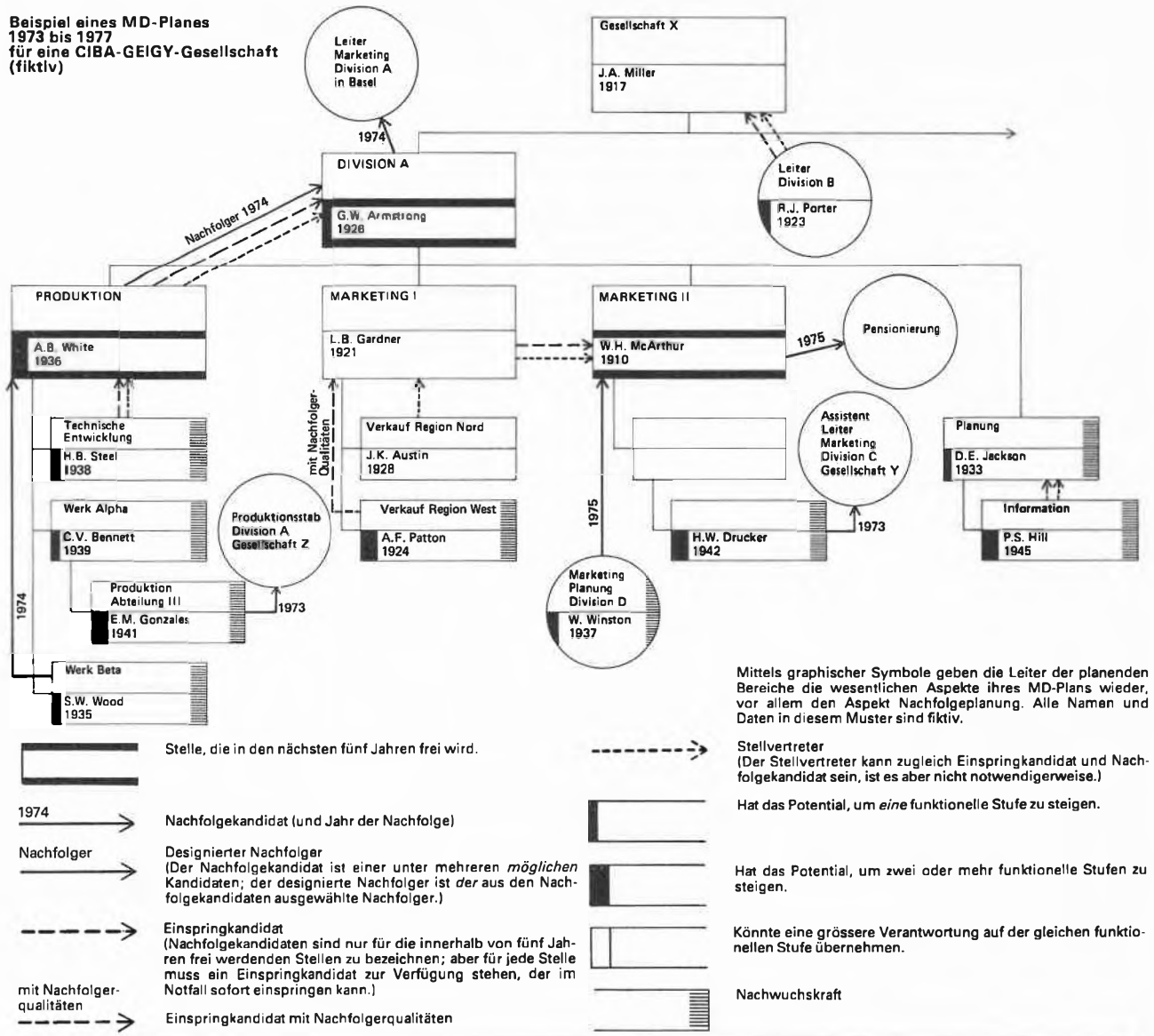
Wir standen also von Anfang an vor dem Problem, eine Management-Development-Planung mit genügender Tiefe in die Zukunft aufzustellen, zugleich aber sorgfältig darauf zu achten, daß diese nicht starr wird, sondern beweglich bleibt; erst damit wird sie realistisch.

Die Lösung, die wir gefunden haben, sieht wie folgt aus: Der Leiter jeder Konzerngesellschaft und, im Stammhaus, die Leiter der Divisionen, Funktionen, Regionsdienste und Stäbe stellen jährlich einen sogenannten Management-Development-Plan oder MD-Plan auf. Dieser soll im wesentlichen auf die folgenden fünf Fragen Antwort geben:

1. Welche voraussichtlichen Vakanzen ergeben sich in den nächsten fünf Jahren im oberen Kader des betreffenden Bereiches?
2. Welche Mitarbeiter kommen nach der Auffassung des betreffenden Leiters für die Nachfolge in diese Vakanzen in Frage – oder wie wir das formulieren: Wer sind die Nachfolgekandidaten?
3. Wer eignet sich – diese Frage erhebt sich für alle oberen Kaderstellen – als sogenannter Einspringkandidat? Der angesprochene Leiter muß sich also gedanklich auf die Eventualität vorbereiten, daß einer seiner Mitarbeiter auch unvorhergesehenerweise plötzlich ausfallen könnte; sei es, daß er «unters Trämli kommt», wie man in Basel sagt, oder daß er plötzlich an einer anderen Stelle des Unternehmens dringend gebraucht und dorthin abgezogen wird.

\* Dr. J. Leupold  
Leiter der Stabsstelle Management Development

**Beispiel eines MD-Planes  
1973 bis 1977  
für eine CIBA-GEIGY-Gesellschaft  
(fiktiv)**



Mittels graphischer Symbole geben die Leiter der planenden Bereiche die wesentlichen Aspekte ihres MD-Plans wieder, vor allem den Aspekt Nachfolgeplanung. Alle Namen und Daten in diesem Muster sind fiktiv.

4. Welches sind die sogenannten Nachwuchskräfte, die Mitarbeiter, welche heute noch nicht zum oberen Kader gehören, aber nach dem Urteil des zuständigen Leiters das Potential zu besitzen scheinen, um früher oder später einmal in dieses aufzusteigen? Für jede Nachwuchskraft verlangen wir nun einen Laufbahn-Plan, auf den ich später noch zu sprechen komme.
5. Schließlich soll der MD-Plan diejenigen Maßnahmen zeigen, die auf Grund der Antworten auf die Fragen 1 bis 4 für die Ausbildung und Vorbereitung dieser Nachfolge- und Einspringkandidaten sowie der Nachwuchskräfte geplant sind.

Mit diesen jährlich zu erstellenden MD-Plänen wollen wir erreichen, daß die Leiter der großen Einheiten im Konzern das Management Development bewußt, als wichtigen Teil ihrer Führungsaufgabe, selber betreuen und sich laufend zusammen mit uns um die Bereitstellung, die Nachfolge und die Ausbildung für ihren oberen Kaderbereich kümmern.

Die MD-Pläne erlauben uns auch, die Nachfolgefragen und Laufbahnfragen konzernweit zu koordinieren. Dies ist in steigendem Maße nötig, weil die Verschiebungen von oberen Kadern und Nachwuchskräften vielfach über Lan-

desgrenzen hinausführen. Sie gehen immer häufiger auch über die Grenzen einer bestimmten Division oder Funktion hinaus und sollen dem einzelnen während seiner Laufbahn wenn möglich von der Linie in einen Stab und aus dem Stab eventuell von neuem in die Linie führen. Hier ist es nötig, eine Übersicht über den ganzen Konzern zu gewinnen.

Im weiteren dienen die MD-Pläne auch als Instrument der Konzernleitung. Da sie sich bewußt ist, wie weitgehend der Erfolg und die Zukunft des Unternehmens in der Heranbildung und Auswahl der jeweils bestgeeigneten Leute begründet sind, wünscht sie zu wissen und gegebenenfalls darauf Einfluß zu nehmen, wer für die wesentlichen Posten als Nachfolge kandidat vorgesehen ist.

**Fragen von zwei Seiten her**

Im Blick auf die erforderliche Flexibilität unserer Organisation und angesichts ihrer Größe und Komplexität wäre es praktisch gar nicht möglich, eine mehrjährige, in erster nehmen, die alle Stufen des Unternehmens umfassen würde. Daher beschränken wir uns bei der Bedarfsplanung auf die oberen Kader: die drei bis vier obersten Führungs-

ebenen mit etwa 1500 Personen im ganzen Konzern (aus einem Gesamtbestand von 70 000 Mitarbeitern).

Für die noch auf unteren Stufen befindlichen Nachwuchskräfte drängt sich eine andere Fragestellung auf. Bei ihnen fragen wir in erster Linie vom Mitarbeiter her: «Wen haben wir zur Verfügung, und wie könnten wir ihn einsetzen?» Für diese Laufbahn-Planung nennt der Leiter jeder großen Konzerneinheit alljährlich im MD-Plan diejenigen Mitarbeiter, die er als Nachwuchskräfte qualifiziert. Daraus ergibt sich einmal eine gewisse statistische Übersicht über den Kadernachschub. Viel wichtiger aber ist, daß jeder Leiter mit der Bestimmung seiner Nachwuchskräfte auch die Verpflichtung übernimmt, für deren aktive Entwicklung zu sorgen, bis sie – fortlaufende Bewährung vorausgesetzt – in absehbarer Zeit den Anschluß an die Nachfolgeplanung des oberen Kaders finden.

### Laufbahn-Planung für Nachwuchskräfte

Vorerst ist es für die junge «Nachwuchskraft» gar nicht so wichtig, was mit ihr geschieht, sondern vor allem, daß etwas mit ihr geschieht, und zwar innert nützlicher Frist. Normalerweise sind Mitarbeiter, die als Nachwuchskräfte in Frage kommen, bei ihrem Eintritt in die Firma etwa 30 Jahre alt. Ein allfälliger Aufstieg ins obere Kader sollte sich bei uns in der Regel nicht allzulange über das 40. Altersjahr hinauszögern. Folglich stehen nur zwei volle MD-Planungsperioden von fünf Jahren zur Verfügung, um erstens herauszufinden, ob der Mann neben seinem Können als Spezialist auch die Manager-Eigenschaften zeigt, die ihn zur Nachwuchskraft stempeln, und um zweitens gegebenenfalls die Ausbildung und stufenweise Erprobung in Form einer Laufbahn so weit voranzutreiben, daß der Mann innert nützlicher Frist tatsächlich mit gutem Gewissen ins obere Kader nachgezogen werden kann. Die Zeit ist also knapp, und die Gefahr ist unbestreitbar, daß solche Leute, da sie auch auf unterer Stufe wertvolle Mitarbeiter sind, zu lange am gleichen Ort und zu weit unten gehalten werden. Wesentlich ist, daß die Vorgesetzten bereit sind, den Mann aktiv zu erproben, ihn in die entsprechenden Verantwortungen zu setzen, zu «rotieren» und dabei vor allem seine Manager-Fähigkeiten zu entwickeln. Dieser Prozeß setzt Vorgesetzte voraus, die von der Wichtigkeit des Management Development für die Zukunft des Unternehmens überzeugt sind; denn kurzfristig bedeutet diese Ausbildung und Linie auf den Bedarf basierende Nachfolgeplanung vorzuerprobung der Nachwuchskräfte für die direkten Vorge-

setzten vor allem Arbeit, Komplikationen, Risiko und Störung der täglichen Geschäfte. Ist diese Überzeugung aber bei einem Vorgesetzten und bei einer genügenden Anzahl seiner Kollegen im In- und Ausland verankert, so ergeben sich bei der Aufstellung des konkreten Laufbahn-Plans meist keine allzu großen Probleme.

Wesentlich ist, daß dieser Plan alljährlich im Zuge der MD-Planung kritisch überprüft wird. Dabei wird einmal beurteilt, ob sich die Nachwuchskraft im laufenden Jahr bewährt hat oder nicht; vielleicht hat es sich sogar gezeigt, daß sie die Qualifikation als Nachwuchskraft nicht mehr verdient. Im weitern betrachten wir den Plan im Lichte allfälliger eingetretener organisatorischer oder personeller Umstellungen, die unter Umständen eine Neuanpassung verlangen.

In diesem Zusammenhang ist auch wichtig, daß wir in nächster Zeit im ganzen Konzern die periodische schriftliche Mitarbeiterbeurteilung für obere Kader und Nachwuchskräfte einführen wollen. Damit verbunden sehen wir das periodische Beurteilungsgespräch zwischen Vorgesetzten und Mitarbeitern vor. Dieses soll jeweils auch die Fragen der Laufbahnwünsche und -möglichkeiten beschlagen und wird damit zu einem wichtigen Teil unserer Laufbahn-Planung.

### Gegenseitige Erziehung

Abschließend möchte ich darauf hinweisen, daß natürlich bei der Laufbahn-Planung die Frage der zur Verfügung stehenden Möglichkeiten und Bedürfnisse des Unternehmens eine wichtige Rolle spielt. Wenn wir uns auch bemühen, den Begabungen, Wünschen und Plänen der Nachwuchskraft weitgehend Rechnung zu tragen, so sind doch von der Unternehmung her – z. B. in bezug auf das Tempo des Aufstiegs – gewisse Grenzen gesetzt. Gerade deshalb ist es so wichtig, daß der Laufbahn-Dialog zwischen Unternehmen und Nachwuchskraft frühzeitig einsetzt und periodisch wiederholt wird.

Dieser Dialog kann, wenn er richtig geführt wird, eine gegenseitige Erziehung bewirken:

Auf der einen Seite lernt das Unternehmen laufend die Auffassungen, Haltungen und Wünsche der künftigen Führungsgeneration kennen und hat so die Möglichkeit, sich damit auseinanderzusetzen. Auf der andern Seite lernt die Nachwuchskraft frühzeitig die realen Möglichkeiten, die das Unternehmen ihr bieten kann, richtig einzuschätzen und zu ihrer eigenen fortschreitenden Entfaltung auszunützen.



## Management-Ausbildung

Von W. von Niederhäusern \*

Planung zur Feststellung gelangen, daß die Fähigkeiten eines Mitarbeiters den Anforderungen seiner gegenwärtigen Stelle oder eines Postens, für den er vorgesehen ist, nicht ganz entsprechen, versuchen wir, diese Diskrepanz zu beheben oder zu vermindern. Wir können, wo das möglich ist, die Ansprüche der Stelle herabsetzen; wir streben aber vor allem an, die Fähigkeiten des Mitarbeiters zu entwickeln. Dazu dient – im Rahmen des MD – die Management-Ausbildung.

Hier drängen sich zwei Fragen auf:

Was heißt überhaupt Management? Wofür schulen sich Mitarbeiter, wenn sie eine Management-Ausbildung durchlaufen?

Unter Management verstehen wir zunächst jede führende Tätigkeit, und zwar nicht nur in Wirtschaftsunternehmen, sondern auch in anderen Organisationen, z. B. in Verwaltungen und Vereinen. In privatwirtschaftlichen Firmen ist

### Was heißt Management?

Management Development beruht, wie Dr. J. Leupold gezeigt hat, auf der MD-Planung. Wenn wir im Rahmen dieser

\* Dr. W. von Niederhäusern, zur Zeit CIBA-GEIGY S. p. A., Saronno (Va, Italien)

Management jede Tätigkeit, die als eine Form der Unternehmensführung anzusehen ist, sei es, daß sie Menschenführung umfaßt, sei es, daß sie auch ohne Menschenführung einen substantiellen Beitrag an die Leitung des Unternehmens enthält.

Management hat zwei Aspekte, einen menschlichen und einen sachlichen; es setzt sich aus zwei Funktionen zusammen: der Menschenführung und der sachlichen Leitung. Menschen führen heißt, mit ihnen zusammen etwas erreichen. Gute Menschenführung zeichnet sich dadurch aus, daß mit gegebenen Mitteln viel erreicht wird und daß die Mitarbeiter dabei ein Gefühl persönlicher Befriedigung und Erfüllung erleben. Die andere Funktion des Managements, der Leitungsaspekt, besteht in der Bewältigung von Sachproblemen. Typische Sequenzen dieses Prozesses sind das Vorbereiten, Treffen und Verwirklichen von Entscheidungen oder, mit anderen Worten, das Planen, Entscheiden, Anordnen und Kontrollieren.

Die vollständige Management-Ausbildung umfaßt immer beide Aspekte des Managements, den menschlichen und den sachlichen, die Funktion der Führung und diejenige der Leitung, während die einzelne Ausbildungsmaßnahme einen Aspekt stärker betonen oder sich sogar ausschließlich auf ihn konzentrieren kann.

Da der Manager immer ein handelnder Mensch ist, hat die Management-Ausbildung stets eine Änderung seines Verhaltens zum Ziel. Diese kann nicht direkt erreicht werden; es gibt aber drei Ansatzpunkte, die dazu führen: die Mehrung des Wissens, das Einüben neuer Fähigkeiten und die Änderung der Einstellung.

Die Mehrung des Wissens gehört zur Ausbildung auf allen Stufen des Managements. Es ist überhaupt keine Ausbildung denkbar, die nicht mit einer Mehrung des Wissens, zumindest in Gestalt der Öffnung neuer Einsichten, verbunden wäre.

Das Einüben neuer Fähigkeiten geschieht vor allem auf den Stufen des unteren und des mittleren Managements. Das hat zwei Gründe. Fähigkeiten und Fertigkeiten werden in jüngeren Jahren leichter angeeignet als im höheren Alter. Auch spielen die erlernbaren Fähigkeiten und Fertigkeiten im unteren und mittleren Management die größere Rolle, während im oberen Management der Persönlichkeitsstruktur die größere Bedeutung zufällt.

Die Änderung der Einstellung kann vor allem dort von Bedeutung sein, wo es um die Beziehungen zu den Mitmenschen und damit auch um die Probleme der Menschenführung geht. Es zeigen sich immer wieder Fälle, in denen Fortschritte nur erzielt werden können, wenn eine Änderung der Einstellung vorausgegangen ist.

#### **Ausbildung «on the job» und «off the job»**

Was die Methode der Ausbildung betrifft, so unterscheiden wir eine Ausbildung «on the job» und eine Ausbildung «off the job», mit anderen Worten: die laufende Ausbildung durch Mitarbeiter und Vorgesetzte am Arbeitsplatz und die systematische Ausbildung außerhalb des Arbeitsplatzes, z. B. in Kursen und Seminaren. Bis vor einigen Jahren gab es auf dem Gebiet des Managements praktisch nur die erste Art der Ausbildung. Der Mitarbeiter trat als Spezialist in die Firma ein, bewährte sich dank seinem Wissen und Können in seinem Fach, stieg zum Manager auf und lernte durch Erfahrung, was er glauben lernen zu müssen. Diese Art der Ausbildung mag bis vor einigen Jahren genügt haben, obwohl sie zweifellos mit großem Verschleiß verbunden war. Aber sie allein genügt um so weniger, je komplizierter die menschlichen und fachlichen Zusammenhänge im Unternehmen werden. Auf allen Stufen stellen die Führung wie die Leitung immer höhere Ansprüche.

Um diesen einigermaßen Genüge zu tun, ist eine systematische Ausbildung unerlässlich.

Immer noch steht aber im Vordergrund die Ausbildung «on the job», die im direkten Verhältnis zwischen Mitarbeiter und Vorgesetztem erfolgt. Immer noch gehen die entscheidenden Impulse vom Mitarbeiter selber aus. Er muß wissen, was er erreichen will, und er muß merken, was ihm dazu fehlt. Immer noch ist sein direkter Vorgesetzter sein erster Helfer; er fördert ihn, ohne ihn zu überfordern. Er unterstützt den Aufbau eines gesunden Selbstbewußtseins, indem er die Stärken anerkennt und entwickelt, aber auch auf Fehler aufmerksam macht und es dem Mitarbeiter gelegentlich erleichtert, sich dieser oder jener Schwäche bewußt zu werden. Zusammen besprechen Mitarbeiter und Vorgesetzter die Maßnahmen zur Verbesserung der Leistungen und die Pläne für den weiteren Einsatz.

Die Maßnahmen, an die man beim Begriff «Ausbildung» in der Regel zuerst denkt, Kurse und Seminare, sind nur als Ergänzung einer solchen laufenden Aus- und Weiterbildung am Arbeitsplatz möglich. Auch dazu geht der Anstoß von der Linie aus. Die Linienvorgesetzten müssen sich überlegen, was ein Mitarbeiter braucht, sei es an der jetzigen Stelle, sei es an weiteren Stellen, für die er vorgesehen ist. Festgehalten wird der Ausbildungsbedarf im Beurteilungsbogen und, gestützt darauf, im MD-Plan, der von den Stammhausbereichen und von den Konzerngesellschaften eingereicht wird. Von diesem Bedarf ausgehend, unterbreiten die Bereiche entweder selber Vorschläge für Ausbildungsmaßnahmen oder sie erwarten solche von uns.

#### **Externe und interne Ausbildung**

Wird ein Kurs oder ein Seminar gewählt, bleiben grundsätzlich zwei Möglichkeiten offen: entweder ein externer Kurs, wie er auf dem Markt von irgendeiner Schule angeboten wird, oder ein interner Kurs, den wir innerhalb der Firma durchführen. Die externen Kurse haben den Vorteil, daß sie fix und fertig angeboten werden und innert kurzem absolviert werden können; es braucht nicht mehr als die Anmeldung und die Bezahlung der Kursgebühr. Sie bieten den Teilnehmern auch die Gelegenheit, außerhalb der Firma neue Ideen und neue Personen kennenzulernen, den Stand der Lehre zu hören und zu erfahren, wie die Praxis in andern Firmen aussieht. Interne Kurse dagegen brauchen eine gewisse Zeit, bis sie konzipiert und entwickelt sind. Die Vorbereitung kostet Mühe und Geld, so daß interne Kurse gegenüber externen nur dann billiger werden, wenn sie einer größeren Zahl von Mitarbeitern angeboten werden können. Sie haben aber den großen Vorteil, daß sie spezifisch auf die Bedürfnisse der Firma und der Mitarbeiter ausgerichtet werden können und die Integration innerhalb des Kadern der Firma fördern; die Leute lernen einander kennen und bauen Widerstände gegeneinander ab.

Zwischen externen und internen Kursen gibt es eine Mittellösung: die sogenannten «internen Standard-Kurse», die als fertige Einheiten von externen Instituten angeboten, aber firmenintern durchgeführt werden. Diese Standard-Kurse haben wie die externen Kurse den Vorteil, daß sie verfügbar sind und keine kostspielige Vorbereitung erfordern. Sie erzielen als interne Kurse eine gewisse Integrationswirkung. In Kauf zu nehmen ist, daß sie nicht speziell auf unsere Bedürfnisse zugeschnitten sind, wobei immerhin die Möglichkeit besteht, sie mit firmenspezifischen Teilen zu verbinden.

#### **Lange und kurze Kurse**

Der Dauer nach unterscheiden wir lange und kurze Kurse: lange Kurse dauern zwei Wochen und länger, kurze Kurse

weniger als zwei Wochen. Die Unterscheidung treffen wir vor allem aus praktischen Gründen. Bei langen Kursen setzen wir eine durchgehende Planung voraus, indem der Ausbildungsbedarf im MD-Plan angemeldet und der Kurs als Antwort auf diese Bedarfsmeldung im weiteren MD-Planungsprozeß vorgesehen wird. Bei kurzen Kursen dagegen ist es schwierig, den Bedarf abschließend ein Jahr im voraus zu planen. Deshalb nehmen wir in einem bestimmten Rahmen ständig Anmeldungen entgegen, davon ausgehend, daß der Bedarf laufend zutage tritt, nicht zuletzt unter dem Eindruck von Kursprospekten, die einem auf den Schreibtisch fliegen.

Ein weiterer Unterschied besteht darin, daß sich die Stabsstelle Management Development nur im Stammhaus um kurze Kurse kümmert. Hier handeln die Konzerngesellschaften vollkommen selbständig; die Einschaltung einer zentralen Stelle wäre weder gerechtfertigt noch durchführbar. Bei den langen Kursen dagegen übernehmen wir eine koordinierende Funktion. Alle Vorschläge für lange Kurse müssen in den MD-Plänen vorgebracht werden. Unsere Rolle verstärkt sich, wenn der vorgesehene längere Kurs an einer «Business School of International Reputation» stattfinden soll. Als solche haben wir auf einer von uns zusammengestellten Liste eine Reihe von Universitäten, Management-Instituten und Business Schools bezeichnet, die weltberühmt sind und qualitativ führende längere Management-Kurse anbieten. Dazu gehören in den USA z. B. Harvard und Stanford, in Europa das CEI (Centre d'Etudes Industrielles) in Genf, das IMEDE (Institut pour l'Etude des Méthodes de Direction de l'Entreprise) in Lausanne und das INSEAD (Institut Européen d'Administration des Affaires) in Fontainebleau.

Das weltweite Angebot solcher Kurse ist begrenzt, und die meisten – gerade die führenden – Institute nehmen vom gleichen Konzern pro Kurs nur einen oder einige wenige Teilnehmer auf. Deshalb ist es unerlässlich, die Anmeldungen für solche Institute zu koordinieren und dafür Prioritäten zu setzen. Aus diesem Grund besteht in unserem Konzern die Regelung, daß zu «Business Schools of International Reputation» Anmeldungen nur von zwei Stellen ausgehen: von der CIBA-GEIGY-Gesellschaft im Land, in dem die Business School liegt, für ihre eigenen Mitarbeiter, und vom Management Development für alle übrigen Mitarbeiter des Konzerns.

Zwischen der lokalen Gesellschaft und uns werden alle Anmeldungen im voraus abgesprochen.

#### **Generelle und funktionelle Management-Kurse**

Nach ihrem Inhalt unterscheiden wir General-Management-Kurse, funktionelle Management-Kurse und Kurse über einzelne Fähigkeiten oder Methoden. General-Management-Kurse umfassen das Management als Ganzes. Fast immer handelt es sich um längere Kurse, deren Dauer sich von drei bis vierzehn Wochen erstreckt. Am häufigsten sind vier- bis sechswöchigen Kurse. Daneben gibt es auch Einjahreskurse, z. B. am IMEDE in Lausanne, am CEI in Genf, am MIT in Boston und an der Stanford University bei San Francisco. Diese einjährigen Kurse geben jungen Managern mit einigen Jahren Praxis in der Wirtschaft Gelegenheit, sich mit der modernen Lehre des Managements systematisch vertraut zu machen.

Zu den funktionellen Management-Kursen zählen wir solche wie Management of Research and Development, Management of Production oder Marketing Management. Hier ist die Abgrenzung gegen die Fachkurse manchmal nicht ganz leicht. Um ein Beispiel zu geben: Wenn ein junger kaufmännischer Angestellter einen Marketing-Kurs besucht, um sich auf Marketing zu spezialisieren, so betrachten wir

das als Fachausbildung, die nicht in die Zuständigkeit des Management Development fällt. Wenn ein Marketing-Mann in gehobener Position nach einigen Jahren Praxis einen Marketing-Management-Kurs nimmt, so ist das für uns in der Regel ein funktioneller Management-Kurs, da wir davon ausgehen, der Mann wolle nicht die Elemente des Faches lernen, sondern sich mit der managementmäßigen Behandlung desselben vertraut machen. Wenn ein Mitglied einer Divisionsleitung, das eine naturwissenschaftliche Ausbildung und Laufbahn in einem technischen Sektor hinter sich hat, einen Marketing-Management-Kurs besucht, so betrachten wir das als Teil einer allgemeinen Management-Ausbildung, in der Meinung, der Betreffende wolle sich nicht auf Marketing spezialisieren, sondern seine allgemeine Management-Ausbildung abrunden, um seiner Rolle als Mitglied der Divisionsleitung gerecht zu werden. Je nach dem Zusammenhang, in dem ein Kurs genommen wird, hat er eine andere Bedeutung.

Als Beispiel von Kursen über einzelne Fähigkeiten und Methoden möchte ich Schnellesen, Rhetorik, Konferenzleitung, Menschenführung, Problemanalyse und Entscheidungsfindung sowie quantitative Methoden des Managements erwähnen. Sie sind entweder kurze Kurse, die nur einige Tage dauern und der Einführung in die Methode dienen, oder sie finden periodisch statt, erstrecken sich über mehrere Wochen oder Monate und haben die Beherrschung der Methode zum Ziel. Naturgemäß werden sie mehr vom unteren und mittleren als vom oberen Management benützt.

#### **Interne Management-Ausbildung**

Nun zu der internen Management-Ausbildung, auf der das Schwergewicht liegen muß (aber bisher noch nicht gelegen hat, wurden doch 1971 wesentlich mehr externe als interne Kurstage absolviert), weil sie auf unsere eigenen Bedürfnisse zugeschnitten ist und die Integration unseres Kaderns fördert.

Wir sind der Meinung, daß ein so großer, so komplexer und dermaßen auf Innovation und Kreativität ausgerichteter Konzern wie CIBA-GEIGY ein laufendes Programm gemeinsamer interner Management-Ausbildung haben muß, um seine Schlagkraft als Gruppe zu erhalten und auszubauen. Diese Anstrengungen müssen vom Konzern als Ganzem getragen sein. Aus diesem Grunde wurde ein Konzern-Programm-Komitee gebildet, in dem neben der Zentrale auch die Konzerngesellschaften vertreten sind, mit dem Ziel, gemeinsam das für den Konzern notwendige Ausbildungsprogramm zu entwickeln.

1971 wurde der Anfang gemacht, zunächst für die Zentrale. Die Geschäftsleitung veranstaltete für das obere Management des Stammhauses ein viertägiges Seminar, in dem die vom Konzern zu verfolgende Politik erarbeitet wurde, vorerst in Gestalt der zu befolgenden allgemeinen Prinzipien. Das Seminar war auf aktive Teilnahme, auf Diskussionen in Gruppen und im Plenum ausgerichtet; Referate wurden nur wenige gehalten.

Zwei Arbeitsgruppen, die aus Teilnehmern des Seminars gebildet wurden, bearbeiteten die im Seminar diskutierten Dokumente nachher weiter. Die Ergebnisse der Arbeiten, ein Entwurf «Unternehmensgrundsätze» und ein Entwurf «Richtlinien für die Führung und Zusammenarbeit in der CIBA-GEIGY», wurden der neuen Konzernleitung vorgelegt und von ihr im Juli und August dieses Jahres verabschiedet.

Als nächsten Schritt organisierte die Konzernleitung im September das «Management Meeting 1972», an welchem sie den Dialog mit den Leitern der größeren Konzerngesellschaften aufnahm und die Diskussion über die Unterneh-

menspolitik fortsetzte, indem sie neue Aspekte wie Konzernziele und Konzernstrukturen einführte und somit die 1971 zunächst abstrakt angeschnittene Thematik konkretisierte.

Auf den Ergebnissen dieses Meetings werden wir die interne Management-Ausbildung der nächsten Jahre aufbauen. Zuerst gilt es, den Nachholbedarf zu decken. Wir wollen 1973 das obere Kader des Stammhauses und der Konzerngesellschaften mit Seminaren erreichen, die vor allem die neu erarbeitete Unternehmenspolitik zum Gegenstand haben. Dabei möchten wir, soweit es praktisch möglich ist, Vertreter aus Stammhaus und Konzerngesellschaften mischen. Wir gehen davon aus, daß wir in der Management-Ausbildung ein Konzernprogramm brauchen; dieses Programm soll sich an den Konzern richten und nicht an dessen einzelne Einheiten. Die konzernweite Integration des oberen Kadern ist nicht das geringste unter den Zielen interner Management-Ausbildung.

Nach Deckung dieses Nachholbedarfes wollen wir ein



## Tätigkeitsbilder von Chemikern<sup>1</sup>

Von R. Renold \*

Das rasche Anwachsen der Ausgaben für Forschung und Entwicklung (F+E) in den letzten Jahren führte dazu, daß sich auch in Europa immer mehr Stellen mit Fragen der Planung und Organisation von F+E zu befassen begannen<sup>2</sup>. Die vorliegende Untersuchung versucht, die Tätigkeiten von Forschern zu beschreiben und zu analysieren. Damit werden rationale Grundlagen erarbeitet, die dazu dienen, die Funktion Forschung wirtschaftlicher zu erfüllen.

Das Untersuchungsgebiet ist eng gefaßt:

Unter den Wissenschaftsdisziplinen, in denen Forschungsvorhaben durchgeführt werden können, ist eine naturwissenschaftliche, nämlich die Chemie, für unsere Untersuchung ausgewählt worden.

Unter den verschiedenartigen Institutsformen ist ein Hochschulforschungsinstitut herausgegriffen worden. Diese beiden Tatsachen können – müssen jedoch nicht – die Allgemeingültigkeit der vorgefundenen Ergebnisse und der daraus gezogenen Schlüsse einschränken.

Durch die Anwendung des systemtheoretischen Ansatzes<sup>3</sup> sollte es möglich sein, allgemeingültige Aussagen über das Wesen der Forschung zu gewinnen.

### Das Forschungsinstitut als System

Ein Forschungsinstitut wird als System verstanden, in dem die Elemente

- Forscher
- Forschungsgegenstand
- Forschungsmittel

\* Rudolf Renold, dipl. Ing.-Chem. ETH Betriebswissenschaftliches Institut der ETH-Z und Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH-Z

reguläres, laufendes Ausbildungsprogramm in Gang bringen, das zur Hauptsache so ausgestaltet ist, daß bestimmte Kurse mit bestimmten Stufen des Aufstiegs verbunden sind – als Vorbereitung für die Tätigkeit auf der neuen Ebene. Wir denken vorerst an zwei Stufen: Aufstieg zum Mitglied einer Divisionsleitung (in Basel) – das wäre ein «CIBA-GEIGY Senior Management-Seminar» – und Aufstieg ins obere Kader (also in Basel ungefähr Stufe Direktorium) – das wäre ein «CIBA-GEIGY Management-Seminar».

Beide Programme sind konzernorientiert. Das obere («Senior Management-Seminar») wird von Konzernorganen (u. a. vom Konzern-Programm-Komitee) ausgearbeitet und soll in einheitlichen Seminaren alle Adressaten im Konzern erreichen; mit dem unteren («Management-Seminar») werden wir uns zuerst auf das Stammhaus konzentrieren.

Das sind die Hauptpunkte des Programms. Daraus geht hervor, daß die Management-Ausbildung bei CIBA-GEIGY in den nächsten Jahren ein neues Gesicht – und wohl eine neue Bedeutung – erhalten wird.

in Zusammenhang und gegenseitiger Wechselwirkung stehen.

Die Beziehungen und Wechselwirkungen zwischen den Systemelementen sind unterschiedlich für verschiedene Forschungsvorhaben. Dennoch sollte versucht werden, Gemeinsamkeiten bezüglich des Zusammenwirkens der Systemelemente im Rahmen verschiedenster Forschungsvorhaben aufzuzeigen.

Im folgenden beschränken wir uns auf die Betrachtung der Systemelemente «Forscher» und deren vielfältigen Beziehungen. Den «Forscher» zum Mittelpunkt einer Untersuchung zu machen, rechtfertigt sich allein schon durch die Tatsache, daß in der chemischen Industrie der Anteil der Personalausgaben an den gesamten F+E-Ausgaben über 50%<sup>4</sup> beträgt.

### Forschung als Arbeitsprozeß

Forschung kann als System von Handlungsabläufen im Rahmen einer wissenschaftlichen Institution verstanden werden. Dabei ist es klar, daß der Forschungsprozeß auf keinen Fall eine kontinuierliche Kette kreativer Akte darstellt, sondern daß er ein Arbeitsprozeß ist, bestehend aus Lern-, Such- und Problemlösungsvorgängen. Die kreativen Akte machen also nur einen winzigen Bruchteil des Tagwerks eines Forschers aus. Die meiste Zeit führt er Routineprozeduren und Operationen durch, die analysiert und beschrieben werden können mit arbeitswissenschaftlichen Methoden.

Versteht man Forschung als einen Arbeitsprozeß, bei dem auf wissenschaftliche Sachverhalte bezogene Daten

<sup>1</sup> Auszug aus: R. Renold, *Tätigkeitsbilder an einem chemischen Hochschulforschungsinstitut unter besonderer Berücksichtigung von Kommunikationstätigkeiten*, Diss. ETH, erscheint demnächst.

<sup>2</sup> A. H. Rubenstein und R. T. Barth, *A Directory of European Research-Research*, Department of Industrial Engineering and Management Sciences, The Technological Institute of the Northwestern University, Evanston (Ill.), October 1971.

<sup>3</sup> A. Büchel, *Das Systemkonzept als Grundlage des Systems Engineering*, Kursunterlagen Betriebswissenschaftliches Institut der ETH, Zürich 1970.

<sup>4</sup> K. Brockhoff, *Forschungsplanung in industriellen Unternehmen*, Betriebswirtschaftlicher Verlag, Wiesbaden 1969, S. 105.

erzeugt oder verändert werden, so versteht man auch die überragende Bedeutung, die der Information/Kommunikation im Rahmen der Forschung zukommt. Dabei wird unter Kommunikation die Gesamtheit aller auf die Glieder einer Organisation bezogenen Regelungen verstanden, die auf das Zusammenwirken der Funktionen Aufnahme (Empfang), Speicherung, Verarbeitung, Abgabe (Sendung) von Informationen gerichtet sind.

**Die Untersuchung**

Mit Hilfe einer modifizierten Multimomentaufnahme wurden die Zeitanteile für die verschiedenen Tätigkeitsarten (speziell Kommunikationstätigkeiten) am Institut für Farbstoff- und Textilchemie<sup>5</sup> erfaßt. Die Aufnahme unterschied sich wie folgt von einer üblichen Multimomentaufnahme:

- Die Versuchspersonen beobachten sich selbst und erfassen die Daten auf einem Fragebogen.
- Die Tätigkeitsarten sind nur grob gegliedert in:  
Gespräche  
Lesen  
Schreiben  
andere Tätigkeiten
- Die Versuchspersonen erfahren durch ein akustisches Zeichen (das über eine Personensuchanlage der Firma Autophon AG Zürich erfolgte), wann eine Selbstbeobachtung und Protokollierung zu erfolgen hat. Dieses Verfahren ermöglicht es, die Versuchspersonen unabhängig von ihrem Aufenthaltsort zu erfassen.

Die Aufnahmen erfolgten zwischen 08.00 Uhr und 18.00 Uhr an 88 aufeinanderfolgenden Arbeitstagen. Die 35 Versuchspersonen wurden insgesamt 7457mal zur Selbstbeobachtung und Protokollierung aufgerufen.

**Resultate**

In erster Linie wollen wir unsere Resultate amerikanischen Resultaten gegenüberstellen.

Unsere Ergebnisse weichen nur wenig von den entsprechenden Resultaten ab (Tabelle 1), wie sie sich in einer Studie über Chemiker und Chemieingenieure einer industriellen F+E-Organisation der Ostküste Amerikas<sup>6</sup> ergeben haben.

Tabelle 1

Tätigkeitsart	Anteil an der Gesamtarbeitszeit in %	
	Industrielle F+E-Organisation, USA	Institut für Farbstoff- und Textilchemie, ETH Zürich
Communicating	61	63,2
Listening, speaking	35	34,2
Writing	16	15,5
Reading	10	13,5
Not communicating	39	36,8

Gruppiert man die Ergebnisse unserer Studie so, daß sie sich mit derjenigen der Operation Research Group, Cleveland<sup>7</sup>, vergleichen lassen, so ergibt sich Tabelle 2.

Die Resultate stimmen im allgemeinen gut überein. Der tiefere Anteil für «Planen und Auswerten» (4,1%) gegenüber «Thinking and Planning+Data Treatment» (12%) rührt wohl davon her, daß auf unserem Fragebogen «Planen und Auswerten» nicht ausdrücklich aufgeführt worden ist. Darauf wurde jedoch bewußt verzichtet, ist es doch in vielen Fällen außerordentlich schwierig, «Planen» gegenüber «Lesen», «Schreiben» und «Sprechen» eindeutig abzugrenzen (unsere 4,1% stammen alle aus der Rubrik «Andere

Tabelle 2

US-Chemiker	Anteil an der Gesamtarbeitszeit in %		Institut für Farbstoff- und Textilchemie, ETH Zürich
Scientific Communication	37,0	38,6	Kommunikation für Lehre und Forschung
Business Communication	9,8	9,3	Kommunikation für Administration
Thinking and Planning + Data-Treatment	12,0	4,1	Planen und Auswerten
Equipment Set-up and Use	27,2	25,5	Experimente und Vorbereitungen
Personal and Social	14,0	22,5	Private Tätigkeiten und private Kommunikation
Total	100,0	100,0	Total

Tätigkeiten» des Fragebogens). Unser höherer Anteil an «Privaten Tätigkeiten» erklärt sich aus der größeren Beobachtungsdauer pro Tag. Zudem sind in unseren Beobachtungszeiten reguläre Arbeitspausen eingeschlossen.

**Bemerkungen zu den Resultaten**

Unsere Untersuchung ergibt den gleich hohen Anteil von Kommunikationstätigkeiten an der Gesamttätigkeit des Chemikers, wie er in amerikanischen Studien angegeben wird. Amerikanische Autoren<sup>8</sup> zeigten zudem – anhand von Untersuchungen, die an sogenannten «matched pairs»<sup>\*</sup> durchgeführt wurden –, daß das Kommunikationsverhalten der Forscher den Forschungs-Output mitbestimmt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß Verbesserungen des Kommunikationssystems in einem Forschungsinstitut dessen Leistung erhöhen. Es gibt viele Möglichkeiten, ein Kommunikationssystem zu beeinflussen und u. U. auch zu verbessern. Im folgenden soll eine architektonische Möglichkeit diskutiert werden.

**Zur Architektur von Forschungsgebäuden**

Hinweise für den Bau von Forschungsgebäuden – gestützt auf Ergebnisse empirischer Untersuchungen von Forschungsaktivitäten – sind unseres Wissens in der Literatur wenig zahlreich. Erhardt<sup>9</sup> schreibt: «In einem Laborbau beispielsweise wäre für die Raumgestaltung das Verhältnis der einzelnen Forschungsaktivitäten zu berücksichtigen. Daraus ergeben sich Baueinheiten eines Labors, beispielsweise eines Meßraums und verschiedener Schreib- und Denzimmer.»

\* Unter «matched pairs» ist folgendes zu verstehen: Zwei Forscherteams arbeiten unabhängig voneinander am gleichen Projekt. «The parallel situation provides a mechanism whereby R+D performance can be measured. While techniques for determining absolute performance measures on the results of an R+D project have yet to be satisfactorily devised, the relative quality of solutions to the same problem can be assessed rather easily by a competent judge.»<sup>8</sup>

<sup>5</sup> H. Zollinger, Wege und Ziele der chemischen Forschung an der Hochschule: Erfahrungen auf dem Gebiet der Farbstoff- und Textilchemie, *Chimia* 26 (1972) 4.

<sup>6</sup> J. R. Hinrichs, Communication-Activity of Industrial Research Personnel, *Personnel Psychology* 17 (1964) 2.

<sup>7</sup> Operation Research Group, *An Operation Research Study of the Scientific Activity of Chemists*, Engineering Administration Department, Case Institute of Technology, Cleveland (Ohio), November 1958.

<sup>8</sup> *Annual Report on a Study of Information Requirements for Research and Development*, Cambridge (Mass.), M. I. T. Sloan School of Management, August 1968, PB 179 538.

<sup>9</sup> H. Erhardt, *Arbeitsstudien in der Forschung*, Studiengruppe für Systemforschung, Heidelberg, Bericht Nr. 80, September 1966, S. 13.

Allen<sup>10</sup> berichtet, gestützt auf Untersuchungen an drei verschiedenen F+E-Organisationen, das Kommunikationsverhalten werde durch räumliche Anordnungen stark beeinflusst. Unsere Ergebnisse<sup>1</sup> ermöglichen es, Vorschläge für die funktionelle Gestaltung des Arbeitsplatzes eines Chemikers zu machen: Ihm können zur Ausführung seiner Tätigkeit zwei getrennte Arbeitsfelder zur Verfügung stehen: ein Kommunikationsfeld und ein Laborfeld, wobei die Kommunikations- und die Laborfelder mehrerer Chemiker zu Kommunikations- bzw. Laborzonen zusammengefaßt werden. Die Ausgestaltung dieser Kommunikationszonen ist von ausschlaggebender Bedeutung. So weist Krauch<sup>11</sup> darauf hin, wie verschiedene Wissenschaftler die einzelnen Phasen des schöpferischen wissenschaftlichen Arbeitens auf individuelle Weise durchlaufen. «Offenbar muß ein Teil der Phasen in Beziehung zur Umwelt, der andere Teil jedoch wahrscheinlich in Abgeschlossenheit verlaufen. Ein und dasselbe Individuum kann demnach immer wieder intuitiv-singuläre wie auch rational-kommunikative Phasen durchlaufen.» Solche Gegebenheiten muß man bei der Gestaltung der Kommunikationszone berücksichtigen. Die Laborzone wäre etwa wie folgt einzuteilen<sup>12</sup>:

- Sektor 1: Aus Sicherheitsgründen zu isolierende Untersuchungen.
- Sektor 2: Die Umgebung störende Untersuchungen.
- Sektor 3: Störungsempfindliche Untersuchungen.
- Sektor 4: Neutrale Untersuchungen.

- Sektor 3: Störungsempfindliche Untersuchungen.
- Sektor 4: Neutrale Untersuchungen.

### Schlußbemerkungen

Die konsequente funktionelle Trennung des Arbeitsplatzes würde einerseits den Informationsfluß erleichtern (durch eine entsprechende Gestaltung der Kommunikationszone) und andererseits die Flexibilität innerhalb des Forschungsgebäudes erhöhen, indem ein Chemiker lediglich einen festen Platz in der Kommunikationszone belegt, der jedoch leicht gewechselt werden kann, wenn eine neue Aufgabenstellung dies erfordert; Plätze im Laborfeld würden im allgemeinen nicht fest zugeteilt, sondern bei Bedarf belegt.

Über die Realisierung dieser klar gegeneinander abgegrenzten Kommunikations- und Laborzonen sowie die Auswirkungen dieses Konzepts kann wohl nur ein praktischer Versuch Aufschluß geben.

<sup>10</sup> T. J. Allen, *Meeting the Technical Informations Needs of Research and Development Projects*, Cambridge (Mass.), M. I. T. Sloan School of Management, Working Paper 431-69, November 1969, S. 13 ff.

<sup>11</sup> H. Krauch, *Forschung als Arbeitsprozeß*, Studiengruppe für Systemforschung, Heidelberg, Bericht Nr. 68, Februar 1966, S. 4 und 5.

<sup>12</sup> W. Lehneis, *Forschungsbauten in der Industrie*, Diss. Technische Universität Carolo-Wilhelmina, Braunschweig 1969, S. 69.



## Die Aufgaben des Technisch-Chemischen Laboratoriums der ETH-Z in Unterricht und Forschung II.

Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes  
3. Februar 1973 in Zürich

### Angewandte Elektrochemie

Von N. Ibl \*

#### 1. Entwicklungstendenzen der angewandten Elektrochemie

Die Anwendungen der Elektrochemie haben in den letzten Jahrzehnten einen starken Aufschwung erfahren. Bei dieser kurzen Übersicht wollen wir uns auf die technische Elektrochemie im engeren Sinne beschränken und z. B. von der Elektroanalytik, die gegenwärtig eine eigentliche Renaissance erlebt, sowie von den elektrochemischen Aspekten der Korrosion (die gewissermaßen eine negative Anwendung der Elektrochemie darstellt) absehen. Die Erzeugung von Chlor und Aluminium durch Elektrolyse hat in den letzten Jahrzehnten exponentiell zugenommen, mit einer jährlichen Wachstumsrate von etwa 9%. Das elektrolytische Chlor und NaOH sind nach H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> und O<sub>2</sub> die tonnenmäßig wichtigsten Produkte der chemischen Industrie. Die Weltproduktion von Chlor beträgt gegenwärtig 20 Millionen t pro Jahr, diejenige von Aluminium 10,8 Millionen t. Tabelle 1 zeigt einige weitere Produktionszahlen der Elektrometallurgie. Sie enthält auch Angaben über die Industrie der elektrochemischen Akkumulatoren und Batterien, deren heutiger Umsatz zwar nicht genau bekannt ist, jedoch beträchtlich über 5 Milliarden Franken pro Jahr liegen dürfte.

Sehr aktiv ist gegenwärtig die Forschung auf dem Gebiet der organischen Elektrosynthese, die u. a. durch den industriellen Erfolg der elektrolytischen Adiponitril-Synthese angespornt wurde. Von großer Wichtigkeit ist ferner die elektrochemische Oberflächenbehandlung (Galvanotechnik, Elo-

Tabelle 1. Jährliche Weltproduktion einiger Erzeugnisse der elektrochemischen Industrie

	Welterzeugung (Millionen t)	Energieverbrauch (Milliarden kWh)
Aluminium	10,8	150
Zink	2,6	9
Kupfer (Raffination)	5,4	1,9
Kupfer (Erzeugung)	0,54	1,2
Magnesium	0,2	3,6
Natrium	0,16 (USA)	1,9
Chlor	20	69
Ätznatron	22	69
Chlorat	0,5	2,7
<hr/>		
Akkumulatoren (1962)	3 Milliarden Fr./Jahr	
Primärzellen (1962)	1,7 Milliarden Fr./Jahr	

Zum Vergleich: gesamte schweizerische Elektrizitätserzeugung: 39 Milliarden kWh/Jahr.

\* Prof. Dr. Norbert Ibl  
Professor für Chemie-Ingenieur-Wesen  
Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH Zürich

xieren), deren Bedeutung sich allerdings nicht leicht in Zahlen festhalten läßt. Erwähnt sei hier lediglich, daß die Schweizerische Galvanotechnische Gesellschaft etwa 300 Firmenmitglieder aufweist. Interessante neue Anwendungen haben in letzter Zeit auch die Galvanoplastik und die elektrochemische Metallbearbeitung gefunden.

Das vermehrte Interesse für die technische Elektrochemie hat verschiedene Ursachen. Es sei hier lediglich auf einen Aspekt hingewiesen, der besonders aktuell ist. Die Elektrolyse ist eine umweltfreundliche Technik. In Zukunft wird die elektrische Energie in zunehmendem Maße von Atomkraftwerken erzeugt werden. Ihre Heranziehung zur Erzwingung einer nicht von selbst ablaufenden chemischen Reaktion erlaubt es, unsere Reserven an fossilen Brennstoffen zu schonen, deren Verwendung als Energiequelle einen eigentlichen Raubbau darstellt. Rohstoffsparend wirkt sich auch die elektrochemische Oberflächenbehandlung aus, welche die Lebensdauer zahlreicher Gegenstände des täglichen Gebrauchs verlängert. Die elektrochemischen Prozesse haben ferner den Vorteil, daß sie die Belastung der Atmosphäre durch die Verbrennungsprodukte fossiler Brennstoffe zu vermeiden gestatten. Gewinnt man z. B. den für die Ammoniaksynthese benötigten Wasserstoff durch Elektrolyse, so entsteht daneben lediglich Sauerstoff, während bei dem heute üblichen Verfahren der Wasserzersetzung mittels Kohle oder ausgehend von Kohlenwasserstoffen Kohlenoxid gebildet wird. Überlegungen des Umweltschutzes dürften auch ein wesentlicher Grund für die starke Forschungstätigkeit auf dem Gebiet der elektrochemischen Energieumwandlung sein, wobei allerdings die Ergebnisse bezüglich der Brennstoffelemente bis jetzt eher enttäuschend waren und der Schwerpunkt sich mehr auf die Weiterentwicklung klassischer und halbklassischer Systeme verlagert hat. Ein wichtiges Ziel ist nach wie vor die Erweiterung des Verwendungsbereichs der elektrischen Fahrzeuge mit Batterieantrieb, die keine schädlichen Abgase erzeugen.

Um die technischen Anwendungen der Elektrochemie auf eine rationalere Basis zu stellen, hat man neuerdings begonnen, eine eigene elektrochemische Verfahrenstechnik zu entwickeln. Sie soll gestatten, ausgehend von den allgemeinen Grundlagen (Thermodynamik, Kinetik, Transportphänomene) die elektrochemischen Prozesse quantitativ zu beschreiben und zu analysieren. Ihre Hauptaufgabe ist es, bestehende Verfahren zu optimieren und neue wirtschaftliche Prozesse zu entwickeln sowie ganz allgemein die Konkurrenzfähigkeit der elektrochemischen Arbeitsweise gegenüber den nicht elektrolytischen Methoden zu verbessern. Die Art des Vorgehens beim Optimieren möge durch ein Beispiel illustriert werden. Erhöht man bei einer Elektrolyse die Stromdichte ( $A/m^2$ ), so benötigt man weniger oder kleinere Zahlen, um eine bestimmte Menge Produkt pro Zeiteinheit zu erzeugen. Es vermindern sich somit die Investitionskosten. Gleichzeitig erhöht sich jedoch die Badspannung und damit der Energieaufwand. Es liegen also zwei in entgegengesetzter Richtung wirkende Effekte vor. Trägt man die Summe der Energie- und Investitionskosten in Abhängigkeit von der Stromdichte auf, so durchläuft die Kurve ein Minimum, das der optimalen (wirtschaftlichsten) Stromdichte entspricht. Abb. 1 zeigt ein Zahlenbeispiel. In erster Näherung ist die optimale Stromdichte gegeben durch (19),

$$i_{op} = \sqrt{\frac{a}{bR}}$$

wobei  $a$  die spezifischen Investitionskosten,  $b$  den Energiepreis und  $R$  den spezifischen Zellenwiderstand bedeuten.

## 2. Lehre und Forschung an der ETH-Z

Die Elektrometallurgie und elektrochemische Verfahrenstechnik sind Gegenstand einer zweistündigen Wahlfachvorlesung im 7. Semester. Einzelne Probleme des elektrolytischen Stofftransports werden im Rahmen der allgemeineren Vorlesung über Austauschvorgänge behandelt. Die Elektroanalytik bildet einen Teil der Vorlesung «analytische Chemie», die eines der Vertiefungsfächer des neuen Studienplans für dipl. Chemiker ist.

Die Forschung umfaßt die folgenden Gebiete (vgl. auch die Übersicht unserer neueren Veröffentlichungen im Schrifttumverzeichnis):

### a) Elektrochemische Verfahrenstechnik

Die oben erwähnte Berechnung der optimalen Stromdichte wurde erweitert, um der zu gewissen Tageszeiten verfügbaren überschüssigen Energie Rechnung zu tragen (1). Die Elektrochemie kann im Prinzip zum Ausgleich der unliebsamen Energiespitzen durch Arbeiten mit einer variablen Stromdichte beitragen. Da jedoch die Investitionskosten pro kW für das Kraftwerk und die elektrochemische Anlage häufig von derselben Größenordnung sind, steht nicht *a priori* fest, welches der beiden zur Senkung der Gesamtkosten in erster Linie ungleichmäßig zu belasten ist. Die wirtschaftlichste Variation der Stromdichte muß rechnerisch ermittelt werden: Derartige Berechnungen wurden kürzlich für verschiedene Werte der maßgeblichen Parameter durchgeführt (1).

Wenn die optimale Stromdichte oberhalb des Grenzstroms\* für natürliche Konvektion liegt, kann sie nur durch künstliche Beschleunigung des Stofftransports verwirklicht werden. Der Stofftransport zu oder von den Elektroden ist ein relativ langsamer Vorgang und begrenzt die Geschwindigkeit elektrochemischer Prozesse. Für die Senkung der Investitionskosten ist die Beschleunigung des Stofftransports von größter Wichtigkeit. Sie kann durch Rühren erreicht werden, wobei dann jedoch die für die Rührung nötige Energie aufgewendet werden muß. Es stellt sich jetzt das Problem der Optimierung der Rührung (6, 19). Tabelle 2 zeigt für verschiedene hydrodynamische Systeme einen Vergleich der Energien, die zum Erreichen einer bestimmten Geschwindigkeit des Stofftransports notwendig sind (letztere ist durch den Grenzstrom\*  $i_g$  bei einer Lösung  $CuSO_4$ , 0,6 m + 1,7 m  $H_2SO_4$  charakterisiert;  $i_g$  ist dem Stofftransportkoeffizienten [cm/s] proportional, der sich aus den angegebenen Werten von  $i_g$  durch Multiplikation mit 0,00086 ergibt). Man sieht, daß die aufzuwendende Energie je nach Rührart recht verschieden sein kann. Sie nimmt in allen Fällen rasch zu, wenn man die charakteristische hydrodynamische Geschwindigkeit vergrößert (6). Man kann dies der Verminderung der Investition gegenüberstellen: Das Minimum der Summe der Investitions- und Rührkosten entspricht (bei einer bestimmten Rührart) der optimalen Rührintensität (19).

Eine weitere Möglichkeit der Beschleunigung des Stofftransports besteht in der Verwendung dreidimensionaler Systeme (poröse Elektroden, Fixbett- oder Schwebebett-Elektroden) anstelle der klassischen plattenförmigen Elektroden. Diese Systeme haben ferner den Vorteil einer klei-

\* Steigert man z. B. bei einer Metallabscheidung die Stromdichte durch Erhöhung der Badspannung, so sinkt die Lösungskonzentration der Metallkationen an der Phasengrenze Elektrode/Lösung. Wenn Sie auf Null gefallen ist (Grenzstrom), kann eine Zunahme der Badspannung keine weitere Vergrößerung der Geschwindigkeit der Metallabscheidung mehr bewirken. Der Grenzstrom entspricht der maximalen Geschwindigkeit, mit der ein elektrochemischer Prozeß bei gegebenen hydrodynamischen Bedingungen durchgeführt werden kann.

Tabelle 2. Erforderliche Rührleistung pro m<sup>2</sup> Elektrodenfläche (W/m<sup>2</sup>) bei verschiedenen hydrodynamischen Systemen als Funktion der damit erreichbaren Grenzstromdichten  $i_g$

Systeme	Grenzstromdichte $i_g$ (kA/m <sup>2</sup> )		
	0,5	2	10
a) Rotierende Scheibe, R = 3 cm	$5,7 \cdot 10^{-4}$ (l)	$5,9 \cdot 10^{-1}$ (l)	$3,3 \cdot 10^1$ (t)
a) Rotierende Scheibe, R = 30 cm	$5,7 \cdot 10^{-2}$ (l)	$2,8 \cdot 10^1$ (t)	$4,2 \cdot 10^1$ (t)
b) Rotierender Zylinder, R = 3 cm	$7,8 \cdot 10^{-4}$ (l)	$4,1 \cdot 10^{-2}$ (l)	$6,3 \cdot 10^3$ (t)
b) Rotierender Zylinder, R = 30 cm	$2,4 \cdot 10^{-1}$ (t)	$1,6 \cdot 10^2$ (t)	$3,6 \cdot 10^3$ (t)
c) H <sub>2</sub> -Entwicklung	3,0	$1,6 \cdot 10^1$	$7 \cdot 10^1$
d) Gaseinleitung	$2,7 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^1$	Nicht möglich
e) Umwälzkammer	$1,7 \cdot 10^{-1}$ (t)	$2 \cdot 10^1$ (t)	$5 \cdot 10^3$ (t)

l = laminar, t = turbulent

neren Stromdichte bei gleichbleibendem Elektrodenvolumen. In unserem Laboratorium werden dreidimensionale Elektroden bei der organischen Elektrosynthese verwendet, wobei auch an der Entwicklung eines besonderen Typs solcher Elektroden gearbeitet wird.

### b) Elektrolytischer Stofftransport

Der Stofftransport bei der Elektrolyse bildet eine wichtige Grundlage der elektrochemischen Verfahrenstechnik. Von Bedeutung für die Praxis sind vor allem Zellen mit Konvektion. In unserer Gruppe werden folgende Systeme bzw. Stofftransportprobleme untersucht:

- Rotierende Scheiben (Einfluß der Schmidtschen Zahl auf die Geschwindigkeit des Stofftransports im turbulenten Gebiet).
- Elektroden mit Gasentwicklung (letztere liegt bei der technischen Elektrolyse häufig vor und beschleunigt stark den Stofftransport; von Interesse ist hier auch die Abhängigkeit der Blasengröße von den Bedingungen und ihr Einfluß auf den Stofftransport) (12, 14, 15).
- Periodisches Zerstören der Diffusionsschicht durch Bewegung eines auf der Elektrode aufliegenden Wischers oder Netzes (dadurch soll die Stofftransportgeschwindigkeit erhöht werden, ohne daß der ganze Ballast der Flüssigkeit im Kern der Lösung umgewälzt werden muß).
- Diffusionsschicht bei der Elektrolyse eines Gemisches (CuSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) unter Bedingungen der natürlichen Konvektion. (Durch plötzliches Abkühlen der Elektrodenrückseite wird die Diffusionsschicht sehr rasch eingefroren und mit einem Mikrotom in Schichten von 10–20 µm zerschnitten, die nach dem Auftauen einzeln auf ihren Cu<sup>2+</sup>- und H<sup>+</sup>-Gehalt analysiert werden; man kann so den Konzentrationsverlauf vor der Elektrode für die Cu<sup>2+</sup>- und H<sup>+</sup>-Ionen separat ermitteln, während man z. B. interferometrisch zwischen den beiden Konzentrationsprofilen nicht unterscheiden kann.)

In den letzten Jahren wurden ferner zwei Arbeiten über die Transportvorgänge in festen ionischen Verbindungen (anodisches Tantaloxid, Silbersulfid) ausgeführt, wobei das ionische und das elektronische Leitungsverhalten dieser Stoffe untersucht wurde (11).

### c) Elektrokristallisation

Die Gesetzmäßigkeiten, welche die Struktur und die Eigenschaften elektrolytischer Metallniederschläge beherrschen, sind für die Galvanotechnik und die Elektrometallurgie von grundlegender Bedeutung. Wir befassen uns vornehmlich mit dem Einfluß des Stofftransports. In früheren Arbeiten hat sich gezeigt, daß ein stark aufgerauhter bzw. pulverför-

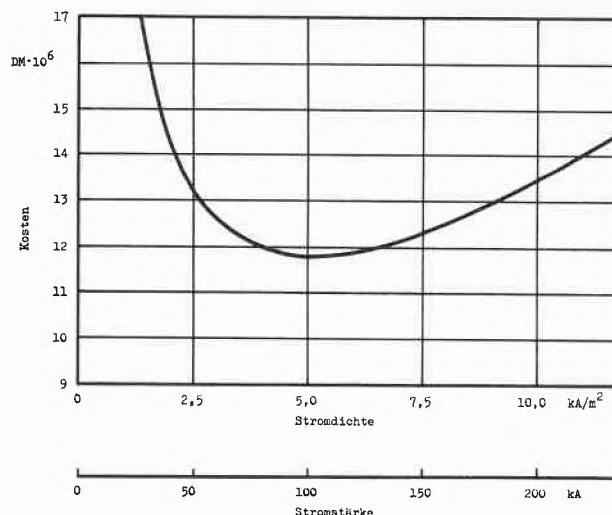


Abb. 1. Optimierung der Stromdichte bei der Chlor-Elektrolyse. Summe der Investitions- und Energiekosten in Abhängigkeit von der Strombelastung bei einer Anlage mit 51 20-m<sup>2</sup>-Hg-Zellen (20)

miger Metallniederschlag entsteht, wenn der Grenzstrom der Diffusion erreicht wird. Es wurde folgende Interpretation vorgeschlagen (21). Wenn die Geschwindigkeit der Metallabscheidung nicht durch die Entladung der Metallkationen, sondern durch deren Transport zu der Kathode kontrolliert ist, werden kleine Überhöhungen, die vom Standpunkt der Zudiffusion bevorzugt sind, aufgeschaukelt. Dies gilt jedoch nur, wenn die Dicke der Diffusionsschicht größer als die Höhe der Rauigkeit ist. Bei einer sehr dünnen Diffusionsschicht, die sich an das Mikroprofil der Elektrodenoberfläche anschmiegt, sollte die Pulverbildung beim Grenzstrom ausbleiben. Bei einem unserer Forschungsprojekte werden Diffusionsschichten von äußerst geringer Dicke (0,02 bis 0,2 µm) durch Anlegen sehr kurzer Stromimpulse (1 bis 30 µs) realisiert. Die Stromdichte während des Pulses beträgt bis zu 250 A/cm<sup>2</sup> (d. h. etwa 10 000 mal mehr als bei der normalen Elektrolyse in der Galvanotechnik oder Elektrometallurgie). Trotzdem wurden bei der Cu-Abscheidung glatte Niederschläge erhalten, im Einklang mit der Theorie (4, 6). Neuerdings wurde gezeigt, daß es auch möglich ist, auf andere Weise die Pulverbildung beim Grenzstrom zu verhindern, nämlich durch Zusatz einer genügenden Menge eines einblendenden Stoffes (Thioharnstoff) (8).

### d) Organische Elektrolyseprozesse

In den letzten Jahren wurden namentlich die Oxidation von Olefinen (Isobutylen) (9) sowie die Reduktion der Carbonylgruppe einiger aromatischer Verbindungen untersucht (10). Zum Teil werden auch die Reaktionsmechanismen mit verschiedenen Methoden studiert. So konnte z. B. gezeigt werden, daß die Oxidation von Isobutylen an einer Goldanode (die nur bei viel positiveren Potentialen als der reversible Wert abläuft) erst dann vor sich geht, wenn adsorbierter Sauerstoff an der Elektrodenoberfläche vorhanden ist.

### e) Kristallisationspotentiale

Bei der Kristallisation oder Auflösung ionischer Verbindungen werden Kationen und Anionen zwischen dem Kristall und der Lösung ausgetauscht: Es findet somit ein Durchtritt elektrischer Ladungen durch die Phasengrenze statt, der charakteristisch ist für einen elektrochemischen Vorgang, ein Aspekt, der bis jetzt interessanterweise praktisch nicht

beachtet worden ist. Schaltet man ein ionisches Einkristall als Diaphragma zwischen einer gesättigten und einer leicht über- oder untersättigten Lösung des Salzes (wobei auf der einen Seite Auflösung oder Kristallisation auftritt), so beobachtet man in der Tat zwischen den beiden Lösungen Potentialdifferenzen, die bis zu 1 Volt betragen können (3).

Qualitativ wurde bei allen der bis jetzt untersuchten 5 Salze dasselbe Verhalten festgestellt. Eine plausible Erklärung ist die, daß die auftretenden Effekte auf die Unterschiede in der Kinetik des Austausches der Kationen und Anionen zwischen den Phasen zurückzuführen sind (3).

#### Literatur

- (1) N. Ibl und P. M. Robertson, *Electrochim. Acta*, im Druck. Optimisation of the use of surplus night electricity.
- (2) N. Ibl, *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, im Druck. *Topics of Electrochemical Engineering*. Plenarvortrag am Symposium über Electrochemical Engineering in Newcastle upon Tyne (März 1971).
- (3) N. Ibl, W. Richarz und H. Wiederkehr, *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, im Druck. The Association of Electric Potential and Crystallization.
- (4) M. Braun und N. Ibl, *Oberfläche - Surface*, im Druck. Erzeugung glatter Kupferniederschläge unter Grenzstrombedingungen.
- (5) N. Ibl und P. Berwert, *Berichtsband des Internationalen Interfinisch-Kongresses in Basel, September 1972*, im Druck. Ursachen und Möglichkeiten der Vermeidung der Alterung von Bädern zur Erzeugung von anodischen Oxidschichten mit Eigenfärbung auf Aluminium.
- (6) N. Ibl und M. Braun, *Chem.-Ing.-Techn.*, im Druck. Die Rolle des Stofftransports bei der Elektrolyse der Metalle.
- (7) N. Ibl, G. Gut und M. Weber, *Electrochim. Acta*, im Druck. Electrodeposition and catalytic activity of palladium powders.
- (8) N. Ibl, Ph. Javet und F. Stahel, *Electrochim. Acta* 17 (1972) 733-9. Note on the Electrodeposits obtained at the limiting current.
- (9) H. Isler, P. M. Robertson und N. Ibl, *Chem.-Ing.-Techn.* 44 (1972) 191-5. Die anodische Oxidation von Isobutylen an Gold.
- (10) J. Ch. Hofmann, P. M. Robertson und N. Ibl, *Tetrahedron Letters* 33 (1972) 3433-6. Mechanism of the electrochemical reduction of salicylic acid. J. Ch. Hofmann, Diss. ETH-Z, in Vorbereitung.
- (11) M. Koebel, *Zum Austauschverhalten des aquatisierten Silberions am Silber und Silberionen-Festelektrolyten. Die gemischte Leitung von Silbersulfid bei Raumtemperatur*, Diss. ETH-Z Nr. 4853 (1972).
- (12) N. Ibl und J. Venczel, *Oberfläche - Surface* 13 (1972) 1. Die elektrolytische Gasentwicklung.
- (13) D. Landolt und N. Ibl, *J. Appl. Electrochem.* 2 (1972) 201-10. Anodic chlorate formation on platinized titanium.
- (14) N. Ibl, *Chem.-Ing.-Techn.* 43 (1971) 202-15. Stofftransport bei der Elektrolyse mit Gasrührung.
- (15) N. Ibl und J. Venczel, *Metalloberfläche* 24 (1970) 365-74. Untersuchung des Stofftransports an gasentwickelnden Elektroden.
- (16) D. Landolt und N. Ibl, *Electrochim. Acta* 15 (1970) 1165-83. On the mechanism of anodic chlorate formation in concentrated NaCl solutions.
- (17) N. Ibl und A. Selvig, *Chem.-Ing.-Techn.* 42 (1970) 180-4. Elektrosynthese von Äthylen- und Propylenchlorhydrin.
- (18) N. Ibl, *Transactions SAEST* 5 (1970) 89-97. The Influence of Mass Transport on Electrocrystallization.
- (19) N. Ibl und E. Adam, *Chem.-Ing.-Techn.* 37 (1965) 573. Optimierung in der elektrochemischen Verfahrenstechnik.
- (20) A. Schmidt, *Chem.-Ing.-Techn.* 39 (1967) 692. Wirtschaftliches Optimum der Belastung von Elektrolyse-Anlagen.
- (21) N. Ibl, *Galvanotechnik - Oberflächenschutz* (jetzt *Oberfläche*) 7 (1966) 256. Berichte der Fachtagung «Oberflächenbehandlung als Korrosionsschutz», Basel 1967, S. 48 (Verlag Forster, Zürich).



## The Application of Systems Engineering in the Chemical Industry

By D. W. T. Rippin \*

Systems Engineering makes better systems.

We shall discuss:

Why we need it.

How we teach it.

What more it could do.

What is a system? In the chemical industry, as shown in Fig. 1, it usually contains men, materials and machines.

We study a system because a need, a problem or an opportunity has arisen at some point in the system. Usually we cannot confine our attention to the point where the problem arises because of the *interactions* between different parts of the system - some strong (shown, for example, by full lines in Fig. 1) and some weak (shown by broken lines). The system is made up of *components* and their *interactions*. To solve our problem we choose a group of components that can be associated with a com-

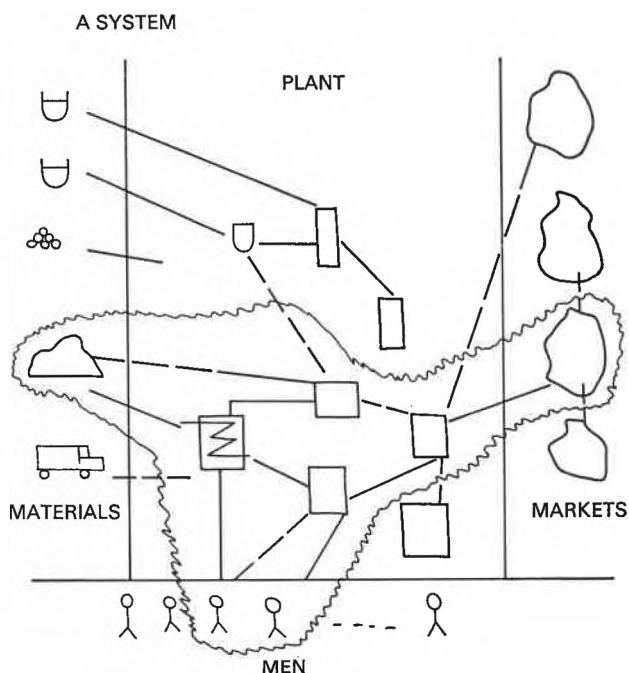


Fig. 1. A system in the chemical industry

\* Prof. Dr. David W. T. Rippin  
Professor für Chemie-Ingenieur-Wesen (Systems Engineering)  
Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH

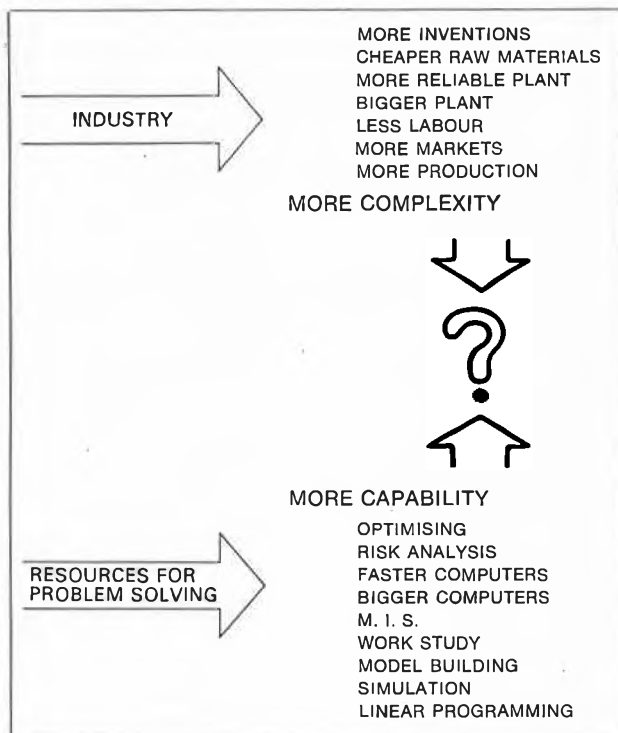


Fig. 2. The need for systems engineering

mon purpose or objective. We draw the boundary of the system with which we shall work, if possible avoiding cutting strong interactions. We define the criteria by which the success of our efforts will be judged as far as possible in quantitative terms.

This is a system – a collection of components interacting with one another and having a common objective.

To make our definition a little more specific:

Systems engineering is concerned with developing, installing and operating systems that will meet the needs of their users in the most effective way.

Chemists have been designing, building and operating plants for decades. Why do they need systems engineering?

Fig. 2 illustrates that the pressures of industrial competition continually make greater and greater demands on the chemical manufacturer leading to increasing complexity in his operations. At the same time the resources available to him for solving complex problems are also increasing at a remarkable rate. To operate effectively in the present situation the increasingly powerful tools must be matched to the increasingly complex problems. This needs an understanding of the capabilities of the tools and of the situation in which they are to be applied.

Systems engineering training aims to equip people to bridge this gap more effectively.

Systems engineering began to be spoken of as a separate subject in the late 1950's and early 1960's. Probably the first book on systems engineering in the chemical and process industries was published in 1961. It is interesting to note that discussions in Switzerland in the mid 1960's stressed the importance of a strong systems engineering component in a chemical engineering curriculum. At just about the same time the first British university department of systems engineering was founded in close association with the chemical industry supported by a substantial grant from I. C. I. I was one of the first staff members of that department in which post diploma students were trained in

a course consisting of 50 % teaching and 50 % work on industrial consultancy projects. This gave broad experience of systems engineering problems in chemical and other industries.

At the end of 1970 the Systems Engineering Group in the Technisch-Chemischen Labor of E. T. H. Zurich was founded and now takes responsibility for the systems engineering teaching in the new chemical engineering study direction here. We have a group of ten assistants and research workers and the first chemical engineers will graduate from this program in the autumn of this year.

What does the training in systems engineering provide for these students?

We stress the importance of three phases of the systems approach to problems. Analysis, design and implementation provide the head, body and legs of the systems skeleton (Fig. 3).

*Analysis* – the head – is where the most demanding and creative intellectual work has to be done. A problem has to be formulated and reformulated. The system within which it resides has to be defined and structured. Objectives and criteria of performance have to be established. This is the most important phase because if wrong judgements are made here the whole effort will be wrong. It is also the most neglected and the most difficult to teach.

*Design* – the body. We know the system and its objectives. We must develop alternative ways of meeting those objectives. We must forecast the environment in which the alternatives will operate. We must predict the performance of the alternatives within that environment and select the alternative giving the best performance in the environment.

This phase demands creativity in generating alternatives, skills of forecasting, mathematical modelling and optimisation and judgement in selecting from alternatives.

*Implementation* – the legs – consists of communication and persuasion, construction and installation, operation and review.

It demands, among others, skills of planning, thoroughness and persistence.

How do we teach this to students?

Information is available during your visit on the systems engineering syllabus in three semesters of the chemical engineering course, with examples of work done by the students.

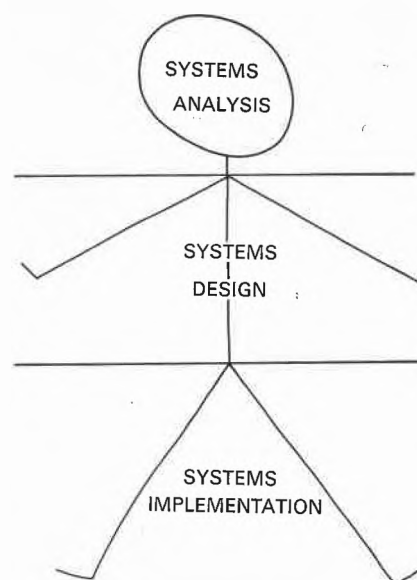


Fig. 3. Phases of the systems approach

5th SEMESTER

MATHEMATICAL AND SYSTEMS METHODS

1. INTRODUCTION TO SYSTEMS ENGINEERING

- THE SYSTEMS APPROACH
- SYSTEMS AND OBJECTIVES
- GENERATION OF ALTERNATIVES
- SELECTING FROM ALTERNATIVES

2. ECONOMIC CRITERIA FOR DECISIONS

- PRODUCTION DECISIONS – STANDARD COSTING
- INVESTMENT DECISIONS – D. C. F.
- OVERALL COMPANY DECISIONS – SIMPLE ACCOUNTING

3. USES OF MATHEMATICAL MODELLING

4. TOOLS FOR MODELLING

- EXPERIMENTAL DESIGN
- LINEAR REGRESSION
- RESPONSE SURFACE METHODS
- COMPUTER PROGRAMMING
- NUMERICAL AND COMPUTER METHODS

5. OPTIMISATION

6. CASE STUDY

Fig. 4. Outline syllabus 5th Semester

Fig. 4 shows an outline of the course Mathematical and Systems Methods given in the 5th Semester. This provides an introduction to the systems approach and some of the tools the students will need to use later.

To be effective in an industrial situation the chemical engineer needs to understand how these methods will work out in practice. He is likely to find himself working either in research, development and design or in plant operation and production management. In either situation he is likely to be subject to planning constraints and conditions imposed by higher management and it will be of benefit to him to be aware of how these arise.

Fig. 5 shows the pattern of the courses Planning and Process Development I and II offered in the 6th and 7th Semester. In the 6th Semester we study how a company acquires new facilities through the process of research, development and design up to the erection of a new plant. Practice is given in appropriate quantitative and computer methods to apply and extend the selection of methods introduced in Semester 5. Mathematical model building with non-linear regression, computer flow sheeting programs for design and simulation, cost estimation and critical path scheduling are among the methods taught and used.

In the 7th Semester we treat the operation and planning of the company's existing facilities. Problems of local plant operation (quality control, production scheduling, work study etc.) are followed by study of inventory, reliability and stochastic simulation. Linear programming models are developed for higher level resource allocation and an introduction is given to problems of overall company planning. During this semester the students also work on a small design project which helps to integrate the work of the earlier semesters.

I have answered the first two questions posed at the beginning of this talk – why we need systems engineering and how we teach it. The final question is «What more could it do?»

From Fig. 2 we see that there are two requirements for research work in this area. One is to improve the capability of existing tools. The second is to understand better the complexity of the real system in order to use the present tools more effectively and perhaps to recognise the need for new types of tools.

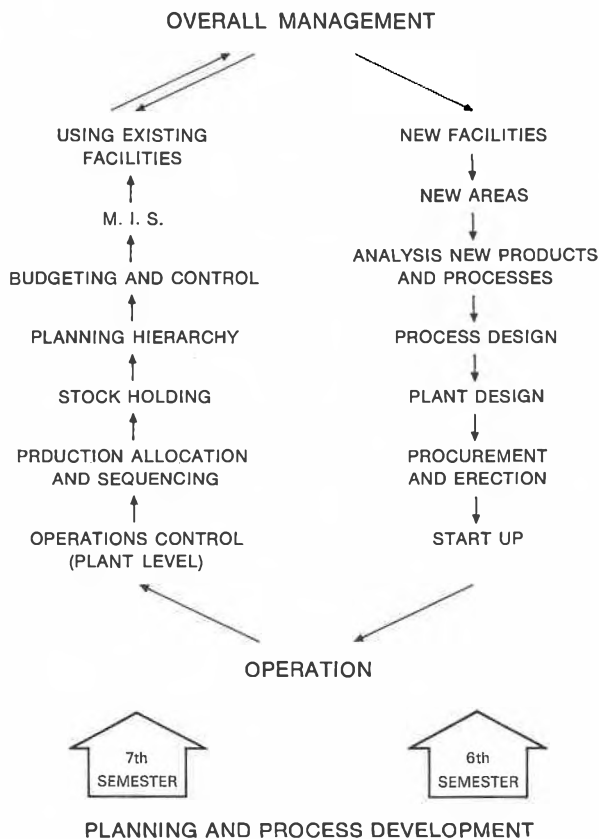


Fig. 5. Outline syllabus 6th and 7th Semesters

Industrial Concerns	Current Research Projects
1. Rapid development of new processes	Application of methods of efficient experimental design for reaction modelling with the aid of a process computer
2. Efficient design of batch and continuous plants	Computer flow sheeting programs for the design of continuous and multi-product batch plants
3. Efficient control and manpower reduction on batch plants	Optimal control of a batch reactor with the aid of a process computer
4. Design of flexible plant to permit adaptation as demand develops	Studies of optimal over design for plants and individual units in a plant in situations of uncertainty allowing for the possibility of future modifications
5. Expansion and replacement planning	A computer program for selecting best strategies for plant expansion by dynamic programming
6. Very high levels of research investment	Mathematical model to study the effect of research investment on the profitability and growth of a firm
7. Looking to the future—how much sophistication in mathematical modelling and optimisation can be economically justified in design and development?	

Fig. 6. Some industrial concerns and current research projects of the Systems Engineering Group

In our research work we try to test and improve available tools and also to think ahead to what tools may be in demand in five years time. To do this we need to understand the industrial system well and to understand the system we need to work closely with industrial colleagues such as yourselves. We have, of course, a considerable amount of industrial experience in our group but past experience is no substitute for active contact with present problems.

In deciding on our areas of research interest I have selected areas which I felt would be of concern to the Swiss chemical industry. This was done for two reasons. In the first place this choice should provide opportunities for local cooperation. Secondly the characteristics of the Swiss industry – small production quantities, batch operations, multi-product plants, variable and uncertain markets – lead to many complex problems involving large interacting systems and which are thus of an intrinsic interest from a systems view point. Problems of this nature provide opportunity for the development here of a distinctive style of

systems engineering and indeed of chemical engineering. To date academic chemical engineering has largely neglected these areas partly because of their difficulty and partly because, in countries where chemical engineering is well developed, the chemical industry is dominated by large tonnage producers of primary products.

What I believe to be some of the concerns of the Swiss chemical industry are shown in Fig. 6 together with some current research projects of our group. Further details of these and other research projects are available on request.

An effective Systems Engineering Group depends for its survival on active involvement with real industrial systems. We are grateful for the opportunities we already have for cooperation with some groups in Swiss industry. These opportunities certainly enhance the effectiveness of the training we can give to our students and the practical usefulness of our research work. We welcome criticisms, comments and enquiries and any opportunity for further contact.



## Erforschung von Grenzflächen-Phänomenen

Von S. Hartland \*

Der Transport eines gelösten Stoffes zwischen zwei Phasen erfolgt während Operationen wie Destillation, Gasabsorption, Lösungsmittelextraktion und in heterogenen chemischen Reaktionen. Stofftransport wird gesteigert durch Vergrößern der Grenzfläche und Grenzflächenturbulenz, und dies geschieht gewöhnlich durch Dispersion einer Phase in die andere in Form von Tropfen oder Gasblasen. Die Wechselwirkung der Bewegung der beiden Phasen führt zu Rückmischung, was die auf Konzentrationsunterschieden beruhende treibende Kraft vermindert. Nach erfolgtem Stofftransport müssen die Tropfen und Blasen wieder in die beiden Phasen vereinigt werden. Sie können sich in einer gepackten Dispersion sammeln, in der zuerst die Tropfen miteinander koaleszieren, aber schließlich muß Koaleszenz an der Phasengrenzfläche stattfinden. In Tabelle 1 sind Beispiele zur Koaleszenz in Dispersionen aufgeführt. Sehr viele industrielle Abwässer, die die Umwelt verschmutzen, sind Dispersionen.

Wenn sich ein Tropfen entweder einer starren oder einer verformbaren Grenzfläche nähert, wird ein Flüssigkeitsfilm zwischen Tropfen und Grenzfläche eingeschlossen. Dieser fließt langsam ab und bricht schließlich an einer Stelle, an der er sehr dünn geworden war. Die Formveränderung des Films nach Zeit und Ort kann direkt ohne optische Verzerrungen beobachtet werden, wenn zwei Flüssigkeiten mit beinahe identischen Brechungsindizes und hoher Viskosität verwendet werden (2, 5, 11, 12). Wenn sich der Tropfen

Tabelle 1: Möglichkeiten für Koaleszenz

Beispiel	Art der Koaleszenz
Regenwolken Rührkessel Extraktionskolonne	Koaleszenz zwischen einzelnen Tropfen aufgrund deren zufälligen Kollision in einer Dispersion.
Abscheider Destillationsstufe Fermentationskessel	Die Tropfen koaleszieren entweder gegenseitig oder an der Phasengrenzfläche in einer dichtgepackten Dispersion.
Schaumfraktionierung Reinigungsschaum Löschschaum Industrieabwasser	Langsame Koaleszenz, da der Schaum durch Detergentien stabilisiert ist.
Rasierschaum Zahnpasta Glacé	Stabile Emulsionen, die durch Kollision, Ausflockung und Koaleszenz zwischen einzelnen Tropfen gebrochen werden.

einer unverformbaren Grenzfläche nähert, verformt der Druckgradient im Film in Verbindung mit dem Fluß die Flüssig/flüssig-Grenzfläche (17) und schafft, da der Film in der Mitte am dicksten und dem Rand entlang am dünnsten ist, das bekannte Grübchen (6, 7). Bei einer verformbaren Grenzfläche besteht auch ein hydrostatischer Druckgradient, welcher den Film irgendwo zwischen Mitte und Rand am dicksten macht (2). Diese Profile können bestätigt werden durch Messen der Kapazität des Films unter einem leitenden Tropfen, welcher in eine dielektrische Flüssigkeit eingetaucht wird (2, 6). Die Druckverteilung kann anhand des Filmprofils erhalten werden. Sie ist jeweils ähnlich derjenigen in einem stationären Film im Gleichgewicht (17).

\* Prof. Dr. Stanley Hartland, M. A., Ph. D., D. Sc., C. Eng., F. I. Ch. E.  
Professor für Chemie-Ingenieur-Wesen  
Technisch-Chemisches Laboratorium, ETH Zurich

Der Film bricht gewöhnlich irgendwo am Rand, wo er am dünnsten ist. Die Ausweitung der Bruchstelle wurde von der Seite und von oben beobachtet (3, 4).

Die Formveränderung symmetrischer Filme mit Ort und Zeit kann theoretisch vorausgesagt werden unter Berücksichtigung der Viskositäts-, Druck- und hydrostatischen Kräfte, indem man den Überdruck im Film der Zugkraft in der verformten Flüssig/flüssig-Grenzfläche gleichsetzt (8, 9, 14). Die Gesamtdimensionen des Tropfens und des abfließenden Films sind während der Abflußzeit konstant (1, 6), weil der Überdruck im Film die Tropfengröße nicht beeinflusst (10).

Unsymmetrisches Abfließen, welches eine rasche Abnahme der Filmdicke bewirkt, ist auch möglich (2, 8). Durch Zufügen von Bärllappsamen zum Tropfen und Film wurde gezeigt, daß dies durch die Wechselwirkung der Zirkulation hervorgerufen wird (11). Um das Moment des Systems zu erhalten, bewegt sich der Tropfen seitwärts bei ungleichmäßigem Abfluß; so ergibt sich, daß ungleichmäßiger Abfluß dadurch herbeigeführt werden kann, daß man den Tropfen auf einer schrägen Fläche hinuntergleiten läßt. Das sich dadurch ergebende rasche Verdünnen des Films kann zu einem frühen Bruch des Films führen. Aus diesem Grund bezieht man abfallende Flächen in industriellen Koaleszierkolonnen mit ein.

Die Gegenwart oberflächenaktiver Stoffe reduziert die Grenzflächenspannung, und so sinkt der Tropfen weiter in die Phasengrenzfläche ein (5). Die Flächenzunahme des abfließenden Films zusammen mit der Einbuße an Beweglichkeit der Grenzfläche reduziert die Abflußrate. Außerdem wird dabei die Wechselwirkung der Zirkulation verhindert, und der Abfluß ist gewöhnlich symmetrisch. Demzufolge besteht der Film für einige Zeit und wird schließlich überall sehr dünn. Der Bruch kann weg vom Rand erfolgen. Dabei reißen sich oft kleine Tropfen vom Rand des zurückweichenden Films los, welche einen sekundären Schleier in der anderen Phase bilden.

Oberflächenaktive Stoffe im Tropfen tendieren dazu, aus dem Film ausgeschieden zu werden und sich in der freien Oberfläche des Tropfens zu sammeln. Die resultierende Veränderung in der Grenzflächenspannung je nach Lage und Zeit erschwert es, die Form des Tropfens vorauszusagen (5, 10). Die Form kann jedoch vorausgesagt werden, wenn der oberflächenaktive Stoff nur in der Phasengrenzfläche vorhanden ist, und für reine Dreiphasensysteme, in welchen die Spannungen des Tropfens und der Phasengrenzflächen verschieden sind (12). Eine Veränderung der Grenzflächenspannung innerhalb des Films infolge ungleichmäßiger Konzentration der oberflächenaktiven Stoffe verursacht örtliches Dünnerwerden, was zum Bruch führen kann. Das damit verbundene Ausdehnen des Films vermindert jedoch die oberflächenaktive Konzentration, und die Erhöhung der Grenzflächenspannung ermöglicht dem Film, sich wieder zu bilden.

Die Gesamtform des abfließenden Films unter einem Tropfen, der sich einer verformbaren Grenzfläche nähert, ist kugelförmig. Deshalb liefert das Nähern einer starren Kugel ein Modell für einen Tropfen mit einer immobilen Oberfläche (13, 19). Wenn die Verteilung der Dichte zur vertikalen Achse der Kugel symmetrisch ist, ist der Abfluß des Films unter der Kugel symmetrisch zur vertikalen Achse (14, 20). Bei einer ungleichmäßigen Verteilung der

Tabelle 2: Erforschung von Grenzflächenphänomenen

- Fließen und Brechen dünner Filme
- Gestalt von fluid-flüssigen Grenzflächen
- Dispersionen
- Grenzflächenturbulenz

Tabelle 3: Fließen und Brechen dünner Filme

- Effekt von oberflächenaktiven Substanzen auf die Koaleszenz flüssiger Tropfen
- Effekt der Oberflächenviskosität auf das Fließen dünner, ebener Filme
- Effekt elektrischer Grenzschichten auf das Fließen dünner Filme
- Effekt hydrodynamischer Wechselwirkungen auf das Fließen ebener und sphärischer Filme
- Effekt von Grenzflächen-Spannungsgradienten auf das Brechen dünner Filme
- Koaleszenz kleiner Tropfen in nichtviskosen Systemen
- Effekt des Tropfenvolumens und der physikalischen Eigenschaften auf die Fließgeschwindigkeit des Films unter einem Flüssigkeitstropfen

Dichte rotiert die Kugel, und der Abfluß ist unsymmetrisch (15), wie mit dem Tropfen beobachtet wurde (2, 11). In einem flüssigen 3-Phasen-System mit ungleichen Dichten ist der Film nicht sphärisch. Teilt man den Tropfen in einen hängenden und einen sitzenden Teil auf, so wird es möglich, seine Dimensionen vorauszusagen (18).

Der größte Teil meiner Forschung wird in meinem farbigen 16-mm-Ciné-Film *The Coalescence of Liquid Drops* illustriert, welcher eine optische Tonspur hat und 25 Minuten dauert (16). Der Hauptzweck dieses Films ist, Interesse zu wecken und zu einem besseren Verständnis von Grenzflächenphänomenen beizutragen. Der Film wird durch ein Büchlein ergänzt, welches experimentelle und photographische Details enthält und über 500 wissenschaftliche Referenzen nennt (16).

Die Arbeit wird ausgedehnt auf die Koaleszenz von zwei und mehr Tropfen, und der Mechanismus, durch welchen der Bruch des Films stattfindet, wird studiert. Die Kraft, welche auf den abfließenden Film einwirkt, bestimmt die Fläche des Films und seine Abflußrate (22). Für einen einzelnen Tropfen ist dies sein Gewicht abzüglich der Auftriebskraft, aber in einer Dispersion aus vielen Tropfen sind noch zusätzliche Kräfte vorhanden infolge der umgebenden Tropfen; deren Effekt wird praktisch und theoretisch studiert (21). Der Einfluß der Tropfen- und Blasengröße, der Bildungsgeschwindigkeit und der physikalischen Eigenschaften auf die Stabilität der Flüssig-flüssig-Dispersionen wird gegenwärtig untersucht. Das Verhalten solcher Dispersionen wird auch kontrolliert durch die Zirkulation, welche durch die Bildung größerer Tropfen und Blasen infolge binärer Koaleszenz verursacht wird.

Zur Zeit werden die vier in Tabelle 2 aufgeführten Forschungsgebiete betreffend Grenzflächenphänomenen untersucht.

Details über die Forschung betreffend Fließen und Brechen dünner Filme sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die Bewegung eines Flüssigkeitstropfens gegen eine Flüssig-flüs-

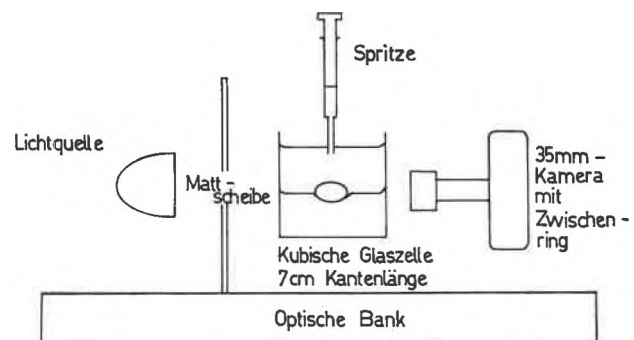


Abb. 1. Experimentelle Anordnung für photographische Aufnahmen des Films zwischen einer deformierbaren Flüssig-flüssig-Grenzfläche und einem Tropfen, der sich dieser nähert

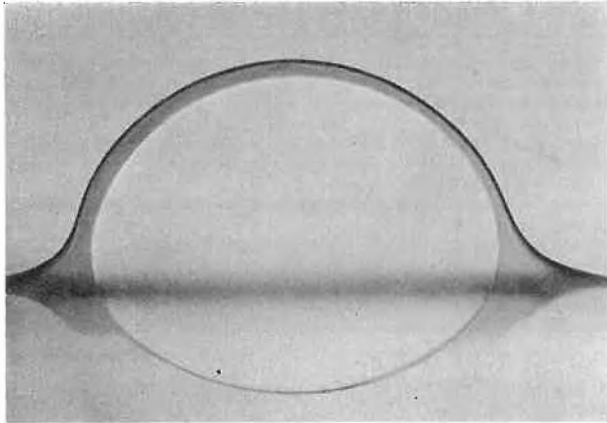


Abb. 2. Photographie eines 0,2-ml-Paraffinöltröpfens in Glycerin (+ 0,1 Vol.-% «Tweeen 80»), seit 20 s an einer Paraffinöl-Glycerin-Grenzfläche

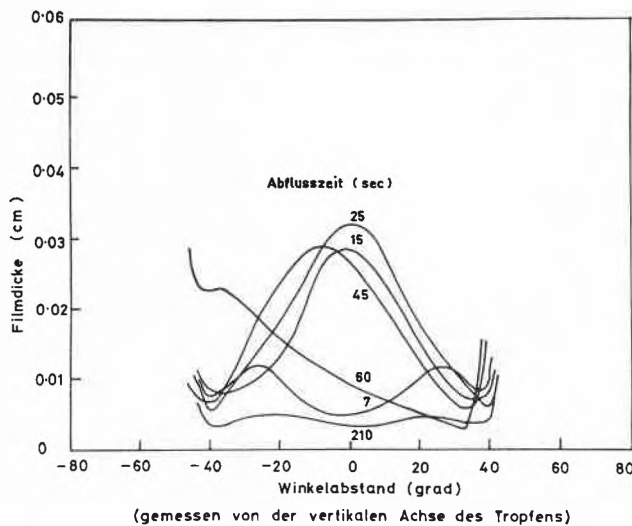


Abb. 3. Änderung der Filmdicke mit der Zeit und dem Ort für einen Glycerinfilm zwischen einem 0,2-ml-Paraffinöltröpfen und dessen Homophase

sig-Grenzfläche wird, unter Verwendung von Flüssigkeitspaaren mit ähnlichen Brechungsindizes zur Vermeidung optischer Verzerrung, photographisch untersucht. Die Versuchsanordnung ist in Abb. 1 und eine typische Photographie in Abb. 2 dargestellt. Aus einer Sequenz solcher Photos erhält man die Dicke des Films als Funktion der Zeit. In Abb. 3 ist die Filmdicke als Funktion des Ortes zu verschiedenen Zeiten für ein reines System dargestellt. Das erwartete «Grübchen» sowie das asymmetrische Abfließen des Films sind hier ersichtlich. Dagegen zeigt Abb. 4 Profile für ein System, das einen oberflächenaktiven Stoff enthält, welcher bewirkt, daß der Film eine gleichmäßigere Dicke aufweist (23, 24). Zudem fließt der Film langsamer, da erstens die Oberfläche des Films größer ist und zweitens die Grenzflächen weniger beweglich sind.

Optische Interferenzmessungen ermöglichen ebenfalls die Bestimmung der Filmdicke. Abb. 5 zeigt die nach dieser Methode beobachteten Zonen für eine Luftblase an einer Wasser-Luft-Grenzfläche. Daraus ist es möglich, den Effekt der Oberflächenviskosität auf die Geschwindigkeit der Annäherung der Blase an die Grenzfläche zu ermitteln und mit der Theorie zu vergleichen.

Der Einfluß eines elektrischen Potentials auf die Geschwindigkeit, mit der die Dicke des Films abnimmt, wird

an einem Elektrolytfilm zwischen einer Platinelektrode und einer Quecksilberoberfläche untersucht (Abb. 6). Die Änderung der mittleren Filmdicke mit der Zeit erhält man dabei durch die Bestimmung der Kapazität. Resultate sind interpretiert in Form des durch die elektrische Grenzschicht be-

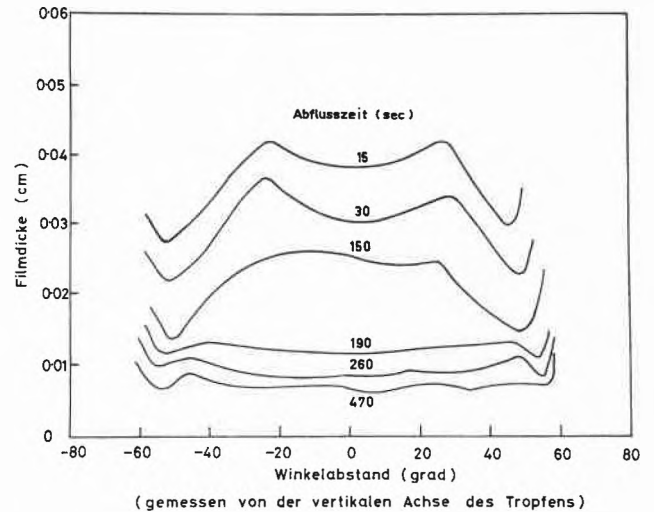


Abb. 4. Änderung der Filmdicke mit der Zeit und dem Ort für einen Glycerinfilm (+ 0,1 Vol.-% «Tweeen 80») zwischen einem 0,2-ml-Paraffinöltröpfen und dessen Homophase



Abb. 5. Interferenzzonen in einem 1 s alten Siliconölfilm zwischen einer 0,3-µl-Luftblase und einer freien Oberfläche (Aufnahme mit einfallendem Wolframlicht)

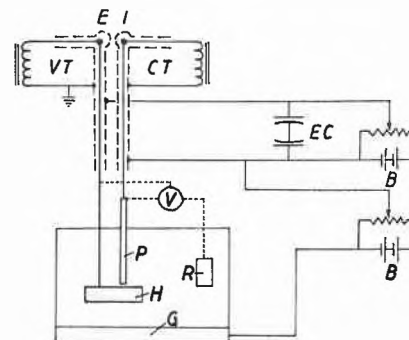


Abb. 6. Experimentelle Anordnung zur Untersuchung des Effektes eines elektrischen Potentials auf das Fließen eines Films einer  $10^{-4}$  M Kaliumchloridlösung +  $10^{-4}$  Mol/Liter Natriumdodecylsulfat zwischen einer Platinelektrode und einer Quecksilberoberfläche. Meßkreis: B Batterien, EC Elektrolytkondensatoren, EI Anschluß der Meßbrücke, H Hg-Elektrode, P Pt-Elektrode, G Gegenelektrode, R Referenzelektrode, V Voltmeter

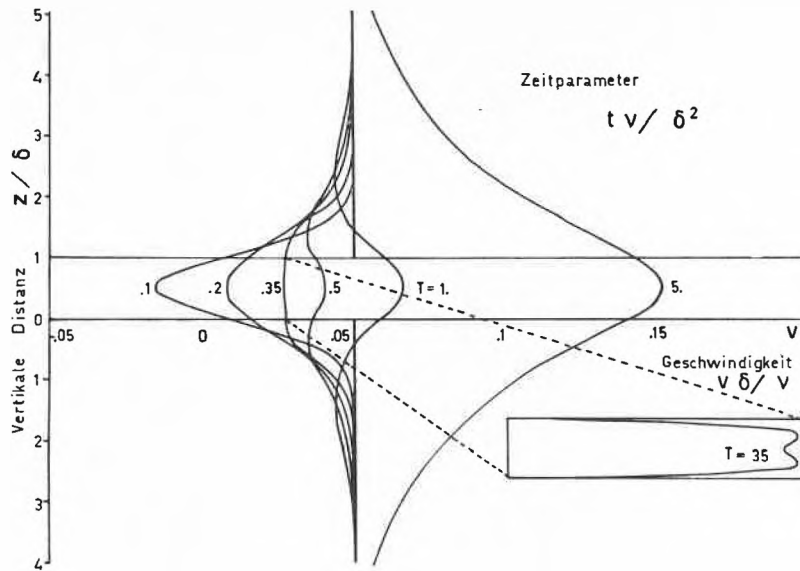


Abb. 7. Zeitliche Ausbildung der Geschwindigkeitsprofile für den Fall gleicher Viskositäten im Film und den umgrenzenden Phasen, wenn die anfängliche Bewegung des Films nach innen gerichtet ist

wirkten Wechselwirkungsdruckes, welcher der Schwerkraft entgegenwirkt.

Eine Zirkulation in den dem Film benachbarten Phasen beeinflusst dessen Fließen. Die entsprechenden Differentialgleichungen für die Strömung in den drei Phasen wurden simultan gelöst. Wenn z. B. am Anfang im Film eine nach innen gerichtete Strömung vorkommt und die Viskositäten

der drei Phasen gleich sind, so ergeben sich die in Abb. 7 gezeigten Geschwindigkeitsprofile zu verschiedenen Zeiten.

Wird der Film genug dünn, so bricht er (Abb. 8). Ein Grund für dieses Brechen kann ein Gradient der Grenzflächenspannung sein (Abb. 9). Dieses Phänomen kann durch lokale Injektion von oberflächenaktivem Material auf den Film simuliert werden (Abb. 10).

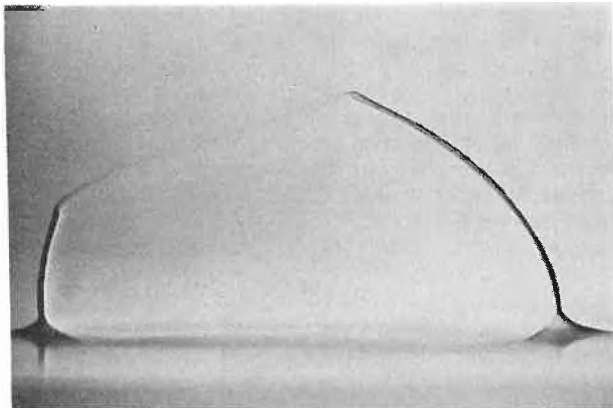


Abb. 8. Bruch eines Glycerinfilms (+ 0,1 Vol.-% «Tween 80») zwischen einem 0,2-ml-Paraffinöltropfen (+ 0,1 Vol.-% «MO-33-F») und dessen Homophase, etwa 0,3 s nach dem Bruch

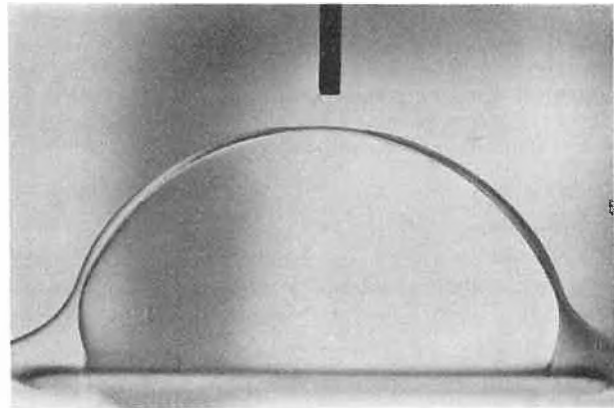


Abb. 10. Lokale Verengung des Films verursacht durch einen - durch Injektion von oberflächenaktivem Material auf den Film - simulierten Grenzflächen-Spannungsgradienten

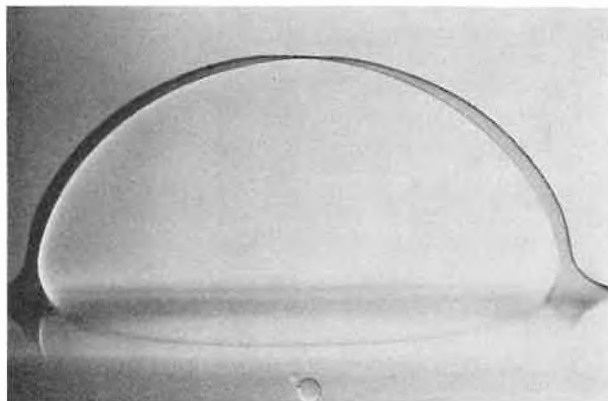


Abb. 9. Lokale Verengung eines 60 s alten Glycerinfilms (+ 0,1 Vol.-% «Tween 80») zwischen einem 0,2-ml-Paraffinöltropfen (+ 0,1 Vol.-% MO-33-F») und dessen Homophase

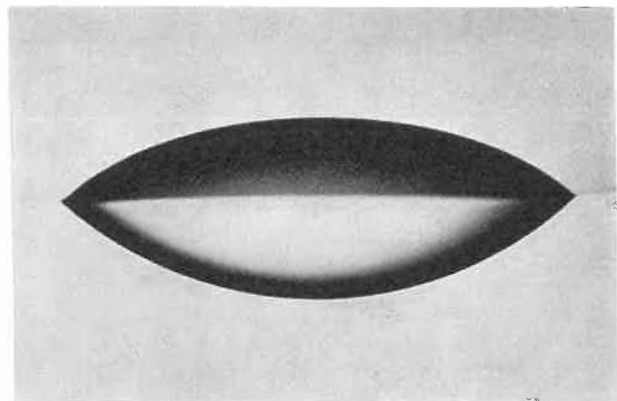


Abb. 11. Nitromethanlinse (0,25 ml) an einer Grenzfläche zwischen 52 % aq. Glycerin (+ 10<sup>-3</sup> Vol.-% «Tween 80») und Siliconöl (obere Phase Siliconöl)

Tabelle 4: Gestalt von fluid-flüssigen Grenzflächen

- Tabellen zur Bestimmung der Gestalt von hängenden und sitzenden Tropfen und von fluid-flüssigen Grenzflächen
- Die Bestimmung der Grenzflächenspannung anhand sitzender und hängender Tropfen
- Die Bestimmung der Kontaktwinkel sitzender Tropfen
- Gestalt flüssiger Linsen in fluiden 3-Phasen-Systemen
- Gestalt eines Tropfens an einer Faser
- Gestalt zweidimensionaler fluid-flüssiger Grenzflächen

Zur Untersuchung der in Tabelle 4 aufgeführten Forschungsgebiete ist es nötig, die Gestalt von fluid-flüssigen Grenzflächen zu kennen. So wurde z. B. die Differentialgleichung für die Gestalt eines sitzenden Tropfens für einen Bereich von verschiedenen Tropfenformen auf einem Digital-Computer gelöst. Daraus ist es möglich, Kontaktwinkel und Grenzflächenspannung zu ermitteln, wenn das Volumen des Tropfens und seine Dimensionen bekannt sind.

Wenn die Form von sitzenden und hängenden Tropfen sowie die Gestalt der Grenzfläche kombiniert werden, erhält man die Gestalt einer Linse in einem 3-Phasen-System (Abb. 11). Dadurch wird es möglich, die kritische Region für die Tropfengröße und für die physikalischen Eigenschaften, in der der Tropfen sich zu einer monomolekularen Schicht ausbreitet, abzuschätzen.

Die Gestalt eines zweidimensionalen zylindrischen Tropfens wurde experimentell in einer schmalen Zelle bestimmt. Analytische Lösungen der entsprechenden Gleichungen können in der Form elliptischer Integrale erhalten werden. Diese Lösungen können dazu verwendet werden, kompliziertere Kombinationen von Tropfenformen zu ermitteln, als das für dreidimensionale Tropfen möglich ist.

Themen aus dem Gebiet der Dispersionen, die zur Zeit untersucht werden, sind in Tabelle 5 aufgeführt. Der Wir-

Tabelle 5: Dispersionen

- Messungen von Stofftransportkoeffizienten, Rückmischkoeffizienten und der Oberfläche
- Vergleich des Verhaltens dicht gepackter Dispersionen in vertikalen und horizontalen Abscheidern
- Modell für Zellularschaum
- Effekt einer angelegten Kraft auf die Gestalt des Tropfens und das Fließen des Films

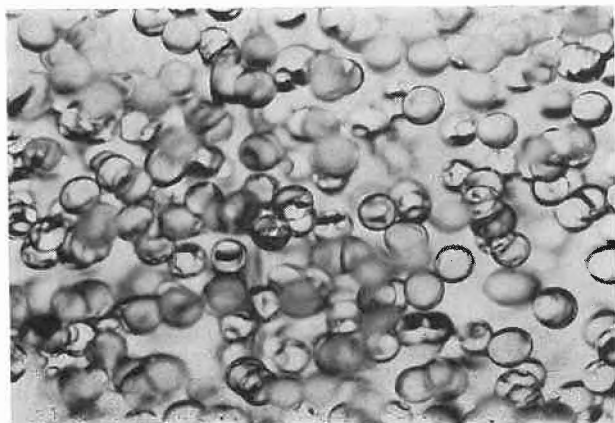


Abb. 12. Dispersion von etwa 0,1 ml Kerosentropfen in Wasser (6 Vol.-% disperse Phase)

kungsgrad einer Sprühkolonne wurde mit spezieller Beachtung der Stofftransport- und Rückmischkoeffizienten untersucht. Das bedingt Messungen des Konzentrationsprofils über der Kolonne sowie Bestimmung der Oberfläche der Dispersion (Abb. 12). Dazu wurde eine neue Methode entwickelt, die darin besteht, die Änderung der Leitfähigkeit, bewirkt durch die Anwesenheit eines Tropfens nahe einer Punktelektrode, zu messen.

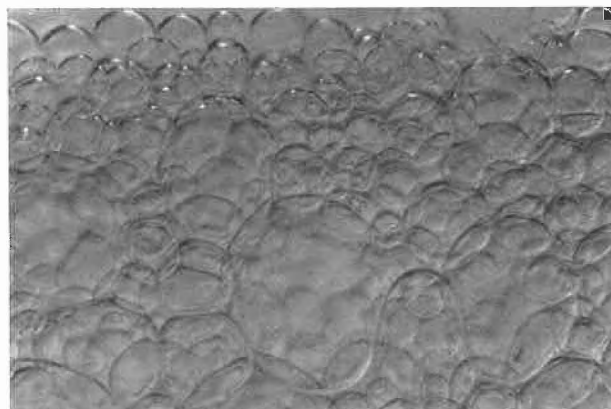


Abb. 13. Dichtgepackte Dispersion von etwa 0,1 ml Wassertropfen in Amylacetat (80 Vol.-% disperse Phase)

Nach dem Austritt aus dem Extraktionsgebiet sammeln sich die Tropfen zu einer dichtgepackten Dispersion (Abb. 13), wo sie entweder untereinander oder mit der Grenzfläche koaleszieren. In horizontalen sowie in vertikalen Abscheidern wird der Einfluß der physikalischen Eigenschaften, der anfänglichen Tropfengröße und des Durchsatzes auf das Verhalten der Dispersion untersucht. Zur Voraussage der Dimensionen der Dispersion werden mathematische Modelle entwickelt.

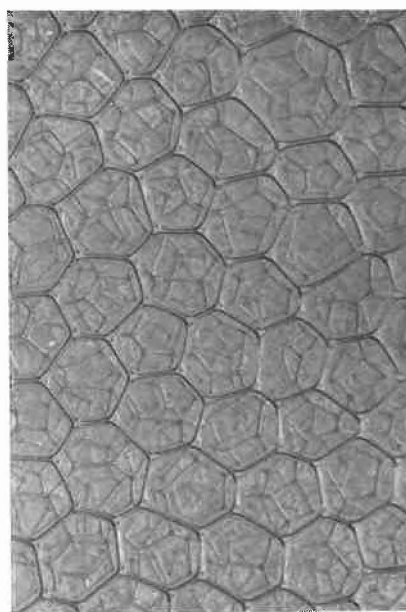


Abb. 14. Schaum von 0,03-ml-Luftblasen in einer Mischung von 100 g Wasser, 65 g Glycerin, 80 g Saccharose und 0,16 g Natriumdodecyl-Sulfosuccinat bei einer Gasgeschwindigkeit von 0,001 m/s

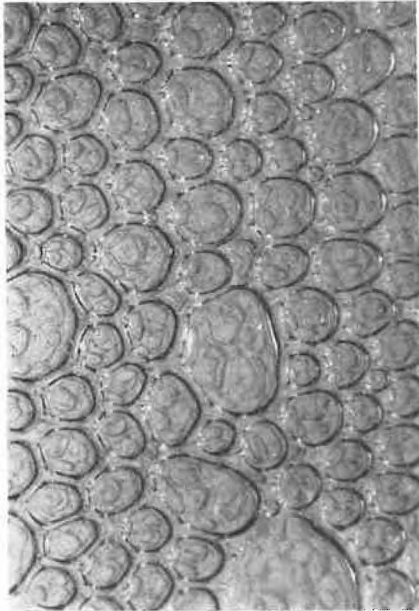


Abb. 15. Sprudelschicht von 0,01 ml Luftblasen in einer Mischung von 100 g Wasser, 65 g Glycerin, 80 g Saccharose und 0,16 g Natriumdodecyl-Sulfosuccinat bei einer Gasgeschwindigkeit von 0,003 m/s

Im weiteren werden dichtgepackte Gas-flüssig-Dispersionen untersucht. Bei niedrigen Gasdurchsätzen bildet sich ein Schaum (Abb. 14), wogegen bei höheren Gasgeschwindigkeiten eine Sprudelschicht ausgebildet wird (Abb. 15). Basiert auf der Strömung in den Filmen zwischen den Blasenoberflächen und der durch die Schwerkraft bedingten Strömung in den Plateau-Kanälchen, wurde ein Modell für Zellularschaum entwickelt. Damit läßt sich eine Aussage über die Dicke des Films als Funktion der Höhe für bestimmte Werte der physikalischen Eigenschaften, der Gasgeschwindigkeit sowie des Blasendurchmessers machen. Bestimmt werden kann die Filmdicke aus dem Hold-up der Flüssigkeit, wobei dieser einerseits für Schaum sowie auch für die Sprudelschicht anhand der Absorption von Gammastrahlen und einer sorgfältigen Messung des Druckgradienten in der Dispersion ermittelt wird.

#### Tabelle 6: Grenzflächenturbulenz

- Turbulenz an einer zweidimensionalen, stochastischen Flüssigkeitsgrenzfläche
- Dynamische und stochastische Struktur im turbulenten Strahl

Aus Tabelle 6 sind die in Untersuchung stehenden Themen aus dem Gebiet der Grenzflächenturbulenz ersichtlich. Das turbulente Geschwindigkeitsfeld in der Nähe einer Grenzfläche zweier in gegenseitiger Bewegung stehender nicht mischbarer Flüssigkeiten wird mit Hilfe eines Laser-Doppler-Anemometers untersucht. Ähnliche Messungen werden dazu verwendet, Fließbilder in einem turbulenten Strahl zu ermitteln. Es ist geplant, diese Technik dahin zu erweitern, daß damit die Zirkulation in einzelnen Tropfen sowie in Dispersionen untersucht werden kann.

Das Fernziel der Forschung ist, das Verhalten fluid-flüssiger Grenzflächen und im speziellen den Mechanismus der Koaleszenz zu verstehen. Dadurch wird es möglich werden, die Leistung von Gas-flüssig- und Flüssig-flüssig-Kontaktoren sowie die Koaleszenzgeschwindigkeit in dispersen Systemen mit größerer Gewißheit vorauszusagen. Einerseits wird dadurch die Leistungsfähigkeit der chemischen Industrie verbessert, und andererseits wird ein Fortschritt in der Kontrolle ihrer Abwässer zu verzeichnen sein.

Der Autor möchte allen seinen Kollegen, insbesondere Herrn E. Riolo, die ihm bei der Vorbereitung dieser Vorlesung halfen, danken.

#### Referenzen

- 1 S. Hartland, The Coalescence of a Liquid Drop at a Liquid-Liquid Interface, Part I: Drop Shape, *Trans. Inst. Chem. Engrs.* 45 (1967) T97.
- 2 S. Hartland, The Coalescence of a Liquid Drop at a Liquid-Liquid Interface, Part II: Film Thickness, *Trans. Inst. Chem. Engrs.* 45 (1967) T102.
- 3 S. Hartland, The Coalescence of a Liquid Drop at a Liquid-Liquid Interface, Part III: Film Rupture, *Trans. Inst. Chem. Engrs.* 45 (1967) T109.
- 4 S. Hartland, The Coalescence of a Liquid Drop at a Liquid-Liquid Interface, Part IV: Non-Viscous and Non-Newtonian Liquids, International Chemical Engineers Symposium Ser. No. 26, p. 88. Inst. Chem. Engrs., London (1967).
- 5 S. Hartland, The Coalescence of a Liquid Drop at a Liquid-Liquid Interface, Part V: The Effect of Surface Active Agent, *Trans. Inst. Chem. Engrs.* 46 (1968) T275.
- 6 S. Hartland, The Approach of a Liquid Drop to a Flat Plate, *Chem. Engng. Sci.* 22 (1967) 1675.
- 7 S. Hartland, The Radius of the Draining Film beneath a Drop Approaching a Plane Interface, *J. Physic. Chem.* 72 (1968) 318.
- 8 S. Hartland, The Profile of the Draining Film beneath a Liquid Drop Approaching a Plane Interface, *Chem. Engng. Progr. Symposium Ser.* 65 (1969) 82.
- 9 S. Hartland, The Profile of the Draining Film between a Fluid Drop and a Deformable Fluid-Liquid Interface, *Chem. Engng. J.* 1 (1970) 67.
- 10 S. Hartland, The Shape of a Fluid Drop Approaching an Interface, *Can. J. Chem. Engng.* 47 (1969) 221.
- 11 S. Hartland, The Effect of Circulation Patterns on the Drainage of the Film Between a Liquid Drop and a Deformable Liquid-Liquid Interface, *Chem. Engng. Sci.* 24 (1969) 611.
- 12 J. D. Robinson and S. Hartland, The Shape of Liquid Drops Approaching a Deformable Liquid-Liquid Interface in Three Phase Systems, *Chem. Engng. J.* 1 (1970) 22.
- 13 S. Hartland, The Approach of a Rigid Sphere to a Deformable Liquid-Liquid Interface, *J. Colloid & Interface Sci.* 26 (1968) 383.
- 14 S. Hartland, The Profile of the Draining Film between a Rigid Sphere and a Deformable Fluid-Liquid Interface, *Chem. Engng. Sci.* 24 (1969) 987.
- 15 S. Hartland and J. D. Robinson, Unsymmetrical Drainage Beneath a Rigid Sphere Approaching a Deformable Liquid-Liquid Interface, *Chem. Engng. Sci.* 25 (1970) 277.
- 16 S. Hartland, *The Coalescence of Liquid Drops*, British Universities Film Council, London 1970.
- 17 S. Hartland, The Pressure Distribution in Axisymmetric Draining Films, *J. Colloid & Interface Sci.* 35 (1971) 227.
- 18 S. Hartland and J. D. Robinson, The Shape of Liquid Drops Approaching a Deformable Liquid-Liquid Interface in Three-Phase Systems with Unequal Densities, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* 245 (1971) 420.
- 19 S. Hartland and J. D. Robinson, The Dynamic Equilibrium of a Rigid Sphere at a Deformable Liquid-Liquid Interface, *J. Colloid & Interface Sci.* 35 (1971) 372.
- 20 S. Hartland, Velocity Profiles in Axisymmetric Draining Films, *Chem. Engng. Sci.* 26 (1971) 257.
- 21 J. D. Robinson and S. Hartland, Effect of Adjacent Drops on the Shape of a Drop Approaching a Deformable Liquid-Liquid Interface, *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, ISEC 71, The Hague, April 1971*, Vol. 1, p. 418.
- 22 S. M. Wood and S. Hartland, The Shape of a Liquid Drop Trapped Between Two Horizontal Surfaces, *Amer. Inst. Chem. Engng. J.* 18 (1972) 1041.
- 23 J. D. Robinson and S. Hartland, The Effect of Surface Active Agents on Coalescence, *Tenside Detergents* 9 (1972) 301.
- 24 S. Hartland, The Effect of Surface Active Agents on the Coalescence of Liquid Drops, *Plenary Lecture, Vth International Congress on Surface Activity, Zurich, September 1972*.

## Forschung in chemischer Verfahrenstechnik

Von U. von Stockar und J. R. Bourne \*

Die Forschungstätigkeit in Chemischer Verfahrenstechnik umfaßt zur Zeit die folgenden vier Bereiche, die allerdings untereinander und mit anderen Forschungsgebieten innerhalb und außerhalb unseres Laboratoriums in Wechselwirkung stehen:

1. Industrielle Kristallisationsprozesse
2. Mischvorgänge und chemische Reaktionen
3. Heterogene Katalyse
4. Reaktorforschung für Gas/Flüssig-Stoffaustauschvorgänge

Da die zur Verfügung stehende Zeit leider nicht ausreicht, um auf alle vier Teilgebiete einzugehen, werde ich mich auf die Gas/Flüssig-Stoffaustauschprozesse beschränken. Während Ihres Rundganges durch unser Laboratorium heute nachmittag werden wir uns bemühen, Ihnen die experimentelle Seite des gleichen Forschungsgebietes zu demonstrieren (für die Gebiete 1 bis 3 siehe Anhang).

Die Arbeiten über Gas/Flüssig-Stoffaustauschprozesse gliedern sich in solche, die sich mit Füllkörperkolonnen, und andere, die sich mit Bodenkolonnen befassen. Herr Winzeler untersucht eine Füllkörperkolonne für die Gasabsorption mit dem Fernziel, einen Beitrag zu ihrer vollständigen mathematischen Beschreibung zu leisten. Als Füllung wurde dabei die noch wenig untersuchte Sulzer-Packung gewählt, da sie eine ausnehmend hohe Trennstufenzahl aufweist und auch in anderen Beziehungen eine Sonderstellung unter den Füllmaterialien einnimmt. Für die mathematische Beschreibung einer solchen Gasabsorptionskolonne sind genaue Kenntnisse über das Fließverhalten der Flüssigkeit in der Sulzer-Packung unerlässlich. Dieses Fließverhalten wird zur Zeit mit Hilfe der Verweilzeitpektrometrie untersucht. Während des stationären Gegenstrom-

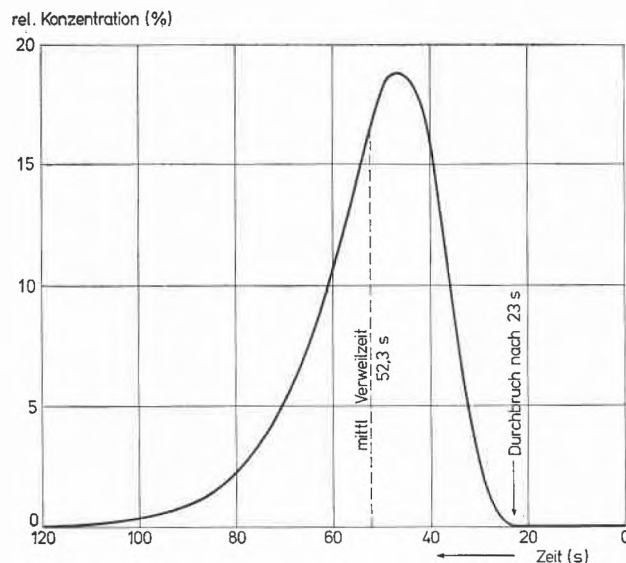


Abb. 1. Verweilzeitverteilung der Flüssigkeit in einer gepackten Kolonne

\* Dr. Urs von Stockar, Assistent

Prof. Dr. J. R. Bourne  
Vorstand des Technisch-Chemischen Laboratoriums der ETH Zürich

betriebes mit Luft und verschiedenen Flüssigkeiten wird jeweils an einer bestimmten Stelle ein Elektrolyt als Indikator in Form eines Dirac-Stoßes eingespritzt. Das sich daraus am unteren Kolonnenende ergebende Antwortsignal kann durch eine Leitfähigkeitsmessung aufgenommen und registriert werden. Indem man versucht, die auf diese Weise erhaltenen Verweilzeitverteilungen durch verschiedene Modellvorstellungen zu erklären, gewinnt man Aufschluß über das Fließverhalten der Flüssigkeit im Innern der Packung.

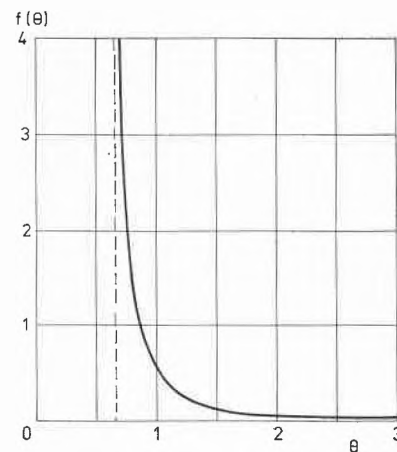


Abb. 2. Verweilzeitverteilung nach der Nusseltschen Filmtheorie

Eine naheliegende Modellvorstellung besteht in der Approximation der Packung durch eine schiefe Ebene, über die ein Flüssigkeitsrieselfilm in laminarer Strömung abläuft. Die Durchrechnung dieser Vorstellung in einer zur Nusseltschen Filmtheorie analogen Art führt jedoch zu theoretischen Verweilzeitverteilungen, die nicht den gemessenen entsprechen. Durch Erweiterungen der Nusseltschen Filmtheorie gelang es jedoch, manche Aspekte der Verteilung gut zu erklären. So können heute die mittleren Verweilzeiten und Hold-ups für verschiedene Betriebsbedingungen sehr genau vorausberechnet werden. Verfeinerungen des Modells bestehen u. a. in der Berücksichtigung einer lateralen Diffusion im Rieselfilm und von Mischstellen in der Packung.

Aus der Modellvorstellung des schiefen Flüssigkeitsfilmes entstand das Bedürfnis, Grundphänomene beim Fließverhalten der Flüssigkeit in einem realen schiefen Film zu Vergleichszwecken zu studieren. Im Rahmen einer weiteren Forschungsarbeit befaßt sich Herr Dr. Prenosil mit der Vermessung der Verweilzeitverteilung einer über eine schiefe Platte ablaufenden Flüssigkeit. Zu diesem Zweck wurde eine neuartige, moderne Methode entwickelt, welche die Erzeugung des Dirac-Stoßes gestattet, ohne daß irgendeine Substanz als Indikator eingespritzt werden muß, so daß die Strömung vollkommen ungestört bleibt. Der Indikator, der sich von Anfang an in der Lösung befindet, wird durch einen Lichtblitz chemisch von einer farblosen in eine absorbierende Substanz umgewandelt. Die Konzentrationsbestimmung am unteren Ende der Ebene erfolgt durch die Bestimmung der optischen Dichte unter Einsatz von Glasfaseroptik.

Ich möchte nun zu einem dritten Problemkreis übergehen, an dem ich selber mitgearbeitet habe. Es betrifft dies die Absorption von Gasen in Bodenkolonnen und wiederum die vollständige mathematische Beschreibung des Prozesses. Es geht dabei insbesondere um die Abklärung der Frage, welche Rolle die auftretenden Wärmeeffekte bei der Absorption von Gasen spielen.

Bei der Berechnung von Gasabsorptionsprozessen stellt sich jeweils die Frage, nach den Temperaturen im Innern der Absorptionskolonne, denn in den allermeisten Fällen hängt die Löslichkeit des zu absorbierenden Gases sehr stark von der Temperatur der flüssigen Phase ab. Früher nahm man bei der Berechnung einfach an, der Prozeß verlaufe isotherm, und setzte die Temperatur überall gleich derjenigen des eintretenden Lösungsmittels. Mit der damit implizierten Vernachlässigung aller eventueller Wärmetönungen gelingt die Berechnung der Absorption auf sehr einfache Weise: z. B. anhand des klassischen McCabe/Thiele-Diagrammes. Diese isotherme Annahme ist aber oft auf grobe Art verletzt. Einerseits kann das Gas bei seiner Absorption ganz beträchtliche Mengen von Absorptionswärme freisetzen und die Flüssigkeit stark erwärmen. Die daraus resultierende Verschlechterung der Löslichkeit kann die Absorption so stark beeinträchtigen, daß der Absorptionsverlust in der Gasphase z. B. um einen Faktor 3 ansteigt. Ist aber andererseits das eingesetzte Lösungsmittel flüchtig, was namentlich auf das billigste aller Lösungsmittel, auf Wasser, zutrifft, so wird es in der Regel teilweise in den Gasstrom verdampfen, der Flüssigkeit Wärme entziehen und die Gasabsorption damit begünstigen. Zudem wird Wärme von der Flüssigkeit auf die Gasphase übertragen und umgekehrt. Es kann auch ein Wärmeaustausch mit Kühleinrichtungen oder mit der Kolonnenwand und der Umgebung stattfinden.

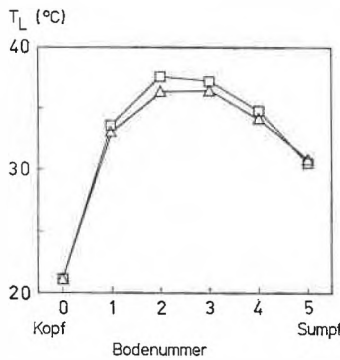


Abb. 3. Gemessene und berechnete Temperaturverteilung in einer Gasabsorptionskolonne

Alle diese vier Wärmeeffekte beeinflussen simultan das Temperaturprofil. Die Temperatur wirkt ihrerseits in einer Art Rückkoppelung auf das Ausmaß der Absorption und der anderen Ausgleichsprozesse ein durch die Veränderung der Löslichkeit bzw. der Gleichgewichtsverhältnisse.

Der gesamte Komplex dieser Wärmeeffekte macht die Absorption von Gasen deshalb zu einem so komplizierten Prozeß, daß man ihn mit einfachen herkömmlichen Mitteln nicht mehr berechnen kann. Deshalb wurde ein flexibles Programm für digitale Rechenanlagen entwickelt, das die rigorose Berechnung von Bodenabsorptionskolonnen unter Berücksichtigung aller Wärmeeffekte ermöglicht. Infolge der hohen Koppelung und der Nichtlinearität der zu lösenden Gleichungen führte nur die Anwendung einer neuartigen Relaxationsmethode zu einem sicher konvergierenden Programm.

Im Rahmen einer experimentellen Untersuchung wurde die Relevanz der Wärmeeffekte nachgewiesen, der Einfluß der Wärmeeffekte auf die Gasabsorption studiert und die experimentellen Daten mit den Vorausberechnungen durch das erwähnte Rechenprogramm verglichen. Als Absorber wurden verschiedene handelsübliche Glockenbodenkolonnen im Laboratoriumsmaßstab aus Glas eingesetzt, die jeweils 5 praktische Böden enthielten und adiabatisch arbeiteten. Die Versuche wurden mit dem Testsystem  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{Luft}$  ausgeführt.

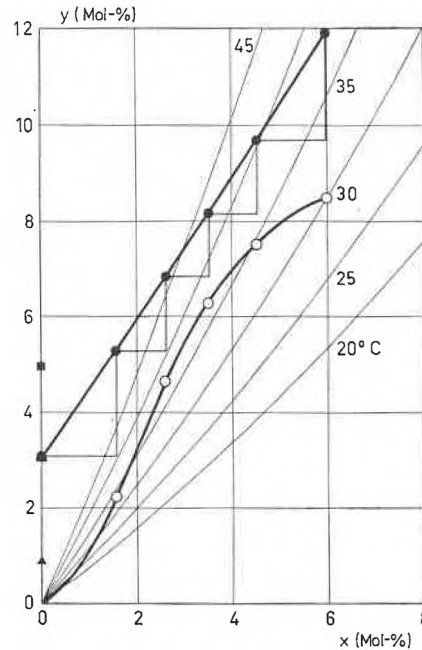


Abb. 4. McCabe/Thiele-Diagramm für die nichtisotherme Gasabsorption

Die experimentell bestimmten Temperaturverteilungen beweisen, daß die Temperatur der flüssigen Phase im Innern von Absorptionskolonnen beträchtlich von derjenigen des eintretenden Lösungsmittels abweichen kann: Auf seinem Weg durch die Kolonne erwärmt sich das Lösungsmittel zunächst stark infolge der freigesetzten Lösungswärme. Da sich im unteren Teil das eintretende Gas mit Wasser sättigt, wird der Flüssigkeit soviel Verdunstungswärme entzogen, daß sie sich hier abkühlt. Dadurch entsteht ein charakteristisches Temperaturmaximum in der Mitte. Die vorausberechnete Verteilung stimmt mit der experimentellen ziemlich genau überein. Das aufgrund der Computerberechnung erstellte McCabe/Thiele-Diagramm zeigt das Temperaturmaximum als Ausbuchtung in der Gleichgewichtslinie: Bei der klassischen, isothermen Berechnung des Prozesses würde man die Temperaturerhöhung außer Betracht lassen und einfach eine isotherme Gleichgewichtslinie benutzen und so mit einer viel zu guten Löslichkeit rechnen. Berechnet man die am Kolonnenkopf erreichbare Endkonzentration mit einem isothermen McCabe/Thiele-Diagramm, so erhält man deshalb einen viel zu tiefen Wert, hier dargestellt durch das Dreieck.

Eine andere vereinfachende Berechnungsweise, die nur die Lösungswärme, nicht aber die Wasserverdampfung berücksichtigt, führt rechnerisch auf zu hohe Temperaturen und dementsprechend auch auf eine zu hohe Endkonzentration. Nach dieser oft untauglichen Methode erfolgt aber heute noch in vielen Lehrbüchern die rechnerische Berücksichtigung einer eventuell auftretenden Lösungswärme.

Der wahre, gemessene Wert der Ammoniakkonzentration im Endgas ist hier als Strich eingezeichnet und fällt mit dem von der exakten Computerlösung angegebenen Wert fast zusammen. Durch solche Vergleiche wurde demonstriert, daß mit der vorgeschlagenen Rechenmethode die durch den Absorber geleistete Konzentrationsdifferenz, das zu erwartende Temperaturprofil und auch alle anderen gemessenen abhängigen Variablen mit guter Genauigkeit vorausgesagt werden konnten. Berechnet man aber den Prozeß näherungsweise unter Vernachlässigung einiger oder aller Wärmeeffekte, so begeht man oft unzulässig große Fehler.

Im Rahmen eines weiteren Projektes wurde das Rechenverfahren, das auf dem Gebiet der physikalischen Gasabsorption erwiesenermaßen erfolgreich eingesetzt werden kann, auch auf Gasabsorptionsprozesse angewandt, in denen das Absorptiv in der Flüssigkeit durch eine chemische Reaktion gebunden wird. Obschon die Schwierigkeiten stark ansteigen, wurden auch hier bereits positive Resultate erzielt. Herr Gros, der diese Arbeit durchführt, bemüht sich auch um eine experimentelle Verifikation der errechneten Resultate. Zu diesem Zweck mußte zunächst ein Reaktor für die Durchführung langsamer chemischer Reaktionen in einem Gas/Flüssigkeits-System entwickelt werden. Einerseits eignen sich die herkömmlichen Bodenkolonnen nicht, da die Flüssigkeit auf den einzelnen Böden viel zu wenig lang verweilt. Andererseits wollte man nicht einfach zu nicht unterteilen, mit Flüssigkeit gefüllten Blasenkolonnen übergehen, weil in diesen die Flüssigkeit in unerwünschter Weise rückgemischt wird, so daß nicht nach dem vorteilhaften Gegenstromprinzip gearbeitet werden kann. Um die unerwünschten Zirkulationen zu unterdrücken, wurde eine solche Blasenkolonne in einzelne Abschnitte unterteilt, die wie in normalen Bodenkolonnen nach dem Gegenstromprinzip betrieben werden können. Dies bedingte allerdings eine neuartige Bodenkonstruktion, die geeignet war, große Flüssigkeitsmengen aufzunehmen und Gasblasen durch eine vergleichsweise tiefe Flüssigkeitsschicht perlen zu lassen. Zur Zeit wird die Charakteristik und das Ausmaß des durch eine solche Anordnung erreichbaren Stoffaustausches untersucht.

Anläßlich Ihres Besuches heute nachmittag werden wir Ihnen die Versuchsanlagen von drei der erwähnten vier Arbeiten demonstrieren, nämlich:

1. Verweilzeitmessungen in einer Sulzer-Kolonne
2. Verweilzeitmessungen an einem schiefen Rieselfilm unter Einsatz von Glasfaseroptik
3. Messungen an einer adiabatischen Glockenbodenkolonne zur Ermittlung der Wärmeeffekte

Wir freuen uns, Ihnen nach dem Mittagessen die Laboratorien zeigen zu dürfen.

## Anhang

### 1. Industrielle Kristallisation

1. Kinetik der Keimbildung, des Kristallwachstums und der Auflösung verschiedener Substanzen, einschließlich Hexamethylentetramin, im Flüssigbettreaktor, im Rührkessel und an einem einzelnen Kristall, unter spezieller Berücksichtigung der Oberflächenstruktur, Form und Qualität der Kristalle, die aus Lösung erhalten wurden.

2. Entwurf und Arbeiten mit Rührkesselkristallisatoren und Rührkesselkaskaden, insbesondere Untersuchungen über den Einfluß des Rührens auf die Kristallgrößenverteilung, die Qualität der Kristalle und auf die Stabilität von kontinuierlich betriebenen Kristallisatoren.

#### Kürzliche Publikationen:

- S. Aeschbach und J. R. Bourne, The attainment of homogeneous suspension in a continuous stirred tank, *Chem. Engng. J.* 4 (1972) No. 3.
- J. R. Bourne, Industrial Crystallisation: a review of some recent research, *Sonderheft Jb. chem. Ind.* 1973.
- J. R. Bourne und R. C. Trivedi, Diffusion coefficient of Hexamethylenetetramine in concentrated aqueous solutions, *J. Chem. Engng. Data* 17 (1972) 85.

### 2. Mischen

1. Charakteristik eines Wendel-Rührers beim Mischen von hochviskosen newtonschen und nichtnewtonschen Flüssigkeiten unter spezieller Berücksichtigung des Einflusses der geometrischen Form des Rührers auf das Fließbild der Flüssigkeit, Leistungsaufnahme und Mischungszeiten für schnelle chemische Reaktionen.
2. Der Einfluß des Rührens auf die Selektivität schneller chemischer Reaktionen und den Bau von Reaktoren zum Studium von Kinetik, Verweilzeitverteilung und Fließbildmodellen. Theoretische Studien über Segregation.

### 3. Heterogene Katalyse

1. Reaktionstechnische und reaktionsmechanistische Untersuchungen über Dehydrierungs- und Hydrierungs- wie auch Zyklisierungsreaktionen an metallischen und oxidischen Katalysatoren in der Gasphase und in der flüssigen Phase, insbesondere auch Untersuchungen über spezielle Eigenschaften von Katalysatoren (elektrische Leitfähigkeit, Röntgenanalyse usw.).
2. Oxydationen  
Mechanismus und Kinetik katalytischer Oxydationsreaktionen in der flüssigen Phase mit molekularem Sauerstoff und mit Salpetersäure.
3. Drehreaktor zur Messung der Kinetik von Gas-Feststoff-Reaktionen.

#### Kürzliche Publikation:

- Muhan Kut Oemer, *Über Kinetik und Reaktionsmechanismus bei der heterogenen Gasphasenoxydation von Mesitylen*, Diss. ETH-Z, 1972.

### 4. Gas/Flüssig-Systeme

#### Kürzliche Publikationen:

- U. v. Stockar, *Gasabsorption mit Wärmeeffekten: Rechnung und Vergleich mit experimentellen Daten*, Diss. ETH-Z, 1972.
- J. Ingham und I. J. Dunn, Digital Simulation of Stagewise Processes with Backmixing, *The Chemical Engineer* 1973.
- J. Ingham und I. J. Dunn, Use of Digital Simulation in Liquid-Liquid Extractor Design, C H I S A, Prag, September 1972.
- I. J. Dunn und J. Ingham, Modelling of Continuous Process Systems, *Verfahrenstechnik* 6 (1972) Nr. 11, S. 399.
- I. J. Dunn und J. Ingham, Calculation of Extraction Columns with Backmixing, *Chem. Eng. Sci.* 27 (1972) 1751.
- I. J. Dunn, J. E. Prenosil und J. Ingham, *Chemical Engineering Laboratory Course Based on Digital Simulation*, Computers in Chemical Engineering Congress, Paris, April 1973.
- J. E. Prenosil, Taylor Diffusion in a Laminar Falling Film, *Chem. Engng. Sci.* 28 (1973).
- H. W. Blanch und I. J. Dunn, Simulation in Biochemical Engineering, *Advances in Biochemical Engineering* (Eds. Ghose, Fiechter and Blakebrough), Vol. 3, Verlag Springer, 1973.

## Kernenergie-Streiflichter

### Atompolitik

Miss Dixy Lee Ray, ehemalige Professorin für Zoologie an der Universität des Staates Washington in Seattle, dürfte zu einer der mächtigsten Frauen der Welt geworden sein. Präsident Nixon ernannte sie als Nachfolger von James Schlesinger zum Vorsitzenden der US-Atomenergie-Kommission (AEC). Die AEC verfügt für das Fiskaljahr 1974 über ein Budget von 3,3 Milliarden Dollar!

### Atomwirtschaft

British Nuclear Fuels Ltd., Transnucléaire S.A. (Paris) und Transnuklear GmbH (Großauheim, BRD) haben eine gemeinsame Tochtergesellschaft gegründet: «Nuclear Transport Ltd.» Sie wird den Transport bestrahlter oxydischer Brennelemente aus Kernkraftwerken übernehmen.

Westinghouse konnte sich in Frankreich wesentlich an zwei nuklearen Gesellschaften beteiligen: einerseits mit 45 % an der Framatome, welche die bisherigen Leichtwasserreaktorkraftwerke Frankreichs baut, und andererseits an der Eurofuel, welche Kernbrennstoff herstellen wird.

Nachdem Gulf dem Hochtemperaturreaktor in den USA zum Durchbruch verhalf, schafft sich diese Gesellschaft auch in Europa die notwendigen Partnerschaften. In Frankreich wurde ein Zusammenarbeitsabkommen mit der staatlichen Atombehörde (CEA) und der Industriegruppe GHTR abgeschlossen. In Deutschland kaufte sich die Gesellschaft in die Hochtemperatur-Reaktorbau GmbH, Köln, ein, an der nunmehr BBC mit einem Anteil von 55 % und Gulf mit 45 % beteiligt sind.

Die Westinghouse Electric Corporation (USA) und die deutsche STEAG haben in der Bundesrepublik eine gemeinsame Gesellschaft zur Herstellung von Brennelementen für Leichtwasserreaktoren gegründet: die Nuklearbrennstoff GmbH, Essen, die mit dem Bau einer Fabrik noch 1973 beginnen und zwei Jahre später in der Lage sein soll, erste Lieferungen vorzunehmen.

### Kernbrennstoffe

Zum Abbau seines Handelsbilanzüberschusses gegenüber den USA hat Japan einen Vertrag für Urananreicherungsdienste im Werte von \$ 320 Millionen unterzeichnet. Diese werden lange vor der Inanspruchnahme bezahlt. Dafür wird Japan die neue Erhöhung des amerikanischen Trennarbeitspreises von \$ 32 auf \$ 38.50 vorläufig noch nicht zu spüren bekommen.

Die britisch-deutsch-französische Zentrifugen-Troika will weiteren Interessenten substantielle Informationen über ihr Verfahren zugänglich machen: zu diesem Zweck soll demnächst eine «Gesellschaft für Zentrifugenstudien» gegründet werden, an welcher auch eine schweizerische Beteiligung in Frage kommt.

Die Nordostschweizerischen Kraftwerke AG (NOK) haben einen Auftrag für Nachladebrennelemente für Beznau II an die RBG Reaktor-Brennelemente GmbH, Hanau (BRD), vergeben. Der Auftrag umfaßt die Fabrikation und Lieferung von 120 Brennelementen in den Jahren 1975 bis 1977 sowie die Durchführung einer Studie für den Einsatz von Plutonium in Beznau II (*plutonium recycling*).

### Kernkraftwerke

Gemäß amerikanischen Publikationen wurden in den USA im Jahre 1972 39 (38) Aufträge für Kernkraftwerke mit einer

Gesamtkapazität von 41 000 bis 42 000 MW vergeben. Dies bedeutet einen neuen Rekord, der wesentlich über demjenigen von 27 000 MW im Jahre 1967 liegt. Während der ersten elf Monate schien Westinghouse den amerikanischen Markt zu dominieren. Im Dezember holte dann General Electric mit einer spektakulären Auftragsserie auf und überrundete Westinghouse sogar. Mit großem Abstand folgen Babcock & Wilcox, Gulf General Atomic und Combustion Engineering. Zusätzlich konnten die beiden großen amerikanischen Reaktorhersteller je vier Exportaufträge verbuchen: General Electric 2 × 900 MW in Taiwan, 1 × 660 MW in Mexiko und 1 × 940 MW in der Schweiz (Kaufabsichtserklärung für Leibstadt) sowie Westinghouse 3 × 900 MW in Spanien und 1 × 900 MW in Schweden.

Für die europäische Reaktorindustrie war 1972 dagegen ein äußerst schlechtes Jahr. Am besten schnitt die schwedische ASEA-ATOM mit der Bestellung für Barsebäck-2 (900 MW) sowie der Kaufabsichtserklärung der finnischen TVO für eine 660-MW-Anlage ab. Aufsehen erregte der erste Auftrag, den BBC-BBR von den Rheinisch-Westfälischen Elektrizitätswerken für ein Kernkraftwerk von 1200 MW erhielt. Die deutsche KWU wurde als Erbauer für Krümmel (1316 MW) bestimmt.

In Japan wurden 1972 Kernkraftwerke von total 6100 MW bestellt, die teilweise von General Electric und Westinghouse und teilweise von deren japanischen Lizenznehmern Hitachi, Toshiba und Mitsubishi gebaut werden. Ob der Entscheid der Hydro Quebec für den Bau des CANDU-Kernkraftwerkes Gentilly-2 (600 MW) dem vergangenen Jahr zugerechnet werden kann, ist noch nicht klar, ebenso wie die Bewilligung einer weiteren 200-MW-Einheit des CANDU-Typs in Indien.

Soweit man es bis heute beurteilen kann, wird in den USA im laufenden Jahr 1972 punkto Kernkraftwerksaufträge noch übertroffen, wobei gegenwärtig General Electric von neuem in Führung liegt.

In Europa erregte es besonderes Interesse, daß die Wahl des Lieferanten für das Kernkraftwerk Gösgen-Däniken am 16. Januar auf die Kraftwerk Union (KWU) fiel, die damit den Sieg über ASEA-ATOM, General Electric und Westinghouse davontrug.

### Radioisotope – Strahlennutzung

Alle Energie eines neuen Navigationssatelliten der US Navy, welcher am 2. September 1972 von der Vandenberg Air Force Base in eine Erdumlaufbahn gebracht wurde, wird von einem durch die US AEC entwickelten Radioisotopengenerator geliefert. Die Nuklear-Batterie hat eine Minimalleistung von 30 Watt, die sie während mindestens fünf Jahren erbringt. Als Strahlenquelle dient Plutonium-238, dessen Zerfallswärme auf thermoelektrischem Weg direkt in Elektrizität umgewandelt wird.

AEG-Telefunken arbeitet jetzt im Gebiete der Bestrahlungsanlagen eng mit der amerikanischen Radiation Dynamics Inc. (RDI) zusammen. Dadurch ist es der AEG möglich, Bestrahlungsanlagen für fast alle Anwendungen in Forschung, Industrie und Medizin zu liefern. Elektronenbeschleuniger mit Energien von 0,3 bis 4 MeV gehören ebenso zum Programm wie Ionenbeschleuniger mit Spannungen bis 9 MV, leistungsstarke Neutronengeneratoren, Neutronentherapieanlagen, medizinische Linearbeschleuniger, Hochleistungsrontgenanlagen und Kobalt-60-Anlagen.

Eine japanische Firma hat bekanntgegeben, daß es ihr erstmals gelungen ist, den Gehalt von schwefeliger Säure in Schwerölvorbrennungsgasen durch Elektronenbestrahlung erheblich zu vermindern.

In Frankreich sind strahlenkonservierte Kartoffeln für den menschlichen Konsum freigegeben worden.

P. Feuz

## Wirtschaft

### Rationalisierung in der chemischen Industrie

20 % In der Verwaltung

80 % In der chemischen Verfahrenstechnik

Personaleinschränkung und wachsende Nachfrage – mit diesen zwei Faktoren sah sich die schweizerische Industrie in den letzten Jahren mehr und mehr konfrontiert. Die sich daraus ergebenden Schwierigkeiten mußten überwunden werden. Keine leichte Aufgabe, wenn man bedenkt, daß dabei die Hauptsorge der Industrie der Steigerung ihrer Produktivität galt (Produktivität = Verhältnis Produktion/beschäftigtes Personal). Es fand sich aber eine Möglichkeit: die Rationalisierung der Betriebe.

Zwischen 1966 und 1972 konnte die Produktivität für die gesamtschweizerische Industrie um 27,6 % gesteigert werden. In dieser Progression nimmt die chemische Industrie einen Spitzenplatz ein, konnte sie doch ihre Produktivität in den letzten sieben Jahren um 32,2 % steigern; damit liegt sie deutlich über dem nationalen Durchschnitt.

Zum besseren Verständnis der effektiven Bedeutung dieser Progression sei hier auf einige Charakteristiken unserer chemischen Industrie hingewiesen: sie ist auf Spezialitäten ausgerichtet, die aus Tausenden verschiedener Substanzen bestehen. Und diese Spezialitäten können nicht in großen Mengen hergestellt werden – wie dies etwa in der «Schwerchemie» in unseren Nachbarländern möglich ist. Ein Fabrikationstypus, der auf Veredlung basiert, setzt voraus, daß genügend Personal zur Fabrikation kleinerer Quantitäten «nach Maß» zur Verfügung steht.

Also kam diese Herstellungsweise nicht in Frage; es mußte vielmehr in intensiver Arbeit nach Rationalisierungsmaßnahmen gesucht werden, die in den verschiedenen Etappen vom Rohstoff zum Fertigprodukt Anwendung finden sollten. Diesem stetigen Suchen nach neuen Methoden liegen verschiedene Notwendigkeiten zugrunde: Personal einsparen, Produktionskosten tief halten, Qualitätsniveau erhalten – und wenn möglich steigern –, die kostspieligen Investitionen den finanziellen Möglichkeiten anpassen.

In der chemischen Industrie sind zwei Wege parallel zu beschreiten:

Der eine, von gewichtiger Bedeutung, liegt in der Betriebsorganisation: Transport, Lagerung, Werkstätte, Produktionsanlagen, Konfektionierungsvorgänge sind alles Sektoren, in welchen vermehrte Rationalisierungsmaßnahmen zu beachtlichen Ergebnissen führen können. Im Zusammenhang mit diesem stetigen In-Frage-Stellen der Produktionsmethoden sind einige Zahlen erwähnenswert: 1972 haben eidgenössische Arbeitsinspektoren – gestützt auf das Arbeitsgesetz – 514 Planvorlagen von chemischen Unternehmen geprüft.

103 oder 20 % davon bezogen sich auf Neu- und Anbauten (für die gesamtschweizerischen Industrie beträgt der Anteil solcher Planvorlagen 30,5 %).

8 % der Pläne der chemischen Industrie (10,4 % der gesamten Industrie) haben Umbauten zum Gegenstand.

366 von der chemischen Industrie eingereichten Planvorlagen (das sind 71 %, gegenüber 59 % für die gesamtschweizerische Industrie) betrafen Betriebseinrichtungen.

Dies dürfte die Tasche illustrieren, daß die chemische Industrie stets bestrebt ist, sich den technologischen Fortschritten anzupassen.

Doch gilt der wesentlichste Teil der Rationalisierungsbestrebungen der chemischen Industrie ... der Chemie

als solche, im Sinne von Molekular- und Atomchemie. Chemische Produkte entwickeln ist oft auf verschiedenen Wegen möglich. Die Gesamtheit dieser wissenschaftlichen Verfahren wird heute im Rahmen von «Mehrzweigstudien» systematisch neu überdacht. Wengleich die Chemiker auf die Mitarbeit anderer Spezialisten wie Physiker, Mathematiker usw. rechnen können, so müssen die «Molekülbauer» doch ihre ganze Phantasie und Kreativität aufbieten und nie vergessen, daß diese wissenschaftliche Rationalisierung mit den Forderungen des Umweltschutzes sowohl am Herstellungs- wie auch am Verbrauchsort vereinbar bleiben muß.

Zu den Hindernissen, denen sich diese wissenschaftlichen Anstrengungen gegenübergestellt sehen, könnte sich bald noch das Knappwerden gewisser Rohstoffe gesellen. Dennoch müssen sie fortgesetzt werden: Wengleich die nachstehenden Daten nicht für jede chemische Produktion Gültigkeit haben, konnte in einem Unternehmen mit einem relativ breiten Fächer sehr verschiedenartiger Produktionen festgestellt werden, daß

- 20 % der gesamten Produktivitätssteigerung eine Folge der auf dem Niveau der Betriebsorganisation ergriffenen Maßnahmen waren,
- 80 % dieser Verbesserung der Rationalisierung von spezifisch chemischen Verfahren zu verdanken ist.

Das Verhältnis variiert von Betrieb zu Betrieb, doch die eine Regel gilt überall: Die Rationalisierung, von der Produktivitätssteigerung ausgehend, kann nur ein Gesamtwerk sein, welches sämtliche industrielle Tätigkeiten umfaßt; dabei darf die gegenseitige Abhängigkeit der einzelnen Räder in diesem komplexen «Getriebe» der chemischen Industrie nicht außer acht gelassen werden.

Dieses kontinuierliche Werk kann nur mit Unterstützung der Hauptinteressenten vorangetrieben werden – des Personals nämlich. Ihr Interesse anzuspornen, sie für die Rationalisierungsprobleme zu gewinnen, ihre kreative Neugier zu wecken – das sind alles Aufgaben für die Führungskader. In dieser Hinsicht ist sich die chemische Industrie der Bedeutung von Vorschlägen aus Mitarbeiterkreisen bewußt. Als Beweis diene die diesbezügliche «Bilanz», die die Firma Sandoz AG für 1972 soeben erstellt hat: es wurden 424 Vorschläge zu Verbesserungen in Organisation und Betrieb unterbreitet, das sind 47 auf 1000 Mitarbeiter (1971 waren es 51 ‰).

Diese Vorschläge, wovon 7,3 % von Lehrlingen stammten, bezogen sich zur Hauptsache auf Einrichtung und Arbeitsweise in den Labors (75), Unfallverhütung und Sicherheitsmaßnahmen (49), Wohlfahrts- und Personaleinrichtungen (44), administrative Vereinfachungen (41), usw. 146 Vorschläge wurden zur praktischen Anwendung angenommen und deren 127 waren Ende Jahr noch in Bearbeitung.

Es wurden Prämien in der Höhe von 113 615 Franken ausbezahlt, wovon eine von 25 000 Franken an einen Mitarbeiter; eine weitere in der Höhe von 22 350 Franken wurde unter sechs Einsendern verteilt.

In sechs Jahren sind bei der Direktion 1955 Vorschläge eingegangen, wobei für die ausgewerteten Ideen Prämien in der Gesamthöhe von 286 290 Franken ausbezahlt wurden. Während dieser Zeit hat sich diese Form der aktiven Beteiligung des Personals an der Verbesserung verschiedener Aspekte des Unternehmens verdreifacht: die Anzahl Vorschläge hat von 178 auf 424 zugenommen.

Sicher ist dies nicht die einzige Erklärung für die in der chemischen Industrie festgestellte Produktivitätssteigerung. Doch dürfte in diesen Tatsachen ein Beweis dafür liegen, daß in dieser Branche vielleicht mehr als anderswo ein fortschrittlicher Geist herrscht, der die Rationalisierung zur Hauptaufgabe stempelt.



Gegründet 1925

## **Soeben erschienen:**

Hugo Janistyn

### **Handbuch der Kosmetika und Riechstoffe**

Zweite verbesserte und erweiterte Auflage des Werkes  
„Riechstoffe, Seifen, Kosmetika“ in 3 Bänden

### **III. Band: Die Körperpflegemittel**

XII, 1036 Seiten. Mit 54 Abbildungen und zahlreichen Tabellen.  
Ganzleinen DM 160,-. ISBN 3-7785-0234-4

Mit Band 3 liegt dieses Standardwerk der Kosmetik, dessen erste Auflage 1950 mit dem Titel „Riechstoffe, Seifen, Kosmetika“ erschien, abgeschlossen vor.

Im dritten Band hat der Autor das gesamte Wissen über die Körperpflegemittel unter Berücksichtigung der wesentlichen Literatur zusammengetragen und kritisch beleuchtet. Eingeleitet wird der Band mit Ausführungen über den Stand der Kosmetik; Teil I behandelt die chemisch-physikalischen Grundlagen der Kosmetik, Teil II die kosmetischen Seifen, Teil III biochemische Notizen, Teil IV die Körperpflegemittel. Das Schlußwort gibt einen Ausblick auf künftige Möglichkeiten.

#### **Bereits erschienen:**

#### **I. Band**

##### **Die kosmetischen Grundstoffe**

VIII, 1176 Seiten. 19 Abb. und zahlreiche Tabellen.  
Ganzleinen DM 140,-

#### **II. Band**

##### **Die Parfümerie in der Kosmetik**

VIII, 472 Seiten. 9 Abb. Ganzleinen DM 78,-

Ausführliche Prospekte  
stehen zu Ihrer Verfügung:  
Dr. Alfred Hüthig Verlag,  
69 Heidelberg, Postfach 727

# **Dr. Alfred Hüthig Verlag**

Heidelberg · Mainz · Basel

# Er braucht kein Sprühkabinett für die Dünnschicht-Chromatographie.



*Manche Leute gehen auf Nummer sicher. Sie wollen keine Dämpfe einatmen.*

*Daran haben wir gedacht, als wir unser Sprühkabinett bauten. Darum ist der Ventilator eingebaut.*

*Darum haben wir den Schrägrahmen konstruiert. Er macht aus einem Sprühkasten das CAMAG-Sprühkabinett. Er sorgt dafür, dass die Reagenznebel dorthin gelangen, wo sie sollen: auf die Dünnschichtplatte, und nicht in die Laboratmosphäre.*

*Auch die Leute, die das Sprühkabinett benutzen, gehen auf Nummer sicher. Sie haben es ausserdem bequemer.*

## und Sie?

*Kaufen Sie nun eine Gasmaske? Oder sollen wir Ihnen Unterlagen zum Sprühkabinett schicken?*

# CAMAG

Führend in

Dünnschicht-Chromatographie  
Dünnschicht-Elektrophorese  
Hochspannungs-Elektrophorese

4132 Muttenz/Schweiz  
Homburgerstrasse 24  
Tel. (061) 53 14 30

1000 Berlin 41  
Bismarckstrasse 27-29  
Tel. (0311) 791 50 91

DC 12

Chimia (16)

## Kinematische Hochfrequenz- Schall- und Ultraschall-Verfahrenstechnik

In- und Auslandspatente, Lizenzierung und Beratung: Physik.-Chem. Forschungsinstitut, CH-6000 Luzern.

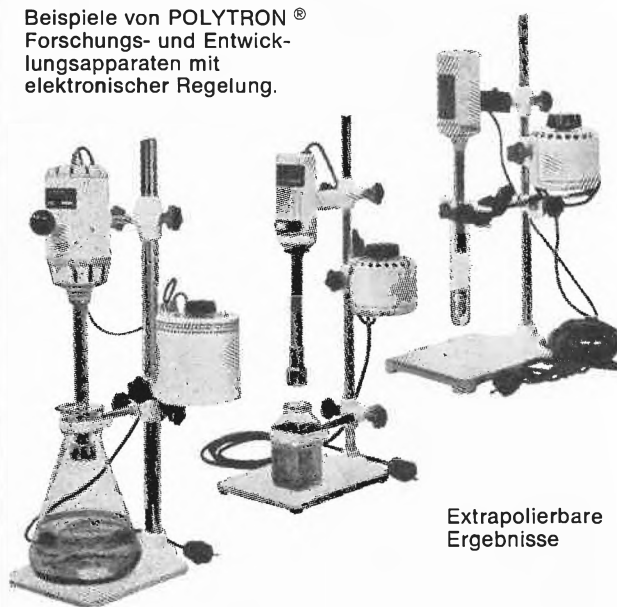
**Laborversuche** sind die Voraussetzung für eine vollkommene Großproduktion.

**Überwachung** der Produktion durch laufende Analysen ist unerlässlich!

**Untersuchungen** unserer Nahrungsmittel sind lebenswichtig geworden!

Deshalb entwickelte Prof. Willems neben Industrieapparaturen, die in vielen Industriezweigen Spitzenprodukte erzeugen, Hochleistungs-Laborgeräte für die obengenannten Zwecke. Mehr als 30 000 Einheiten arbeiten bereits in allen Erdteilen.

Beispiele von POLYTRON® Forschungs- und Entwicklungsapparaten mit elektronischer Regelung.



Extrapolierbare Ergebnisse

Beispiele aus dem Anwendungsbereich:

**Aufschluß:** Humane, animale und vegetabile Zellgewebe; Papier und andere natürliche und synthetische Faserstoffe; Lederfasern; auch viele trockene Produkte.

**Begasen:** Gebrauchs- und Abwässer. Chemische Reaktionen (Hydrierung usw.).

**Bleichen:** Zellstoffe; Mineral- und Pflanzenöle.

**Dispergieren:** (Desagglomerieren) org. und anorganischer Pigmente und Farbstoffe; z. B. TiO<sub>2</sub> zur Opalisierung. Feinstverteilung von Wirkstoffen in Pharmazeutika, Kosmetika und Lebensmitteln usw.

**Emulgieren:** Kosmetika, Milchprodukte, Wachsprodukte usw. (bis zu thixotropen Komponenten).

**Extrahieren:** fest/flüssig; flüssig/flüssig; flüssig/gasförmig.

Durchführung chemischer Prozesse verschiedenster Art.

**Homogenisieren:** Alle fließfähigen Stoffe, z. B. Milch und Milchprodukte, Reaktionsgemische.

**Raffinieren:** Natürliche und Mineralöle (Roh- und Altöl). Öle und Fette aus Früchten und Saaten.

**Reaktionsbeschleunigung:** Initiierung und Beschleunigung von Reaktionen, z. B. Polymerisation, Depolymerisation, Umlagerungen, Synthesen usw.

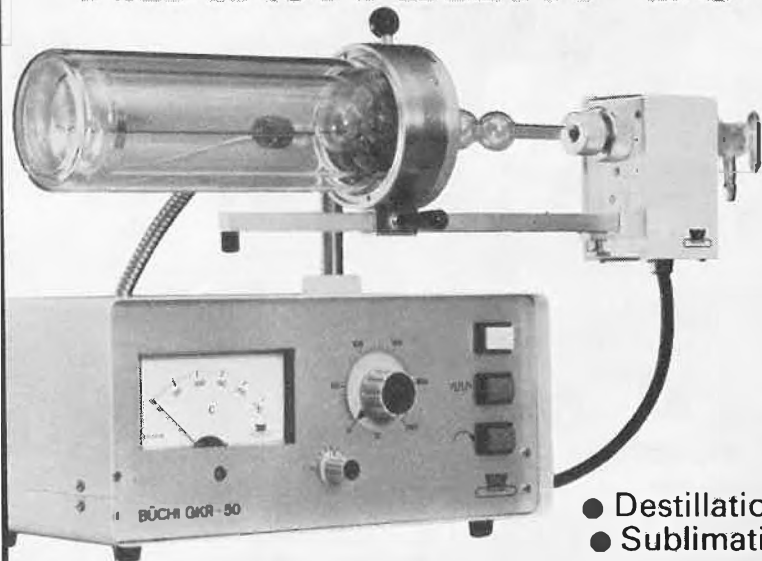
© Die intern. Marken ULTRA TURRAX – POLYTRON – MEGATRON – MIKROTRON – PALLASTRON – REACTRON und zahlreiche andere sind Eigentum des Physik.-Chem. Forschungsinstitutes Prof. P. Willems, Luzern.

Lizenznehmer, Lieferung der Apparaturen:

**Kinematica GmbH,  
CH-6000 Luzern**

Der neue BÜCHI-Ofen im  
**TRANSPARENT-LOOK**

**BÜCHI**



**BÜCHI GKR 50**  
**GLASROHROFEN**

- bis 250 °C
- elektronisch geregelt
- hohe Temperaturkonstanz
- preisgünstig
- Ofenraum völlig durchsichtig (Ø 50 × 200 mm)

Anwendungen:

- Destillation im Kugelrohr (mit el. Antrieb)
- Sublimation ● Trocknen von Substanzen

Verlangen Sie ausführliche Unterlagen GKR 50

**BÜCHI LABORATORIUMS-TECHNIK AG, 9230 FLAWIL ☎ 071 831392**



Einige Gründe,  
im Bedarfsfall an uns zu denken:

**Die kurzen  
Lieferfristen  
für SIHI-Pumpen.**

Das breite SIHI-Pumpenprogramm mit 5000 Typen.  
Die Zuverlässigkeit der SIHI-Pumpen.  
Die Wirtschaftlichkeit der SIHI-Pumpen.  
Die fachmännische SIHI-Beratung.  
Der schnelle und gründliche SIHI-Service.

SIHI-Pumpen sind immer richtig.

**Pumpenbau Schaffhausen AG**

8200 Schaffhausen Goldsteinstrasse 2 Telefon 053-4 30 21

A new indispensable work of reference in Inorganic Chemistry

# COMPREHENSIVE INORGANIC CHEMISTRY

6000 pages (approx) 245mm(9<sup>5</sup>/<sub>8</sub>")x168mm(6<sup>5</sup>/<sub>8</sub>")

- The most modern and authoritative standard reference work and literature guide to Inorganic Chemistry

Compiled under the editorial control of

**J C Bailar Jr H J Emeléus FRS**  
**† Sir Ronald Nyholm FRS A F Trotman-Dickenson**

- Written by 71 of the world's most eminent research workers, industrial practitioners and teachers in chemistry.
- Easy retrieval – each volume has an individual subject index and the fifth volume contains a master index to the entire work.

**Contributors:—**

E W Abel <i>PhD, DSc, FRIC</i>	S H Eberle <i>PhD</i>	J A Lee <i>BSc, PhD</i>	J Rydberg <i>DSc</i>
C J Adams <i>MA, DPhil</i>	E A V Ebsworth <i>DSc, FRIC</i>	J O Liljenzin <i>tekn Dr</i>	M Schmidt <i>PhD</i>
S Ahrland <i>PhD</i>	D A Everest <i>PhD, FRIC, AMINN</i>	S E Livingstone <i>DSc, FSTC</i>	B L Shaw <i>BSc, PhD</i>
B J Aylett <i>MA, PhD</i>	R D Goodenough <i>BSc</i>	K M MacKay <i>PhD</i>	W Siebert <i>BSc, PhD</i>
K W Bagnall <i>DSc, FRIC</i>	J C Green <i>PhD</i>	P G Mardon <i>MA</i>	F O Sladky <i>PhD</i>
A J Banister <i>PhD</i>	M L H Green <i>BSc, PhD</i>	J A C Marples <i>MA</i>	K C Smith <i>BSc, FRIC</i>
N Bartlett <i>DSc</i>	N N Greenwood <i>PhD, ScD, FRIC</i>	A G Massey <i>DSc</i>	J D Smith <i>MA, PhD</i>
O F Beumel <i>Jr PhD</i>	W P Griffith <i>PhD, DSc</i>	G W C Milner <i>DSc, FRIC, AInstP</i>	V A Stenger <i>DSc</i>
D J M Bevan <i>PhD</i>	P Hagenmuller <i>DSc</i>	T Moeller <i>PhD</i>	N R Thompson <i>BSc, PhD</i>
D C Bradley <i>PhD, DSc</i>	W A Hart <i>PhD</i>	D Nicholls <i>PhD, ARIC</i>	P Thornton <i>BSc, PhD</i>
D Brown <i>PhD, DSc</i>	A K Holliday <i>DSc, FRIC</i>	T A O'Donnell <i>PhD, DSc</i>	A D F Toy <i>PhD</i>
R J H Clark <i>PhD, DSc, FRIC</i>	G Hughes <i>BSc, PhD</i>	R D Peacock <i>PhD, DSc</i>	N I Tucker <i>BSc, PhD</i>
A H Cockett <i>BSc</i>	B F G Johnson <i>BSc, PhD</i>	G Phillips <i>ARIC</i>	J J Turner <i>MA, PhD, FRIC</i>
J A Connor <i>PhD</i>	K Jones <i>PhD</i>	P E Potter <i>BSc, PhD</i>	R C Vickery <i>DSc</i>
R Davis <i>BSc, PhD</i>	C Keller <i>PhD</i>	P Powell <i>MA, DPhil, FRCO</i>	K Vrieze <i>PhD</i>
R M Dell <i>BSc, PhD</i>	R D W Kemmitt <i>PhD</i>	J E Prue <i>MA, DPhil</i>	K Wade <i>PhD, DSc</i>
M F A Dove <i>MA, PhD</i>	D L Kepert <i>PhD</i>	E G Rochow <i>PhD</i>	S M Walker <i>BSc, PhD</i>
A J Downs, <i>MA, PhD</i>		C L Rollinson <i>BSc, PhD</i>	T P Whaley <i>PhD</i>

**Publication Price £165.00/\$388.50.**

Please write to address most convenient for a full colour twenty page descriptive brochure.

Published by Pergamon Press Ltd, Headington Hill Hall, Oxford OX3 0BW

Distributed in the Western hemisphere by Compendium Publishers, Maxwell House, Fairview Park, Elmsford NY 10523, USA

**SAVE**  
**£15 \$36**

IF ORDERED BEFORE  
31 JULY 1973 DELIVERED  
COMPLETE IN SET  
OF 5 VOLUMES

## Chronik Informationen Literatur

### Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

#### Neue Mitglieder

Christian Böhler, stud. chem., Bürgerstraße 15, 3063 Ittigen  
 Dr. Rudolf Flückiger, c/o Balzers AG, FL-9496 Balzers  
 Dr. Hans Ulrich Meister, Esterliweg 135, 4125 Riehen  
 Dr. Elisabeth Probst, Dermatologie, Forschungslabor, Insepspital, Freiburgstraße 34 A, 3010 Bern

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

### Chronik

#### Ehrung

*Burrus-Stipendium 1973.* Der nationale Forschungsrat des Schweizerischen Nationalfonds hat die Bourse Burrus 1973 Dr. J.-J. Dreyfuss, Lehrbeauftragter an der Abteilung für Physiologie der Medizinischen Fakultät der Universität Genf, verliehen. Das Stipendium in Höhe von 35 000 Franken soll es Dreyfuss ermöglichen, sich für ein Jahr an einem Londoner Universitätskollegium der Erforschung der Nervenaktivität in den neuromuskulären Verbindungen zu widmen. Für 1973 wurden nur Bewerbungen aus der Human- und Veterinärmedizin entgegengenommen. Für 1974 wird das Stipendium für die philosophisch-historischen Wissenschaften ausgeschrieben.

#### Ernennungen

Universität Bern. Dr. Markus Neuenschwander, Privatdozent und Oberassistent am Institut für Organische Chemie, wurde auf Beginn des Sommersemesters 1973 zum vollamtlichen außerordentlichen Professor für Organische Chemie ernannt. – Dr. phil. nat. Michael Furlan hat sich für das Gebiet Biochemie, speziell Blutgerinnung, an der medizinischen Fakultät habilitiert.

Universität Freiburg. Dr. Tibor Kiss wurde mit einem Lehrauftrag am Institut für Physikalische Chemie betraut.

Universität Lausanne. Dr. Jacques Mauel wurde als Assistenzprofessor für Biochemie an der Medizinischen Fakultät gewählt.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Dr. sc. math. Max Rößler wurde als Assistenzprofessor für Operations Research gewählt. Dipl. Masch.-Ing. ETH Alfred Buck, Assistenzprofessor, wurde zum außerordentlichen Professor für kalorische Apparate, Kälte- und Verfahrenstechnik befördert. – Es haben sich habilitiert: Dr. Ulrich Hoptler für

Biochemie und Dr. Viktor H. Köppel für Petrographie, insbesondere Isotopengeochemie.

Stiftungsrat des Nationalfonds. Der Bundesrat hat den Stellvertreter des Chefs der Direktion für Internationale Organisationen, Minister Pierre Nußbaumer, als Vertreter des Politischen Departements in den Stiftungsrat des Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung ernannt. Minister Nußbaumer ersetzt den kürzlich zum Botschafter in Algerien gewählten Etienne Vallotton.

Gruppe für Rüstungsdienste. Der Bundesrat hat Professor Franz Aebi zum Vizerektor der technischen Abteilung bei der Gruppe für Rüstungsindustrie ernannt. Er wird das aus der Zusammenlegung von drei Unterabteilungen neu geschaffene Ressort «Fachstellen und Forschung» leiten.

#### Geburtstag

*Professor Butenandt 70jährig.* Am 24. März 1973 feierte Prof. em. A. Butenandt, ehemals Direktor des Max-Planck-Instituts für Biochemie, Ehrenpräsident der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, und Nobelpreisträger für Chemie 1939, seinen 70. Geburtstag.

#### Gestorben

In Basel ist im 70. Lebensjahr Dr. Max Furter, ehemals Generaldirektor der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, gestorben. Furter leitete bis zu seinem Rücktritt im Jahre 1969 die chemische und pharmazeutische Produktion des Konzerns. Mehrere Jahre lang präsidierte er den Verband Basler chemischer Industrieller sowie die American-Swiss Foundation for Scientific Exchange. Im Jahre 1939 wurde ihm die Werner-Medaille zuerkannt, und 1968 verlieh ihm die medizinische Fakultät der Universität Freiburg im Breisgau den Ehrendoktor.

### Berichte Informationen

#### John-Eggert-Preis-Stiftung

##### Ausschreibung des Preises

Prof. Dr. John Eggert, ehemaliger Vorstand des Photographischen Institutes der ETH-Z, hat anlässlich seines 80. Geburtstages einen Preis gestiftet, der in gewissen Zeitabständen zur Ausrichtung kommt.

Es sollen Arbeiten aus dem Gebiet der «Bildwissenschaft» im weitesten Sinne, d.h. Bilderzeugung durch Optik, Elektronik, herkömmlicher und unkonventioneller Photographie, vorgelegt werden. Die Einladung geht an junge Wissenschaftler aus dem erwähnten Fachgebiet (Erstlingsarbeiten).

Es werden persönliche Anträge wie auch Vorschläge von Drittpersonen berücksichtigt. Die Anträge, mit vollständigen



6. Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie  
 4. Treffen für Chemie (Vortragsreihen)  
 10. bis 14. September 1974 in Basel

Literaturzitate, sowie – wenn möglich – die veröffentlichten, jedenfalls aber die unveröffentlichten Arbeiten in zweifacher Ausführung, sollen bis spätestens am

15. Oktober 1973

dem Mitglied des Stiftungsrates Prof. Dr. W. Berg, Photographisches Institut der ETH-Z, eingereicht werden.

Der Preis besteht 1973 aus einem Barbetrag von 2000 Franken und einer Urkunde. Er wird anlässlich eines Vortrages des Preisträgers an einem Kolloquium im Photographischen Institut der ETH-Z verliehen.

Auskünfte erteilt der Präsident der Stiftung: Dr. Max Lüthi, Alpenstraße 20, CH-3400 Burgdorf

### Die Wasserwirtschaft braucht genauere Prognosen

Mit dem Problemkreis «Hydrologische Prognosen für die Wasserwirtschaft» befaßte sich kürzlich an der *ETH Zürich* eine Tagung mit rund hundert Teilnehmern. Wie Prof. Dr. D. Vischer, Direktor der *Versuchsanstalt für Wasserbau, Hydrologie und Glaziologie (VAW)* an der *ETH-Z*, bei der Eröffnung ausführte, sind hydrologische Prognosen notwendig für Planung und Betrieb von wasserwirtschaftlichen Anlagen. Für die Wasserbewirtschaftung sollen Ereignisse wie Hoch- und Niedrigwasser auf einen bestimmten Zeitpunkt oder Zeitabschnitt vorhergesagt werden. Auf diese «real-time forecasts» war das Tagungsthema beschränkt.

Prof. Dr. E. Mosonyi, Universität Karlsruhe, sprach über die Zielsetzung der hydrologischen Prognosen für eine optimale Gesamtbewirtschaftung des Wassers. Für die Nutzung des Wassers ist die Kenntnis der anfallenden Mengen von größter Bedeutung, insbesondere für die Trink-, Brauch- und Kühlwasserversorgung. Die Vorhersage der nassen und dünnen Perioden interessiert die Landwirtschaft, die Hoch- und Niedrigwasservorhersage die Schifffahrt. Für die Wasserkraftnutzung sind Abflußprognosen für Fluß- und Speicherkraftwerke wünschbar. Die Prognostik im Interesse des Gewässer- und Umweltschutzes (chemische, biologische und thermische Belastung) wird zu einer immer wichtigeren Zukunftsaufgabe.

Dr. H. Lang (VAW) befaßte sich mit den naturwissenschaftlichen Prognosen-Grundlagen. Faktoren für den Wasserhaushalt sind in erster Linie der Abfluß selber, dann Niederschlag, Wasseräquivalent der Schneedecke und Temperatur. Diese Größen erlauben in gewissen Kombinationen auch Aussagen für die Bodenfeuchtigkeit, welche für die Abflußbereitschaft besonders wichtig ist, über den Schmelzwasserabfluß aus der Schneedecke und den Verdunstungseinfluß.

In welchem Ausmaß die Meteorologen Niederschläge und Temperaturen quantitativ vorhersagen können, erläuterte Dr. W. E. Courvoisier (Meteorologische Zentralanstalt Zürich). Für die Schweiz wurden durch Courvoisier Grundlagen entwickelt, nach denen im Winterhalbjahr seit 1969 routinemäßig Niederschlagssummen für zyklonale Witterungslagen vorausgesagt werden, bei denen mindestens an 3 der 4 Prognosetagen Niederschlag fällt und die Niederschlagssumme der 4 Tage den Gesamtbetrag von mindestens 10 mm erreicht. Bisher ergab sich bei einer mittleren Niederschlagssumme von 31 mm ein durchschnittlicher Prognosefehler von 9 mm. Für die Zukunft lassen zwei Projekte im Rahmen der Weltorganisation (OMM) «Global Atmospheric Research Program (GARP) und «World Weather Watch» (WWW) weitere Verbesserungen erwarten. Im europäischen Rahmen sind zu nennen: das geplante «Rechenzentrum für numerische Prognosen» mit Vorhersage für eine bis zwei Wochen sowie eine schweizerische Arbeitsgruppe für die dynamische Prognose, die für die umfangreichen numerischen Berechnungen Computereinsatz verlangt.

Über neue mathematische Modelle für Abflußprognosen sprach am zweiten Tag Professor J. Némec, Departementschef bei der OMM. Er wies hin auf die rasche Entwicklung der theoretischen Hydrologie, mit der die Entwicklung der hydrometeorologischen Beobachtungsnetze und vor allem die Automation der Datenübermittlung kaum Schritt halten könne. An der vergleichenden Prüfung durch die OMM ist auch die VAW beteiligt.

Dipl. Math. ETH H. Jensen (VAW) berichtete über die Anwendung einer mathematischen Methode, die Regressionsanalyse. Eine Arbeitsgruppe der VAW/ETH-Z befaßt sich seit bald zwanzig Jahren mit den Grundlagen von Abflußprognosen, die kurz- und mittelfristig für die Dauer von 1 bis 9 Tagen, langfristig für 1 bis 2 Monate und für den ganzen Sommer ausgearbeitet werden. Für den Rhein bei Rheinfelden, für die Sommerzuflüsse zu Stauseen, für kurzfristige Vorhersagen von Gletscherabflüssen werden seit einigen Jahren über 600 Prognosen pro Jahr herausgegeben. Eine enge Zusammenarbeit besteht seit 1954 für die Rheinprognosen zwischen der VAW/ETH-Z und u. a. mit der Electricité de France (EDF).

Große Beachtung fand der Vortrag von dipl. Ing. P. Guillot (EDF) über eine neue Methode, nach der einerseits die günstigste Bewirtschaftung der Energieproduktion im Verbund der Speicheranlagen und Laufwerke mit Wasserkraft sowie der konventionellen thermischen Anlagen und der Kernkraftwerke festgelegt, andererseits die Wirtschaftlichkeit der Abflußprognosen berechnet werden können.

Professor P. Kasser (VAW) hob in seinem Schlußwort hervor, daß zwar die Hydrologie zu den Naturwissenschaften gehöre, optimale hydrologische Prognosen aber interdisziplinäre Zusammenarbeit von Ingenieuren und Mathematikern mit den Naturwissenschaftlern verlange. PLK.

### Versiegende Rohstoffquellen in den Vereinigten Staaten

Bei dem seit Jahrzehnten steigenden Verbrauch an Rohstoffen aller Art ist es nicht zu vermeiden, daß die Versorgungsquellen im Laufe der Zeit versiegen. Darüber macht man sich in den Vereinigten Staaten ernste Gedanken. Besonders deutlich hat sich darüber der Aufsichtsratsvorsitzende und Präsident der Du Pont Co., Charles B. McCoy, in einem Vortrag vor dem Wirtschaftsclub in Detroit (Michigan) ausgesprochen:

Mit Nachdruck wies er darauf hin, daß die Tage, in denen die Vereinigten Staaten ihren Bedarf an Rohstoffen aller Art fast restlos innerhalb der eigenen Grenzen decken konnten, seit langem vorüber sind. Die Folge davon ist, daß die Einfuhr von Mineralien, Rohöl und anderen Grundstoffen künftig immer mehr gesteigert werden müsse, um dem Bedarf von Wirtschaft und Industrie entsprechen zu können.

«Auf einer Liste von hundert wirtschaftlich wichtigen Mineralien ist heute nur noch ein halbes Dutzend, die in den Vereinigten Staaten selbst gewonnen werden, ohne daß es zu einer Ausfuhr reicht. Innerhalb eines Menschenalters wird der Bedarf an Aluminium, Zinn, Zink, Wolfram und Eisen zu zwei Dritteln durch Einfuhren gedeckt werden müssen», äußerte der Sprecher wörtlich.

Um eine Krise abzuwenden, bezeichnete es McCoy als unerlässlich, den Tätigkeitsbereich und die Aufgaben von etwa 60 Dienststellen der amerikanischen Bundesregierung zu einer einzigen zusammenzufassen, mit anderen Worten, ein eigenes Ministerium für Natürliche Hilfsquellen zu schaffen.

Aufgabe der Industrie wäre, die Führung zu übernehmen, um Rohstoffe zu erhalten und zurückzugewinnen. Die che-

mische Industrie, als deren Vertreter McCoy sprach, sei bereit, «das Erdgas unter ihren eigenen Heizkesseln wegzulassen», um es durch Brennstoffe zu ersetzen, die nicht so knapp sind. Mit diesen Maßnahmen müßte natürlich auch ein entsprechender Umweltschutz verbunden sein.

Auf längere Sicht hin wird es unausweichlich sein, daß ein internationaler Wettbewerb um Rohstoffe entsteht, wobei die Länder mit Erdölüberschüssen in der Lage sind, ihre Lieferungen gegen eine Vielzahl von Zugeständnissen einzuhandeln.

Bi

### Kunststoffindustrie in der Volksrepublik China

Lebhaftes Interesse bekundeten die Teilnehmer einer Tagung der American Chemical Society, Chemical Marketing and Economics Group, die in New York stattgefunden hat.

Dort berichteten nämlich Dr. Herman Mark, emeritierter Dekan des Polytechnic Institute, Brooklin, und sein Kollege Dr. Sheldon M. Atlas, die auf Einladung der Akademie der Wissenschaften drei Wochen in der Volksrepublik China verbracht hatten, über den heutigen Stand der Kunststoffindustrie. Sie besuchten auf ihren Reisen Peking, Schanghai, Kanton und andere Städte, so daß sie unmittelbare Eindrücke gewinnen konnten. Zu den wichtigsten Polymerisaten, die dort gewonnen werden, zählt Polyäthylen, Polyvinylchlorid, Polystyrol, Nylon 6/6 und Chemiegummi. Die Gesamtproduktion umfaßt heute kaum mehr als 30 000 bis 50 000 t im Jahr, doch kann man mit Sicherheit erwarten, daß sie in den kommenden Jahren einen starken Aufschwung nehmen wird.

#### Arbeitskräfte kein Problem

Von einem Besuch des großen staatlichen Warenhauses in Peking, das im übrigen die ganze Woche hindurch in Tag- und Nachtschicht geöffnet ist, brachten die beiden Teilnehmer der Studienreise verschiedene Erzeugnisse mit, darunter ein Nylonhemd, einen Gürtel aus PVC, Trinkbecher und Eßgeschirr aus Kunststoff, vom Besuch in verschiedenen Laboratorien auch Preßpillen aus Kunstharzen, die inzwischen von nordamerikanischen Laboratorien auf ihre Beschaffenheit untersucht wurden und als «ziemlich gut» bewertet worden sind.

Chinesische Kunststoffchemiker haben zwar recht eingehende Kenntnisse moderner technischer Verfahren, jedoch nicht zu 100 %, führte Dr. Mark aus. Ihre Polymerisationsprodukte sind im großen und ganzen von annehmbarer Qualität, nicht jedoch als erstklassig zu bezeichnen. Man könnte sagen, die Kunststofftechnik der Volksrepublik China hat noch einen Rückstand von acht oder zehn Jahren aufzuholen.

Das zeigt vor allem der Besuch in Verarbeitungsbetrieben. Dort haben die Betriebsleiter reichlich Arbeitskräfte zur Verfügung, um von ihnen Herstellungsvorgänge ausführen zu lassen, etwa das Mischen eines Vinylansatzes, was in den Vereinigten Staaten seit Jahrzehnten mit Maschinen innerhalb von vier Stunden geschieht, in China heute noch bis zu vier Tagen dauert.

#### «Teflon» nach chinesischem Rezept

In einem Laboratorium, das die beiden amerikanischen Fachleute besuchten, sahen sie, wie aus Tetrafluoräthylenharz ein ähnlicher Kunststoff wie «Teflon» der Du Pont Co. in einer Tagesproduktion von 2 bis 3 t gewonnen wurde. Das Material war für Düsentriebwerke und Atommeiler bestimmt. Einige der mitgebrachten Muster sind bei Du Pont untersucht und als gut bezeichnet worden. Es liegt nahe, daran zu denken, daß die Produktion an Kunstharzen aus

der Volksrepublik China zu niedrigen Preisen am Weltmarkt auftaucht.

Die Rohstoffe dazu liefern Erdölraffinerien, die ihr Öl aus der Provinz Kirin erhalten. Dr. Mark, der eine dieser Raffinerien besichtigen konnte, bezeichnete sie als einen außerordentlich sauberen kleinen Betrieb, der 10 000 Menschen beschäftigt, keinerlei Gerüche verursachte und dessen Abwässer in Teiche gelangten, wo Enten gehalten und Reis angebaut wurde. Zu der überraschend großen Zahl der Arbeitnehmer bemerkte er, sie erkläre sich teilweise aus dem Bestreben, die ländliche Bevölkerung zu Industriearbeitern umzuschulen.

«Wenn man den Stand der Kunststoffindustrie von heute in China mit dem der Vereinigten Staaten vergleicht, ist er nicht sehr eindrucksvoll, wenn man aber an die Entwicklung denkt, die sich in der Sowjetunion und in Indien vollzogen hat, dann ist das, was man seit 1949 in China erreicht hat, wirklich bemerkenswert», führte Dr. Atlas aus. Er erinnerte auch daran, daß Japan einst in der Entwicklung der Kunststoffe ein Jahrzehnt hinter den Vereinigten Staaten zurück war, heute aber längst aufgeholt hat.

Die Regierung der Volksrepublik China begünstigt auf dem Kunststoffsektor in erster Linie die Versorgung der Bevölkerung mit Lebensmitteln und Heilmitteln, fördert also Landwirtschaft und die pharmazeutische Produktion. Allerdings ist dazu ein erheblicher Kapitaleinsatz erforderlich, dessen Möglichkeiten begrenzt erscheinen.

In der Hauptsache stellt die Kunststoffe verarbeitende Industrie Flaschen und andere Hohlkörper, Geschirr und Gehäuse für Taschenlampen her. Auf die Frage, woher die chinesischen Harzerzeuger ihre Reaktionsgefäße und andere nicht aus einheimischer Produktion stammender Maschinen bezogen haben, konnte Dr. Atlas keine Auskunft geben, deutete aber an, daß sie vermutlich aus der Tschechoslowakei stammten. Hierzu ergänzend interessiert, daß den amerikanischen Besuchern auffiel, mit welchem Eifer die Chinesen sich bemühen, Englisch zu lernen. Englischer Sprachunterricht ist praktisch jeden Tag und an vielen Stunden im Hör- und Sehfunk auf dem Programm.

Bi

### Gewaltige Erdgasreserven vor Amerikas Atlantikküste

Während die USA ihre Energielücke mit Flüssigerdgas-transporten aus Algerien und möglicherweise auch aus der UdSSR – mit einem Umfang von voraussichtlich etwa 36 Milliarden Dollar würde es sich um das größte Geschäft der Weltgeschichte handeln – zu decken versuchen, liegen sozusagen vor der Türe große Energiereserven brach: Man schätzt, daß in den Schelfgebieten der amerikanischen Ostküste Erdgasreserven von 840 bis 1120 Milliarden m<sup>3</sup> liegen und Erdöllager mit einem Umfang von 2,4 bis 3,2 Milliarden m<sup>3</sup>.

Trotzdem ist dieses Gebiet von der USA-Regierung bisher noch nicht zur Exploration freigegeben worden. Dies soll anders werden, forderte der Präsident der Consolidated Edison Co., Charles F. Luce. Er rechnete der Regierung vor, daß allein durch die Ausbeutung dieser Erdgasvorkommen im Vergleich zu Flüssigerdgasimporten jährlich 1,2 bis 4 Milliarden Dollar gespart werden könnten – ganz abgesehen von den Aspekten der Versorgungssicherheit und den Auswirkungen auf die Zahlungsbilanz. Die Verwertung der Öllagerstätten würde zusätzliche gewaltige Kosteneinsparungen ermöglichen. Wenn die Regierung die Atlantikküste zur Suche nach Energiequellen freigeben sollte, wird es allerdings noch bis etwa 1980 dauern, bis die Produktion aus den Offshore-Feldern anlaufen kann, weil ein langer Instanzenweg zu durchlaufen ist, bevor Testbohrungen eingeleitet werden können.

Usogas



**6. Internationale Fachmesse  
für industrielle Elektronik  
6. bis 10. März 1973  
Basel**

#### Im Rückblick

Ein verstärktes Interesse mit deutlich gesteigerter Nachfrage in allen Anwendungsbereichen, das ist nach den Aussagen führender Aussteller das erfreuliche Fazit der 6. INEL.

Während bei den vorausgegangenen Veranstaltungen noch viel daran gesetzt werden mußte, die Besucher von der Leistungsfähigkeit und Sicherheit elektronischer Anlagen zu überzeugen, ist die Elektronik heute allgemein als zuverlässigste Grundlage der Rationalisierung und Ertragssteigerung sowie der Betriebssicherheit und Qualitätsverbesserung auf allen ihren Anwendungsgebieten in Produktion und Verwaltung anerkannt.

Es kann mit einer Gesamtzahl von gegen 50 000 Eintritten im Verlauf der fünf Messtage gerechnet werden.

Besonders hervorgehoben wurde von den Ausstellern der zahlreiche Besuch von jungen, fachlich hochqualifizierten Elektronikern mit großer Entscheidungskompetenz und von beruflichen Nachwuchskräften aller Stufen und Tätigkeitsgebiete.

Einen hervorragenden Erfolg verzeichnete auch die zum zweitenmal mit der INEL verbundene MEDEX, Internationale Fachmesse für medizinische Elektronik und Bioengineering, als eigene Fachveranstaltung für dieses wichtige Spezialgebiet.

Die nächste INEL wird im März 1975 wiederum in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel stattfinden.

T.

#### Generalversammlung der Schweizer Mustermesse

Die 56. ordentliche Generalversammlung der Genossenschaft Schweizer Mustermesse in Basel hat alle Anträge des Verwaltungsrates genehmigt. Hierzu gehören insbesondere die Verabschiedung des Jahresberichtes und der Jahresrechnung für die am 30. September 1972 zu Ende gegangene Berichtsperiode, in welcher – bei einem von 19,9 auf 23,8 Millionen Franken gesteigerten Ertrag und von 2 auf 3 Millionen erhöhten Abschreibungen – ein praktisch unveränderter Betriebsüberschuß von rund 713 000 Franken erzielt wurde. Ferner wurden verschiedene Statutenänderungen gutgeheißen, unter ihnen die Erweiterung des Zweckartikels in dem Sinn, daß das Unternehmen in Zukunft auch durch Schaffung von Parkraum sowie die Bereitstellung von Kongreßräumen und Beherbergungsmöglichkeiten die Durchführung von Messen und sonstigen Veranstaltungen erleichtern und unterstützen kann.

Neben der Hauptveranstaltung im Frühling wurden neun Fachmessen abgehalten. Dem Referat von Direktor Dr. Frédéric P. Walthard entnehmen wir folgende Überlegungen: Der Aufbau des großen europäischen Marktes, an dem sich nun auch die Schweiz beteiligt, ist so komplex und vielfältig, daß er wohl am besten auf dem Weg über den Ausbau von Regionen erfolgt. Solche Regionen müssen aber nicht nur als Teile eines nationalen Marktes, sondern als grenzüberschreitende größere Räume verstanden werden, eine Situation, die gerade für Basel und die anderen Messeplätze der Schweiz kennzeichnend ist. Eine besondere Auswirkung des europäischen Marktes sind die Bemühungen, nicht nur die Stadt und Region Basel, sondern ganz allgemein die zentrale Lage der Schweiz innerhalb des europäischen Raumes in den Dienst eines Binde-

gliedes zwischen Angebot und Nachfrage zu stellen. Deshalb prüfen die wichtigsten sechs Messeplätze unseres Landes, welche über die notwendige Infrastruktur und die Erfahrung zur Durchführung von Veranstaltungen nationaler und internationaler Art verfügen, seit einigen Monaten die Frage der Bildung einer Arbeitsgemeinschaft der in Betracht kommenden Messengesellschaften mit dem Ziel, die Schweiz als Messeplatz zu fördern. Einen ersten Schritt in dieser Richtung stellt die Anfang 1974 gleichzeitig in Basel und in Zürich stattfindende Schweizerische Bau-fachmesse dar, die in Zusammenarbeit mit der Züspa organisiert wird.

## Veranstaltungen

### Inland

Basler Chemische Gesellschaft. 3. Mai: Prof. Dr. R. Schwyzer (Institut für Molekularbiologie und Biophysik, ETH Zürich), Molekulare Wirkungsmechanismen von Polypeptidhormonen. – 17. Mai: Prof. Dr. F. McCapra (School of Molecular Sciences, University of Sussex), Progress in Chemiluminescence and Bioluminescence (17.15 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität).

Berner Chemische Gesellschaft. 30. April: Prof. Dr. L. C. Craig (The Rockefeller University, New York), Studies on the Conformation of Polypeptides. – 18. Mai: Prof. Dr. H. Kelm (Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt), Ligandenreaktivität von Komplexverbindungen und Katalyse (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität). – 16. Mai: Auswärtige Sitzung. Besichtigung des Amtes für Maß und Gewicht. Da die Teilnehmerzahl beschränkt ist, sind Interessenten gebeten, sich bis 7. Mai 1973 bei Dr. H. P. Pfander, Organisch-Chemisches Institut, Länggäßstraße 7, 3012 Bern, anzumelden. Tel. 23 71 71.

Chemische Gesellschaft Freiburg. 8. Mai: Prof. Dr. U. Wild (Laboratorium für physikalische Chemie der ETH Zürich), Kurzzeitphotochemie. – 29. Mai: Prof. Dr. Y. E. Rhodes (Department of Chemistry, State University of New York, New York), Remote Participation by Cyclopropane in Acyclic Systems—Corner or Edge Alkylation (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal der Chemischen Institute der Universität).

Société chimique de Genève. 7. mai: Dr. E. Fontela (Directeur du Département d'Economie Appliquée, Batelle-Genève), Modèles pour traiter des problèmes mondiaux (M. I. T., Club de Rome, Dematel). 17.30 h. à la salle 440, Sciences II, 30, quai de l'Ecole de Médecine.

Chemische Gesellschaft Zürich. 25. April: Professor Alfred Bauder (Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH Zürich), Struktur und Konformation von Molekeln. – 16. Mai: Dr. J. Gosteli (Ciba-Geigy AG, Basel, Woodward-Forschungsinstitut), Eine neue Totalsynthese von Prostaglandin  $F_{2\alpha}$  (jeweils 18.15 Uhr im großen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität, Rämistrasse 76).

Chemisches Kolloquium der Universität Zürich. 24. April: Prof. Dr. Y. E. Rhodes (Universität Freiburg im Breisgau), Cyclopropane Participation in Solvolytic Reactions. – 15. Mai: PD Dr. Kurt Grob (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), Titel noch ausstehend (jeweils 17.00 Uhr im Hörsaal 102 der Chemischen Institute der Universität Zürich).

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich. 10. Mai: Dr. W. Schmidt (Firma Carl Zeiss, Forschungsgruppe, Oberkochen), Fortschritte der Farbstofflaser-Entwicklung (17.15 Uhr im Hörsaal 22 f, Clausiusstraße 25).

#### Schweizerische Chemische Gesellschaft

Die Frühjahrsversammlung findet am 11. Mai 1973 in Basel statt und wird in zwei nebeneinander angesetzten Veranstaltungen durchgeführt:

A. Symposium über neue Methoden der organischen Synthese

B. Schweizer Anorganiker-Tagung 1973 (SAT 73)

Auskunft: PD Dr. H. Dutler, Schweizerische Chemische Gesellschaft, Universitätstraße 6, 8006 Zürich, Tel. 01 32 62 11 (2899).

#### Ausland

##### 16<sup>e</sup> Salon International des Plastiques

Oyonnax, 14. bis 18. Juni 1973

Die Veranstaltung wurde abgesagt.

##### 56th Canadian Chemical Conference and Exhibition

Sponsored by The Chemical Institute of Canada, the Conference and Exhibition will be held in Montreal, June 4–6, 1973.

Information: The Chemical Institute of Canada, 151 Slater Street, Room 906, Ottawa (Ontario), K1P 5H3

##### International Congress on the Improvement of Chemical Education

Wroclaw (Poland) from 17 to 22 September 1973

This Congress is organized by the United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization (UNESCO) in collaboration with the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) and the Polish Academy of Sciences.

Information: United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, 7, place de Fontenoy, 75700 Paris

##### International Symposium

##### Structures of Water and Aqueous Solutions

19. bis 28. July 1973

Marburg an der Lahn (Western Germany)

Information: Fachbereich Physikalische Chemie, D-3550 Marburg/Lahn, Biegenstraße 12

##### 5. Kongreß der Europäischen Föderation Korrosion

Paris, 24. bis 28. September 1973

Secrétariat: Société de Chimie Industrielle, 80, avenue du 18-juin-1940, 92500 Rueil-Malmaison (France)

##### ENVITEC '73

##### Technik im Umweltschutz

##### Internationale Fachmesse und Kongreß

Düsseldorf, 8. bis 10. Oktober 1973

Auskünfte: Düsseldorfer Messegesellschaft mbH NOWEA, D-4 Düsseldorf 30, Messegelände, Postfach 102 03

##### Europäische Vereinigung der Produktivgüter-Marketingforscher (EVAF)

28. bis 31. Mai 1973 findet der 8. Jahreskongreß der europäischen Produktivgüter-Marketingforscher (EVAF) in Ver-

bindung mit dem 5. Jahreskongreß der EVAF-Unterabteilung für technologische Prognosen (ETFD) im Hilton-Kongreßzentrum in Düsseldorf statt.

#### Kongreßthema:

«Produktivgüter-Marketingforschung und technologische Prognosen gestern, heute und morgen»

Auskünfte: Dipl.-Ing. Dankwart Homann, Chemische Werke Hüls AG, 437 Marl, Abteilung UP/Marktforschung

## Bücher

**Heterogene Katalyse.** Von E. G. Schlosser. Chemische Taschenbücher, Band 18. X + 178 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1972. Broschiert DM 24,-.

Der Autor unternimmt den verdienstvollen Versuch, das weitverzweigte Gebiet der heterogenen Katalyse auf begrenztem Raum darzustellen. Man würde vermuten, daß angesichts des völlig unbefriedigenden Stands dieses Teilgebiets der angewandten physikalischen Chemie (gemessen am Stand anderer Wissensgebiete innerhalb der Chemie) ein solcher Versuch von vornherein zum Scheitern verurteilt sei. Dem ist jedoch durchaus nicht so. Der Autor, der das Thema von seiner (industriellen) Warte höchst realistisch und unpräzise angeht, vermittelt in fünf Hauptteilen die wichtigsten Konzepte und ergänzt seine Ausführungen mit kapitelweise angeordneten Literaturverweisen. Diese sind bis etwa 1970 nachgeführt. – Die Hauptüberschriften lauten: Einführung; Die Substrat-Katalysator-Bindung und das katalytisch aktive Zentrum; Reaktionsmechanismen und Kinetik; Reaktionsbeispiele; Der Umsatz im Reaktor. Die Aufzählung belegt den ziemlich weitgespannten Gesichtskreis, der von fundamentaler Theorie bis zur Industriepraxis reicht. – Der begrenzte Raum verbietet von selbst, daß das Thema in enzyklopädischer Breite entwickelt wird. Demnach wird wohl je nach Gesichtswinkel des Lesers das eine oder andere in Auswahl oder Gewichtung zu bemängeln sein. Unsere Aufgabe sehen wir jedoch darin, das Zustandekommen des heiklen Unternehmens zu loben, gibt es doch unseres Wissens kein vergleichbares, lesbares Buch über die heterogene Katalyse. Zu bemängeln wäre höchstens der für Taschenbücher selbst unter heutigen Bedingungen hohe Preis. Auch das Format ist für diese Gattungsbezeichnung zu groß. – Das letztgenannte ist jedoch eine Äußerlichkeit, und der Referent kann das Buch empfehlen.

R. Giovanoli

**Diels-Alder-Reaktion.** Von H. Wollweber. VIII + 270 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1972. Gebunden DM 78,-.

Die Diels-Alder-Reaktion, die Cycloaddition zwischen einer Dien-Komponente und einem Dienophil, ist zu einem sehr wichtigen Instrumentarium in der synthetischen organischen Chemie geworden. Die große Bedeutung dieser Synthese-Methode ist schon früh erkannt und ihre Entdecker mit dem Nobelpreis ausgezeichnet worden. Die Reaktion hat in den letzten Jahren ebenso sehr das Interesse der theoretischen organischen Chemiker gefunden, da ihr stereochemischer Verlauf mit den Woodward-Hoffmann-Regeln über die Erhaltung der Orbital-Symmetrie erfaßt wird. Außer der ersten von K. Alder verfaßten Übersicht in «Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie», Band 1 (1943), sind seither zwei zusammenfassende Darstellungen, nämlich von A. S. Onishchenko, *Diene Synthesis*, London 1964, und A. Wassermann, *Diels-Alder-Reactions*, Amsterdam 1965, erschienen; auch in den *Organic*

*Reactions* (Bände 4 und 5) sind drei Kapitel der präparativen Anwendung der Reaktion gewidmet. Das vorliegende Werk, entstanden aus einem Beitrag zu Houben-Weyl, Band V/1c, Teil 3, bringt eine neue, umfassende Darstellung aller mit der Reaktion zusammenhängenden präparativen und theoretischen Aspekte. Der Stoff ist unterteilt in fünf Kapitel. In der Einleitung werden die theoretischen Grundlagen, der stereochemische Verlauf und die strukturellen Voraussetzungen der Dien- und Dienophil-Komponenten besprochen. Das zweite Kapitel befaßt sich vor allem mit der Anwendung der Reaktion in der Synthese. Der dritte Abschnitt ist der Retro-Diels-Alder-Reaktion, der thermischen Umkehr, gewidmet. Die Homo-Diels-Alder-Reaktion, der Gegenstand des vierten Kapitels, wird beobachtet bei nicht konjugierten Dienen, in denen eine Überlappung der  $\pi$ -Orbitale möglich ist. Die stereochemischen Voraussetzungen dazu sind in Norbornadien gegeben. Den Abschluß bildet ein Kapitel über Reaktionen von heteroatomhaltigen Dienen und heteroatomhaltigen Dienophilen. Im Text des Buches sind zahlreiche experimentelle Vorschriften enthalten. Dies macht das Werk, insbesondere für den präparativ tätigen Chemiker, zu einem wertvollen Handbuch. Der Druck und die Ausstattung des Buches sind vorzüglich, was einem den relativ hohen Preis übersehen läßt.

O. Schindler

**Computing Methods in Quantum Organic Chemistry.** Von H. H. Greenwood. XI + 213 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 5.50.

Mit diesem Buch, mit dessen Titel der Autor anzeigen will, daß es sich um «Hückel Theory» und «Extended Hückel Theory» für organische  $\pi$ -Systeme handelt, wird neben einer kurzen Einführung dieser Verfahren vornehmlich der Zweck verfolgt, Rechenprogramme zu deren praktischen Anwendung zu vermitteln. Das Buch ergänzt also bekannte Werke über «Hückel Molecular Orbitals» in Richtung auf computermäßige Anwendung und dürfte damit jedem Chemiker (mit wenig Programmieraufwand) erlauben, sich derselben praktisch zu bedienen. Dem bekanntesten Problem der Parameterwahl für die empirische Quantenchemie ist folgerichtig ein ausführliches Kapitel gewidmet; darauf basieren die zwei folgenden Kapitel über Anwendungen zur Berechnung von Lokalisationsenergien, elektrischen Dipolmomenten und verschiedener Reaktivitätsindizes. Zwei Kapitel über selbstkonsistente Verfahren und Konfigurationswechselwirkung für Grund- und angeregte Zustände von  $\pi$ -Systemen inklusive einige Listings von Programmen schließen das Buch ab. Die meisten der in demselben aufgeführten Programme sind übrigens in der Sammlung des «Quantum Chemical Program Exchange» enthalten. Als Ganzes kann das Greenwoodsche Buch kaum Neuigkeitswert beanspruchen, stellt aber doch speziell für theoretisch interessierte Organiker eine handliche Referenz dar.

Hs. H. Günthard

**Symmetry, Orbitals and Spectra.** Von M. Orchin und H. H. Jaffé. XIII + 396 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 7.70. – *Supplement for Symmetry, Orbitals and Spectra.* Problems and Answers. VII + 220 Seiten. Broschiert £ 2.80.

Mit dem vorliegenden Buch samt Supplement verfolgen die als chemische Spektroskopiker wohlbekannten Autoren einmal mehr das Ziel, eine Einführung in molekulare Symmetriehre für Chemiker zu geben. Didaktisch basiert dessen Aufbau auf der Ansicht, daß Symmetrie und Orbitale ein für alle Disziplinen der Chemie gemeinsames Fundament bilden. Dementsprechend beginnt der Stoff mit einer (wegen der Beschränkung auf elementare mathematische Überlegungen mühsamen) Diskussion der atomaren Einlektronenorbitale und des Hund-Herzbergschen Normal-

schemas für 2atomige Molekeln in vollständig qualitativer Version. Es folgt eine ziemlich vom übrigen Stoff isolierte Einführung in Polyenspektren im Rahmen des «Free Electron Approach». Den Hauptanteil des Stoffs beanspruchen die Elemente der Theorie der Punktesymmetriegruppen (immer illustriert anhand bekannter Molekeln und sehr elementar abgefaßt) und deren qualitative Anwendung auf elektronische Spektren von anorganischen Komplexen und auf die Infrarotspektroskopie. Das Buch schließt im wesentlichen mit der Hückel-Theorie und (in deren Rahmen) der Erhaltung der Orbitalsymmetrie bei chemischen Reaktionen (Woodward-Hoffman Rules, beachte Druckfehler im Untertitel!). Für sämtliche Kapitel gibt das Supplement eine Reihe guter Aufgaben; deren Lösungen bilden zugleich eine recht umfangreiche Kompilation von MO-Behandlungen, wie sie in der gegenwärtigen Literatur üblich sind. Obschon ähnliche Bücher schon länger erschienen sind, läßt sich dem neuesten Werk von Orchin und Jaffé eine bemerkenswerte didaktische Motivierung nicht absprechen, die es für viele Chemiker nützlich machen wird.

Hs. H. Günthard

**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.

Der vorliegende Band erschien im Rahmen der von Elving und Kolthoff herausgegebenen «Monographien über Analytische Chemie und ihre Anwendungen»; dabei handelt es sich um die gegenwärtig umfassendste Darstellung der Analytik grenzflächenaktiver Stoffe. Verglichen mit der ersten, im Jahre 1960 publizierten Ausgabe, werden in dieser 2. Ausgabe neben Erweiterungen und Ergänzungen der Literatur bis 1970, vor allem neuere instrumentelle Methoden wie IR- und NMR-Spektroskopie zur Ermittlung der molekularen Strukturen und chromatographische Methoden zur Trennung von Mischungen grenzflächenaktiver Substanzen, beschrieben. Neben zusammenfassenden Darstellungen sind die Labormethoden teilweise detailliert angeführt. Auch Probleme im Zusammenhang mit der Analyse geringer Mengen Detergentien im Abwasser werden behandelt. Die fünf Kapitel des Buches gliedern sich in (I) Einführung und Klassifikation von grenzflächenaktiven Verbindungen, (II) Bestimmung und Isolierung von grenzflächenaktiven Verbindungen (Surfactants), (III) Trennung grenzflächenaktiver Verbindungen, (IV) Analyse und Identifikation der einzelnen grenzflächenaktiven Verbindungen, (V) Quantitative Analysen grenzflächenaktiver Verbindungen. Im Anhang werden Handelsprodukte, deren chemische Strukturen und Hersteller, ferner Brechungsindex und typische IR-Spektren angegeben. Das Buch bietet dem analytisch tätigen Chemiker in der Waschrohstoff-, der Waschmittel- und der chemischen Industrie, an Hochschulen und Instituten einen Überblick und Detailangaben über die Analytik grenzflächenaktiver Verbindung.

H. Brüscheiler

**The Biochemistry of the Nucleic Acids.** Seventh Edition. Von J. N. Davidson. Science Paperback. XIV + 396 Seiten. Verlag Chapman & Hall, London 1972. Broschiert £ 2.25.

Seit dem Erscheinen der ersten Ausgabe im Jahre 1950 war Davidsons *Biochemistry of the Nucleic Acids* für viele Studenten und Wissenschaftler, die sich in dieses Gebiet einarbeiten wollten, eine ausgezeichnete Einführung. «The Child's Guide to the Nucleic Acids» wurde dieses Buch seit jeher in Davidsons Institut genannt, denn es behandelt, dem jeweiligen Stand der Forschung entsprechend, sehr knapp und stark gedrängt, aber überaus leicht verständlich das Vorkommen, die Isolierung, den Nachweis, die Struktur, die Eigenschaften, den chemischen und enzymatischen Abbau, die Biosynthese und die biologischen Funktionen

der Nukleinsäuren. Auch mir erleichterte vor zehn Jahren dieses Buch (damals die 4. Ausgabe, erschienen 1960) das Vertrautwerden mit dieser interessanten Stoffklasse. – Die nun vorliegende 7. Ausgabe (nachgeführt bis Frühjahr 1972) wurde notwendig durch die rasche Entwicklung unserer Kenntnisse über die Biochemie und die Funktionen der Nukleinsäuren. Noch vor zehn Jahren trug man das Büchlein bequem in der Westentasche mit sich. Seither mußten sowohl das Format wie die Seitenzahl vergrößert werden. Der Aufbau und die Gliederung wurden neu gestaltet, einzelne Kapitel mußten vollständig überarbeitet werden, neue Kapitel wurden hinzugefügt, während gleichzeitig viele Stellen gestrichen oder gekürzt wurden. Diese Entwicklung möge an zwei Beispielen veranschaulicht werden: Das Kapitel über die Nukleasen umfaßte 1960 neun Seiten und 56 Literaturzitate, jetzt sind es 24 Seiten und 212 Zitate. Das Kapitel über die Biosynthese der Polynukleotide (DNS und RNS) fand in der 4. Ausgabe auf 30 Seiten Platz und zählte 125 Zitate; es wurde nun unterteilt in die Biosynthese und Replikation der DNS (47 Seiten, 291 Zitate) und die Biosynthese der RNS (38 Seiten, 393 Zitate). Trotz des umfangreichen Stoffes, der zu verarbeiten war, ist es Davidson gelungen, die klare Gliederung und den leicht lesbaren Text auch in der neuen Ausgabe beizubehalten. Zahlreiche Tabellen, Diagramme und schematische Abbildungen ergänzen den Text vorzüglich. Dieses Buch ist vor allem für Studenten der Biochemie als Einführung und für Chemiker oder Biologen als Ergänzung gedacht. Es vermittelt aber auch dem Spezialisten wertvolle Informationen und ermöglicht ihm den raschen Zugang zur Originalliteratur. H. Türler

**Modeling and Simulation in Chemical Engineering.** Von R. G. E. Franks. XIII + 411 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 7.75.

In einem früheren Lehrbuch *Mathematical Modeling in Chemical Engineering* (Wiley, 1967) benutzte der Autor eine diagrammatische Methode zur Entwicklung von mathematischen Modellen für kontinuierliche Systeme. Diese sogenannte Blockdiagrammierung beschreibt die Informationsrichtung der zeitabhängigen Variablen, die in derselben Grund- und Wirkungsreihenfolge von einer Gleichung zur anderen getragen werden wie bei den physikalischen Systemen. Relativ wenig Aufmerksamkeit wurde der Entwicklung der einzelnen Differentialgleichungen geschenkt. Aber die Beschreibung ihrer simultanen Art in komplexen Systemen ergibt einen guten Einblick in den mathematischen Modellbau. Diese Methode wurde durch viele Beispiele illustriert, die für den Chemie-Ingenieur von besonderem Interesse sein mögen. Die eigentlichen Lösungen der Modelle, die aus einer Folge von nicht-linearen Differentialgleichungen bestehen, wurden durch eine Digitalsimulationssprache erhalten, wie z. B. MIMIC (CDC, Univac) und CSMP (IBM). – Ein großer Teil des früheren Inhaltes wird im neuesten Buch *Modeling and Simulation in Chemical Engineering* wiederholt, und viele Beispiele sind identisch mit den früheren. Die Gleichungen werden jedoch nicht mit vorhandenen Digitalsimulationssprachen gelöst, sondern der Autor benützt ein fortgeschrittenes Programmierungsverfahren, um seine eigene Simulationssprache zu entwickeln, die sich auf die FORTRAN-Subroutine stützt. – In den ersten Kapiteln werden FORTRAN-Subroutinen sorgfältig entwickelt, die für eine Simulation notwendig sind, wie z. B. die Integration Function Generation und Algebraic Loop Convergence. Ihr Gebrauch wird durch einfache Beispiele erklärt. Die letzten drei Kapitel (der größte Teil des Buches) sind der Entwicklung von Makrosubroutinen gewidmet, um Simulationsberechnungen an vielen dynamischen Phänomena durchzuführen, wie sie in Chemie-Ingenieur-Prozessen auftreten. Jede Makroroutine stützt sich auf früher entwickelte Simulationsroutinen; z. B. wer-

den die Massen- und Energiebilanzen auf einer einzigen Gleichgewichtsstufe durch eine Makrosubroutine gelöst, welche eine Integrationsubroutine benützt. Das Makroprogrammierungsverfahren ist jedoch nicht soweit erweitert, daß es ganze Prozeßanlagen mit einschließt. Das größte programmierte Beispiel behandelt eine 18stufige Dreikomponenten-Destillationskolonne mit Regelung und wurde mit Hilfe der Stufenbilanz-Routinen erhalten. – Leser, die sich für dynamische Simulation interessieren, werden eine Anzahl interessanter Beispiele finden, die viele nützliche Hinweise für erfolgreiche Simulationen enthalten. Die Interessenten für FORTRAN-Programmierung finden einen gut entwickelten Satz von Subroutinen und viele vollständige Programme. Der Autor hat von seiner reichen Industrieerfahrung Gebrauch gemacht und uns wiederum ein äußerst nützliches und lesenswertes Buch geschenkt. I. J. Dunn

**Handbuch der analytischen Chemie.** Herausgegeben von W. Fresenius. 3. Teil, Band VI b: Uran. Bearbeitet von J. Korkisch und J. Hecht. XII + 524 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1972. Gebunden DM 168,-.

Die Reihe «Handbuch der analytischen Chemie» wurde mit dem Band über quantitative Bestimmungs- und Trennungsmethoden um einen höchst aktuellen Beitrag bereichert. – In den ersten drei Kapiteln werden die gravimetrischen, titrimetrischen und photometrischen Verfahren beschrieben. Für alle wichtigeren Methoden werden Arbeitsvorschriften angegeben, so daß sich in vielen Fällen ein Nachschlagen der Originalliteratur erübrigen wird. Im vierten Kapitel werden polarographische, coulometrische und elektrolytische Uranbestimmungen behandelt. – Im Hinblick auf die Wichtigkeit der potentiostatischen Coulometrie zur simultanen Bestimmung von Uran und Plutonium ist der einschlägige Abschnitt etwas zu kurz geraten. Wichtige neuere Arbeiten, bei denen diese Methode angewandt wird, werden übrigens an einer falschen Stelle zitiert, beim Abschnitt über Coulometrie mit konstanter Stromstärke (S. 83). Kapitel 5 und 6 geben einen umfassenden Überblick über die Chromatographie und die Extraktionsmethoden. Im Kapitel 7, Spektralanalytische Methoden, wird besonders ausführlich auf die Massenspektrometrie eingegangen. Das 8. Kapitel behandelt zunächst allgemein die Auflösungs- und Aufschlußmethoden für verschiedene uranhaltige Materialien. Anschließend werden die radiochemischen Analysemethoden detailliert zusammengestellt. Das letzte Kapitel von H. Sorantin befaßt sich mit der Analyse von bestrahlten Kernbrennstoffelementen, eine Problemstellung, die für den Reaktortechniker größte Bedeutung hat. – Die analytische Originalliteratur wurde mit großer Akribie gesichtet und verarbeitet, so daß den Autoren zu ihrer wohl gelungenen Kompilation nur gratuliert werden kann.

H. Gamsjäger

**Lehrbuch der Chemie.** Von einem Autorenkollektiv. Verbindliches Fachschullehrbuch. 549 Seiten. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig. Gebunden MDN 19,80.

Beim vorliegenden Buch handelt es sich um eine Überarbeitung des Lehrbuches *Chemie für Ingenieur- und Fachschulen*, das in mehreren Auflagen im gleichen Verlag erschien. Verglichen mit diesem erfuhr die neue Ausgabe mehrere, sich günstig auswirkende Änderungen. Die dreiteilige Grundkonzeption «Allgemeine Chemie – Anorganische Chemie – Organische Chemie» wurde beibehalten. Neu wurden die Kapitel Anorganische Reaktionen, Korrosion und Korrosionsschutz, Wasserchemie und Wassertechnologie sowie Reaktionstypen in der organischen Chemie eingefügt. Die beibehaltenen Abschnitte wurden überarbeitet und sorgfältiger abgefaßt. Das Lehrbuch enthält damit alle Gebiete, die zum Chemieunterricht der Nichtchemiker auf der HTL-Stufe gehören. – Die Stoffauswahl und die

Akzentsetzungen vermögen jedoch in verschiedener Hinsicht nicht zu befriedigen. Das Buch enthält eine Fülle von Informationen, die aber trotz Leit- und Merksätzen meist ohne größere Zusammenhänge angeboten werden. Die im allgemeinen Teil eingeführten modernen Modellvorstellungen der Atome und der chemischen Bindung werden im anorganischen Teil praktisch nie und im organischen Teil selten angewendet; die auf 25 Seiten beschriebenen anorganischen Reaktionen (Ionenreaktionen, Säure/Base- und Redox-Reaktionen) wurden nicht in die systematische Behandlung des chemischen Verhaltens der Elemente integriert. Komplexe Reaktionen scheinen den Autoren offenbar unwichtig. Die Stoffauswahl ist sehr konservativ. Die Beschreibungen der Chemie der Metalle enthalten fast ausschließlich Herstellungsverfahren der Elemente und der wichtigsten Salze. Der 20 Seiten umfassende Abschnitt über «Plaste–Elaste–Faserstoffe» erschöpft sich in der Aufzählung von Herstellungs- und Verwendungsbeschreibungen; Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften der hochpolymeren Stoffe sucht man vergebens. – Leider hat auch das internationale Maßsystem keinen Eingang gefunden; es wird weiterhin mit cal, Torr und atm gerechnet. – Das Buch ist sicher ein brauchbares Nachschlagewerk für Nichtchemiker der HTL-Stufe. Es eignet sich aber wenig als Lehrbuch im Unterricht oder zum Selbststudium. G. Marx

**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.

Mit der Neuerscheinung eines Übersichtswerkes von Lacey und Loeb über industrielle Membranprozesse ist eine willkommene Fortsetzung des bekannten Buches von Spiegler, *Principles of Desalination*, geschaffen worden. Die beiden Autoren Lacey und Loeb bürgen für einen weitgreifenden und fachmännischen Rundblick. Lacey ist durch unzählige Arbeiten auf dem Gebiet der Elektrodialyse, der Elektrosorption und der elektrodialytischen Anwendung ionenselektiver Membranen bekannt, während der Name Loeb jedem vertraut ist, der sich mit den Problemen der Reverse-Osmosis befaßt. – Das vorliegende Buch gliedert sich in drei große Teile: *einen ersten Teil*, der die Elektromembranprozesse umfaßt, wie Elektrodialyse mit anion- und kationselektiven Membranen, Transport-Depletion-Prozeß, Elektrosorption und Elektrogravitation; *einen zweiten Teil*, ausschließlich die Reverse-Osmosis (Gegen-Osmose) behandelnd, und *einen dritten Teil*, der Einblick in die technischen Anwendungen gibt, wie z. B. Trinkwasserbereitung, Anwendungen in der Nahrungsmittel- und Papierindustrie. – Ein nachgeschaltetes Kapitel berührt die weniger bekannten «Gastrennverfahren mittels Membranen». – Jedem der beiden erstgenannten Kapitel ist ein theoretischer Teil vorangestellt, zunächst die Theorie des Donan-Potentials und der Konzentrationspolarisation und dann in einem vorzüglichen Referat von Lonsdale die hypothetischen Modelle, wie Porenmodell, Lösungs-Diffusions-Modell und thermodynamisches Modell von Kedem und Katchalski behandelnd. Ganz besonders wertvoll ist, daß sich Lonsdale dabei für die klare Trennung der Begriffe *Reverse-Osmosis* und *Ultrafiltration* einsetzt. Lonsdale weist auf S. 124 darauf hin, daß von Michaels der Vorschlag eingebracht wurde, zwischen diesen beiden Prinzipien zu unterscheiden: Einerseits, daß die Gegen-Osmose (Reverse-Osmosis) die Trennung mittels Gegendruck erfasse, gegen einen *a priori* vorhandenen osmotischen Druck bei molekularen Teilchengrößen des Lösungsmittels kleinerer Größenordnung als die des Gelösten, andererseits die Ausdrücke Hyperfiltration und Ultrafiltration sich beschränken sollten auf das Gebiet der Abtrennung von Gelöstem aus Lösungsmittel, von welchem letzterem die Moleküle mehr als 10mal kleiner sind als die des Gelösten. – Äußerst wertvoll ist

der Abschnitt der Wiedergabe wirtschaftlicher Daten über bis dahin realisierte Trennverfahren nach dem Membranprinzip. Bedauerlicherweise sind die in den aufgeführten oder abgeleiteten mathematischen Formeln verwendeten Symbole nicht überall vollständig erläutert, was die Lektüre erschwert. Auch hätte man gerne noch etwas erfahren über die neuesten Versuche im Kampf gegen Donan-Potential und Konzentrationspolarisation. – Alles in allem aber wird das Buch sehr willkommen sein, sowohl dem Theoretiker als hauptsächlich auch dem Konstrukteur! K. M. Oesterle

**Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis.** Edité par F. D. Snell et L. S. Ettre. Vol. 16: Mercury to Penicillins. XIV + 583 pages. Wiley-Interscience, New York/London 1972. Relié £ 21.25.

Ce tome, le 16<sup>e</sup> de la série, débute par le mercure et va jusqu'à la pénicilline et ses dérivés, en passant par les polymères du méthacrylate, le méthanol, le lait et produits dérivés, le molybdène, la morpholine, le naphthalène et dérivés, les narcotiques, le nickel, le Niobium, les dérivés azotés, l'oxygène et l'ozone. – Nous avons examiné de façon plus approfondie le chapitre du mercure et ses composés. Il est bien conçu, apporte beaucoup de renseignements utiles: états naturels, un tableau très complet des isotopes, de leur abondance; une table par pays de la production mondiale. – Le paragraphe suivant a pour objet la production et les multiples usages de cet élément et de ses composés. – Vient ensuite la partie analytique, y compris l'échantillonnage; un tableau remarquable, donnant les diverses méthodes de dosage, la sélectivité, les particules gênantes, avec un commentaire *ad hoc* permettant d'avoir rapidement une vue d'ensemble. La suite de ce chapitre comprend les méthodes de séparation: volatilisation, précipitation, extraction, etc. – Les méthodes analytiques sont données pour des échantillons où le mercure est en «macro» quantité et à l'état de traces. Le tout est couronné par une bibliographie succincte mais récente, dont le choix me semble judicieux. – Pour le chapitre des oxydes d'azote et celui de l'ozone, les auteurs proposent beaucoup de méthodes – et parmi les plus récentes – pour le dosage de ces composés dans divers milieux: air, eau, etc. Pourtant, nous n'y avons pas trouvé la très remarquable détermination par chimiluminescence, qui permet un dosage direct et continu des oxydes d'azote de l'air. – En résumé, un ouvrage utile, présenté avec art et clarté par des chimistes spécialisés, provenant des hautes écoles, des universités et de l'industrie. D. Monnier

**Topics in Phosphorus Chemistry,** Vol. 7. Publié par E. J. Griffith et M. Grayson. X + 444 pages. Wiley-Interscience, New York/London 1972. Relié toile £ 14.90.

Cette série bien connue des spécialistes s'est enrichie d'un nouveau volume contenant six exposés: deux contributions consacrées essentiellement à la chimie minérale: *Cyclophosphates*, par S. Y. Kalliney (55 p., bibliographie allant jusqu'en 1971); *Peroxophosphates*, par I. I. Creaser et J. O. Edwards (54 p., bibliographie s'arrêtant en 1970); deux monographies du domaine des composés organiques du phosphore: *Addition Reactions of Tertiary Phosphorus Compounds with Electrophilic Olefins and Acetylenes*, par M. A. Shaw et R. S. Ward (35 p., bibliographie allant jusqu'en 1971); *Oligophosphonates*, par J. D. Curry, D. A. Nicholson et O. T. Quimby (66 p., texte basé sur les travaux publiés jusqu'en 1968 ainsi que sur des travaux personnels inédits, complément bibliographique allant jusqu'en 1971); et deux articles portant sur des composés minéraux aussi bien qu'organiques: *Nonenzymic Hydrolysis at Phosphate Tetrahedra*, par R. K. Osterheld (152 p., bibliographie allant jusqu'en 1970); *Compilation of Physical Data of Phosphazo*

*Trihalides*, par M. Bermann (68 p., bibliographie allant jusqu'en 1971). – Il s'agit d'exposés très clairs et très complets portant sur des sujets qui, à deux exceptions près, sont bien définis par leurs titres: La «Compilation of Physical Data...» comprend en plus une discussion très succincte mais fort intéressante des déplacements chimiques en  $^{31}\text{P}$ -RMN, des indices de réfraction et des densités, en fonction de données structurales. Quant à l'article sur les «Oligophosphonates», le titre est ambigu: il fait penser à des anhydro-acides phosphoniques; or il s'agit de dérivés à plusieurs fonctions phosphoniques, qu'on pourrait désigner, sans ambiguïté, par «Pluriphosphonates». Cet article appelle aussi des réserves quant à la nomenclature («ethane-1-hydroxy-1,1-diphosphonate» serait à remplacer par «1-hydroxyethane-1,1-diphosphonate» ou, encore mieux, «...bisphosphonate», ce qui exclut toute confusion avec un dérivé d'un acide diphosphonique, etc.) et l'emploi abusif de certains termes: p. ex. p. 58: l'expression  $\text{RCOOH} \rightarrow \text{RC}(\text{OH})(\text{PO}_3\text{H}_2)_2$  n'est pas une «équation» mais une relation! Deux desiderata mineurs: la période couverte par chaque article devrait être indiquée expressément (ne se trouve que dans «Oligophosphonates»), et les livres cités devraient l'être avec leur date de publication (manque dans «Addition Reactions...»). E. Cherbulez

**Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung.** Von *Nguyên Trong Anh*. Aus dem Französischen übersetzt von H. J. Hansen und H. Heimgartner. XIV + 254 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1972. Broschiert DM 28,-.

Es war in der organischen Chemie seit etwa fünfzig Jahren bekannt, daß gewisse Reaktionen und molekulare Umlagerungen nach einem Mechanismus ablaufen könnten, der aus einem synchronen zyklischen Bindungswechsel um einen Ring von Atomen besteht. Dazu gehören z. B. die Isoamid-Amid-Umlagerung, die Cope-Umlagerung, die Benzidin-Umlagerung. Reaktionen dieses Typs stellten so schwierige mechanistische Probleme, daß Doering im Scherz die Bezeichnung «Reaktion ohne Mechanismus» vorschlug. Es ist als großer Erfolg der theoretischen organischen Chemie zu werten, daß es möglich wurde, den Mechanismus der erwähnten Beispiele und anderer Klassen konzentrierter Reaktionen (elektrozyklische, sigmatrope, cheletrope Reaktionen, Cycloadditionen) in sogenannte Regeln über die Erhaltung der Orbitalsymmetrie zusammenzufassen und aufzuklären. Die endgültige Formulierung dieser Gesetzmäßigkeiten wurde vor drei Jahren von R. B. Woodward und R. Hoffmann gegeben. – Neben den genannten Autoren sind an der Erarbeitung der theoretischen Grundlagen M. J. S. Dewar, K. Fukui und H. C. Longuet-Higgins beteiligt. – Das vorliegende Buch vermittelt eine vorzügliche Einführung sowohl in die theoretischen Grundlagen als auch in die synthetischen Konsequenzen dieser unter der Bezeichnung Woodward-Hoffmann-Regeln in die Literatur eingegangenen Gesetzmäßigkeiten. Das Buch ist so konzipiert, daß zum Verständnis die theoretischen Vorkenntnisse den elementaren Rahmen nicht zu übersteigen brauchen. – Der mit vielen Literaturzitate sorgfältig dokumentierte Text ist mit zahlreichen, gut ausgewählten Übungsbeispielen ergänzt. Dem Chemiker, der sich in dieses Gebiet der organischen Chemie einarbeiten will, ist mit dieser Monographie eine Wegleitung in die Hand gegeben, die in der Klarheit der Darstellung mit der ursprünglichen Publikation von Woodward und Hoffmann in *Angew. Chem.* 81 (1969) 797 vergleichbar ist. O. Schindler

**Techniques of Nucleic Acid Fractionation.** Von *S. R. Ayad*. XIII + 234 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London. 1972. Gebunden £ 5.00.

Der Autor möchte mit diesem Buch Studenten (*undergraduate* und *postgraduate*) einen Überblick über die ge-

bräuchlichen Fraktionierungsmethoden vermitteln und ihnen helfen, für ihre Arbeiten jeweils die geeignetste Methode auswählen zu können. Die Fraktionierungsmethoden werden in vier Kapiteln behandelt: 1) Ionenaustauschchromatographie, 2) Gegenstromverteilung und Verteilungschromatographie, 3) Gelfiltration, Gelelektrophorese und Hydroxyapatitchromatographie, 4) Chromatographie auf methylierten Albumin- und Polylysinkolonnen. Jedes Kapitel beginnt mit einer kurzen theoretischen Einführung. Danach werden der Literatur entnommene Anwendungsbeispiele aufgezählt. Direkt verwendbare Laborvorschriften sind nur vereinzelt wiedergegeben (Herstellung von Acrylamidgelen, der Hydroxyapatitkolonnen, und der methylierten Albumin- und Polylysinkolonnen). Den Kapiteln über die Fraktionierungsmethoden vorangestellt ist eine kurze Einführung über die Charakteristiken der verschiedenen Arten von Nucleinsäuren und ein Kapitel über oft verwendete analytische Methoden (Elektronenmikroskopie, Ultrazentrifugation, Spektrophotometrie, Hybridisationen). – Der Gesamteindruck des Buches ist nicht sehr überzeugend. Wohl enthalten einzelne Kapitel und Abschnitte die notwendigen Informationen, um dem Anliegen des Autors gerecht zu werden. Dagegen werden andere Kapitel, wie die Ionenaustauschchromatographie und die Gelfiltration, nur oberflächlich behandelt. Oft fehlen wichtige Angaben, sei es im Text oder in den Legenden zu den Abbildungen, um ein gegebenes Beispiel richtig verstehen zu können (z. B. Fig. 5.12 und 5.13). Man wird dadurch gezwungen, die Originalliteratur zu benützen. Die Beschränkung auf einige wenige, sehr anschauliche Beispiele hätte die Übersicht wesentlich erleichtert. Bei manchem Beispiel wäre es wichtiger gewesen, die Vor- und Nachteile der verwendeten Methode eingehender zu beurteilen, als die damit erzielten Resultate wiederzugeben. Schließlich muß als gewichtiger Nachteil auch noch erwähnt werden, daß die neuere Literatur (ab 1970) und damit neuere Entwicklungen und Methoden praktisch nicht mehr enthalten sind. H. Türler

**Fortschritte der Arzneimittelforschung**, Vol. 15. Herausgegeben von *E. Jucker*. 413 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart. Gebunden Fr. 118,-.

Der Band 1971 präsentiert sich im üblichen sorgfältig gesetzten, prachtvolle Formeln aufweisenden Stil. Der Inhalt, wie üblich, aus Einzeldarstellungen zusammengesetzt, ist bewußt heterogen, streut über das ganze Gebiet der Pharmakologie, ja noch weiter, wie gleich der erste Beitrag zeigt, indem wir mit *S. Sharma* das Gebiet der Ayurvedischen Medizin betreten. Ein merkwürdiges Randgebiet wird da beleuchtet. Sharma möchte die Ayurveda zwar als zentrale Sonne der ganzen Medizin, Chirurgie und Pharmakologie leuchten lassen. Er legt dar, daß aus ihr die Medizin der Griechen und Römer hervorgegangen ist. Der Beitrag ist vor lauter Fremdwörtern kaum zu genießen, und die gebrachten Beispiele erhärten eher das skeptische Interesse, das man in der westlichen Wissenschaft der Ayurveda entgegenbringt. – Über psychotomimetische Stoffe berichtet *S. Cohen*. Das Kapitel umfaßt Phantastika, Halluzinogene, Mystomimetika und ähnliche Psychosen erzeugende Stoffklassen. *Cohen* ist Direktor der Abteilung Suchterzeugung und Arzneimittelmißbrauch am National Institute of Health. Die Arbeit stammt also aus berufener Feder (pharmakologische, klinische und empirische Befunde). Über die Pharmakologie der  $\beta$ -Blocker handelt die Arbeit von *A. M. Karow*, *M. W. Riley* und *R. P. Ahlquist* (Augusta, Georgia). Keine Chemie. Die Arzneimittelpotenzierung (*J. W. McFarland*, Pfizer, Connecticut), eine physikalisch-chemische, stark mathematisch, orientierte Behandlung des Problems. – *H. Uehleke*, Tübingen, berichtet über Stoffwechselprodukte von Arzneimitteln als Ursache von Wirkungen und Nebenwirkungen. In ansprechender Form

werden für Wirkungsverluste, Wirkungsänderung und Wirkungssteigerung Beispiele erbracht. Interessant ist auch die die Zusammenstellung über den Metabolismus zu schädlichen Stoffwechselprodukten. – Ein mehr arzneimittelpolitisches Gebiet betrifft O. Wintersteiner (Squibb, New Brunswick) mit seinem Beitrag über Grundlagenforschung in der amerikanischen Pharmaindustrie. – A. Burger – Altmeister auf dem Gebiet der Arzneimittelsynthese, man erinnert sich an seine Bücher über Medicinal Chemistry – berichtet über Cyclopropan-Verbindungen von biologischem Interesse. – E. R. Garrett (Health Center, Gainesville, Florida) ist der Autor des Beitrages über die Wirkung von Drogen auf Bakterien – eine sehr trockene mathematische Abhandlung. – Als Überblick: ein reichhaltiger Band, Chemie etwas zu früh gekommen. A. Marxer

**Neuere Methoden zur Analyse von Tensiden.** Von H. König. VII + 239 Seiten. Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1971. Broschiert DM 58,-.

Das vorliegende Buch gibt einen Überblick über die neueren Methoden in der Analytik grenzflächenaktiver Verbindungen (Tenside). Es werden Methoden zur Identifizierung und quantitativen Bestimmung von anionaktiven, kationaktiven, amphoterer und nichtionogenen Tensiden beschrieben. Zur Trennung der Tenside werden hauptsächlich säulen-, papier- und dünnschicht-chromatographische Verfahren und Ionenaustauscher, zur Identifizierung Infrarot- und Kernresonanz-Spektroskopie, zur quantitativen Analyse gravimetrische, volumetrische und colorimetrische Methoden angeführt. Der Verfasser hat durch eigene Arbeiten von allem auf dem Gebiete der Trennung von Tensiden mittels Dünnschicht-Chromatographie, der Anwendung von Infrarot- und Kernresonanz-Spektroskopie und der Analyse amphoterer Tenside Wesentliches zur Systematik der Tensid-Analyse beigetragen. Das Sachgebiet ist sehr gut gegliedert, und das Buch vermittelt einen ausgezeichneten Überblick über den heutigen Stand der Analytik von Tensiden. H. Brüscheweiler

**Tables of Resolving Agents and Optical Resolutions.** Von Samuel H. Wilen. Herausgegeben von E. L. Eliel. 308 Seiten. University of Notre Dame Press, Notre Dame / London 1972. Gebunden £ 6.50.

Racematspaltung ist eine Kunst, eine Kunst in dem Sinne, als exakte Vorstellungen über die Wahl geeigneter Reagenzien und Methoden weitgehend fehlen und vielmehr die Intuition, Erfahrung und Geschicklichkeit des Experimentators entscheidend sind. Der praktisch arbeitende Chemiker ist deshalb besonders dankbar, wenn ihm eine gut geordnete und vollständige Liste experimenteller Ergebnisse in die Hand gegeben werden. – Das Werk von S. H. Wilen ist eine Ergänzung und Fortsetzung eines Kapitels des gleichen Autors über «Resolving Agents and Resolutions in Organic Chemistry», welches in *Topics in Stereochemistry*, herausgegeben von N. L. Allinger und E. L. Eliel bei Wiley-Interscience, New York 1971, S. 107–76, erschienen ist. Die vorliegenden «Tabellen» sind in zwei Abschnitte unterteilt: Tabelle über Reagenzien zur Racematspaltung und Tabelle über Racematspaltungen. – Im ersten Teil (25 S.) sind gegen 120 Reagenzien zur Racematspaltung zusammengestellt, geordnet nach den durch sie spaltbaren Substanzklassen (Säuren, Amine, Alkohole, Aldehyde und Ketone, Aminosäuren und verschiedene). Von den Reagenzien sind aufgeführt: Name, Summenformel, Molekulargewicht, Konfiguration, spezifische Drehung, Literatur zu deren Synthese sowie allfällige Bezugsquellen. – Der zweite Teil (268 S.) umfaßt eine Liste von gegen 1200 Racematspaltungen, die zwischen 1950 und Mitte 1971 publiziert wurden. Die Tabellen sind nach Substanzklassen (Säuren, Amine, Alkohole, usw.) und innerhalb der Substanzklassen nach Formalindex

geordnet. Für jede Racematspaltung ist das Reagens, das Lösungsmittel, die spezifische Drehung des Produktes sowie die Literaturstelle angegeben. – Diese außerordentlich wertvollen «Tabellen», welche dank einer Unterstützung durch die Firma Firmenich & Cie., Genf, zu einem sehr vernünftigen Preis angeboten werden können, sollten in keiner organisch-chemischen Bibliothek fehlen.

R. Scheffold

**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.

Die Zahl der in den letzten Jahren über semi-empirische quantenchemische Methoden publizierten Bücher nimmt mit wachsender Geschwindigkeit zu; nicht wenige davon sind Ausarbeitung von Vorlesungen in Sommerschulen oder dergleichen. Als Folge hiervon bieten viele dieser Werke wenig Neues, aber sie haben gelegentlich den Vorteil, von einem Experten dieses Gebietes zu stammen, und vermitteln dadurch eine aktuelle Darstellung des Standes und der Entwicklung. Dies trifft für das vorliegende Buch von Murrell und Harget zu, in welchem in knapper, aber doch ziemlich vollständiger Form die wichtigsten Verfahren der semi-empirischen Quantenchemie – beginnend mit Hückel-Theorie und endigend mit den Hartree-Fock-Gleichungen – zusammengestellt sind. Neben der Darstellung der heute routinemäßig verwendeten Techniken (wie SCF für alle Elektronen in ZDO-, CNDO-, CNDO/2-, PNDO-, INDO-, MINDO-, NDDO-Version) wird vor allem die Anwendung für die Beurteilung der chemischen Reaktivität und praktisch wichtige Parameter von Kernresonanzspektren behandelt. Dieser Gesichtspunkt macht das Buch auch nützlich für Chemiker, die vor allem an der Benützung von magnetischen Resonanzspektren für die Aufklärung von Molekülstrukturen interessiert sind. Gerade wegen dieser Betonung der Anwendungen sind viele Beispiele aufgeführt, so daß das Werk auch eine Übersicht über den gegenwärtig erreichten Stand der mit semi-empirischen Verfahren behandelten Problemen der Chemie (hauptsächlich organischer Richtung) widert. Hs. H. Günthard

**Advances in Radiation Chemistry, Vol. III.** Herausgegeben von M. Burton und J. L. Magee. 297 Seiten. Wiley-Interscience, New York / London 1972. Gebunden £ 9.10.

Im vorliegenden 3. Band dieser Serie werden wieder in vier Review-Arbeiten drei verschiedene aktuelle Themenkreise der Strahlungschemie von den entsprechenden kompetenten Fachleuten behandelt: In «*Short-Lived Transients*» (74 S.) gibt P. K. Ludwig einen Einblick in die neuesten technischen Möglichkeiten der kinetischen UV-Spektroskopie, zur Bestimmung der Kinetik der durch Photo- und Elektronenbestrahlung ausgelösten Primärreaktionen. Die diversen zur Zeit in Bearbeitung stehenden Methoden zur Erfassung des Nano- und Sub-Nano-Sekunden-Bereiches stehen im Zentrum des Interesses. Ludwig setzt sich auch mit den bis heute vorliegenden Messergebnissen, die größtenteils noch exploratorischer Natur sind, kritisch auseinander. In «*Some Topics in Radiation Chemical Synthesis of Organic Compounds*» (50 S.) stellt I. V. Vereshchinskii bis heute publizierte Synthesemöglichkeiten zusammen. Die Arbeit dokumentiert auch die Literatur westlicher Autoren gut. Gegenüber den Ausführungen von C. D. Wagner (Band I), in welchen insbesondere die prinzipiellen Reaktionstypen und technisch-ökonomischen Aspekte auseinandergesetzt sind, werden in der vorliegenden Arbeit die einzelnen Produktbildungen ausführlicher behandelt. Das Kapitel «*Mechanismus in Radiation Biology*» (84 S.) ist von G. E. Adams geschrieben – einem Experten auf dem Gebiete der Anwendung reaktionskinetischer Methoden für biologische Modellsysteme. Obwohl ein großer Teil der vor-

gelegten Informationen aus kinetischen Studien an verdünnten wässrigen Lösungen resultierten, sprengt die vorliegende Arbeit den Rahmen früherer Übersichtsartikel: Es gelingt Adams, die Gesichtspunkte der Strahlungsschemie vermehrt mit denjenigen der Molekularbiologie zu verbinden. Modellannahmen der Wirkung der Sensibilisierungs- und Strahlungsschutzstoffe werden aufgrund strahlungsschemischer und kinetischer Grundlagen differenziert beurteilt. Im Kapitel: «*X-Ray Damage to DNA and Loss of Biological Function: Effect of Sensitizing Agents*» (62 S.) stellt R. T. Emmerson neben den chemischen Erkenntnissen bezüglich radiolytischem Abbau von DNA insbesondere die reichhaltigen Versuchsergebnisse über das enzymatische Reparaturvermögen und andere Reparatureffekte sowie Sensibilisierungsmechanismen zur Diskussion. Nur falls die letzten zwei Kapitel als in sich geschlossene Arbeiten betrachtet werden, sind die zum Teil starken Überschneidungen der dargelegten Informationen nicht störend. Es wäre jedoch wünschbar, wenn für die vorliegende Buchserie die Themenwahl mit den parallel laufenden Serien gleicher Zeilsetzung vermehrt abgestimmt würde.

J. Hoigné

**Extraktion und Extraktions-Chromatographie in der anorganischen Analytik.** Von P. Marke. Methoden der Analyse in der Chemie, Band 13. XI + 364 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1972. Gebunden DM 58,-.

Die große Bedeutung der Extraktionsmethoden für die analytische Chemie geht daraus hervor, daß in dem Übersichtsartikel von 1966–68 der Zeitschrift *Analytical Chemistry* über 1100 Arbeiten zitiert werden, die sich mit Lösungsmittelextraktionen anorganischer Verbindungen befassen. – Die vorliegende Monographie aus der Reihe «Methoden der Analyse in der Chemie» gibt eine Einführung in die Theorie und Praxis der Flüssig-flüssig-Verteilungsmethoden der anorganischen Analytik. Nach der Behandlung der allgemeinen physikalisch-chemischen Grundlagen werden spezielle Extraktionssysteme besprochen und die verschiedenen Verteilungsverfahren beschrieben. Schließlich wurde die Literatur zur Lösungsmittelextraktion von über 50 ausgewählten Metallen zusammengestellt und kommentiert. – Das gesamte Arbeitsgebiet wurde auf der Basis physikalischer und chemischer Gesetzmäßigkeiten systematisch dargestellt, wobei stets die praktischen Konsequenzen für die analytischen Anwendungen betont wurden. Das Buch wendet sich somit in erster Linie an analytische Chemiker, die sich mit den Methoden der Lösungsmittelextraktion vertraut machen und über die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten unterrichten wollen.

H. Gamsjäger

**Spectroscopie organique.** Principes et applications. Par P. Laszlo et P. J. Stang. XVI + 377 pages. Edition Hermann, Paris 1972. Broché F. 54.

D'après les auteurs, ou la maison d'édition, cet ouvrage est consacré aux nouvelles méthodes spectroscopiques et destiné aux étudiants non débutants. Bien que toutes ces méthodes soient traitées, soit collectivement par un exposé des principes communs, soit individuellement en tant que technique, il faut remarquer que l'importance accordée à chacune d'elles est très variable. Si un étudiant au niveau du 2<sup>e</sup> ou 3<sup>e</sup> cycle désire acquérir des connaissances approfondies en spectroscopie de masse ou en résonance quadripolaire, ce n'est pas ici qu'il les trouverait. En ce qui concerne la spectroscopie optique (infrarouge, ultraviolet, dispersion rotatoire ou dichroïsme circulaire), les explications et les exemples sont incomplets et limités. En bref, le principal défaut de cet ouvrage, si ce dernier doit être considéré comme un texte pédagogique, réside dans

l'inégalité du traitement des divers sujets et l'organisation des chapitres qui me paraît non systématique et aléatoire. En effet, ce livre semble plutôt consister en un recueil de problèmes et de phénomènes dont la plupart sont consacrés à la résonance magnétique nucléaire (environ 70 %), ce qui reflète l'intérêt personnel des auteurs en matière de recherche. Il n'est resté pas moins que les morceaux choisis sont excellents. A titre d'exemple, les cas des molécules fluctuantes, des conformations dynamiques, de l'inversion de l'azote (chapitres 11, 12 et 16) méritent l'attention. Le format du livre est agréable, l'impression ainsi que la mise en pages sont bien faites et bien conçues et les auteurs doivent être félicités pour l'excellence des dessins qui sont clairs et en perspective. – Il y a inévitablement des corrections à apporter. J'ai repéré deux lapsus. Quand on parle des protons axiaux et équatoriaux, il va de soi que ces protons sont rattachés aux cyclohexanes ou aux cyclohexanones sous forme chaise. Cela n'est pas dit textuellement (p. 284). Ailleurs (p. 198), on constate qu'un passage, peut-être de St-Exupéry, s'est glissé dans le texte. – A part ces bavures, tout chimiste d'expression française tirera profit de la lecture de ce livre. Il y trouvera des récits qui lui révéleront des aspects tout à fait modernes et actuels du comportement statique et dynamique des molécules organiques.

C. W. Jefford

**Organometallic Compounds.** Methods of Synthesis, Physical Constants and Chemical Reactions, Vol. III. 2nd Edition, 1st Supplement, 1965–1968: *Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth*. Edited by M. Dub. XXI + 613 pages. Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1972. DM 78.20.

Volume III of the three-volume series on *Organometallic Compounds* has been reviewed previously in these pages (cf. *Chimia* 22 [1968] 406). The description and remarks made there are entirely applicable to this First Supplement which has now appeared. Literature coverage is extended from 1964 up to 1968. The arrangement of topics is unaltered. It will be appreciated that the growth of the chemistry of arsenic, antimony and bismuth in these latter years has given this supplemental volume a size approximately three-quarters of the original volume. As a «Beilstein»-type reference it is a library recommendation. H. H. Zeiss

**Water and Aqueous Solutions, Structure, Thermodynamics and Transport Processes.** Herausgegeben von R. A. Horne. VIII + 837 Seiten. Verlag Wiley/Interscience, New York/London. Gebunden £ 15.00.

In dem vorliegenden Buch geben 25 Fachleute einen Einblick in den gegenwärtigen Stand der Forschung der Struktur des Wassers und wässriger Lösungen. Die einzelnen Kapitel behandeln die Eigenschaften des Eises, von Elektrolytlösungen, Nichtelektrolytlösungen, Seewasser, Salzschnmelzen und die verschiedenen Theorien zur Beschreibung des Wassers. – Das Buch gibt für den Spezialisten in einzelnen Kapiteln einen detaillierten Überblick über die gegenwärtige Literatur. Für den Nichtspezialisten kann das Buch nicht ganz ohne Bedenken empfohlen werden. An einigen Stellen sind die Berichte zu unkritisch. Obwohl nach dem gegenwärtigen Stand der Kenntnisse der Versuch gemacht werden könnte, die Eigenschaften des Wassers und auch der Lösungen nach einheitlichen Gesichtspunkten zu diskutieren, wird dies hier nicht versucht. Die einzelnen Kapitel sind ohne übergeordnete Gesichtspunkte mehr oder weniger nebeneinandergestellt. Kritisch wird es, wenn ausgerechnet aus Arbeiten des Herausgebers Abbildungen aufgenommen sind (S. 260), nach denen das Wasser bei Normalbedingungen noch als ungeordnetes Nebeneinanderliegen von monomeren Molekeln dargestellt wird, oder wenn etwa auf S. 250 Wasser noch als Gemisch von Einer-, Zweier-, Vierer- und Achter-Aggregaten disku-

tiert wird. Daß dies nicht so sein kann, gehört zu den wenigen gesicherten Ergebnissen der neueren Arbeiten. Wenn die spektroskopischen Arbeiten in dem Buch ebenfalls zu kurz kommen, so muß der Rezensent aus zu knapp gestellten Terminen einen Teil der Schuld auf sich nehmen. – Trotz der erwähnten Mängel ist der Einsatz von Herausgeber und Autoren zu loben, die Probleme des Wassers weiteren Kreisen nahe zu bringen. W. A. P. Luck

**Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie.** Herausgegeben vom Gmelin-Institut für anorganische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1972. System-Nr. 21: *Natrium*; Ergänzungsband, Lieferung 6, *Halogenide*, VI + XIV + 402 Seiten, gebunden DM 536,-, Ergänzungsband Lieferung 7, *Halogenide*, VI + XVI + 351 Seiten, gebunden DM 476,-.

Wegen der Fülle des Materials wurden den Natriumhalogeniden zwei «Gmelin»-Bände gewidmet. In der Lieferung 6 werden Darstellung, Eigenschaften und chemisches Verhalten der wasserfreien Halogenide behandelt. Das Kapitel über die Darstellung befaßt sich ausschließlich mit der Herstellung von Natriumhalogeniden für Spezialzwecke. Allgemeine und technische Herstellungsmethoden wurden bereits in «Natrium» Ergänzungsband 1 aufgenommen. Die Kapitel mit den physikalischen Eigenschaften wurden nach den drei Aggregatzuständen unterteilt. Die Beschreibung der festen Halogenide erfolgte in der Reihenfolge Kristalle im ungestörten Zustand, Kristalle im gestörten (verformten oder bestrahlten) Zustand und verunreinigte (dotierte) Kristalle. Bei jedem Sachverhalt wurden die Angaben über die vier Halogenide möglichst übersichtlich zusammengefaßt. Das letzte Kapitel der 6. Lieferung behandelt das chemische Verhalten der Natriumhalogenide. – In der 7. Lieferung, mit der die Ergänzungsbände zur System-Nr. 21 «Natrium» abschließen, werden zuerst die Na-Halogenid-Systeme mit Wasser und die wäßrigen Lösungen behandelt. In den weiteren Kapiteln werden die Systeme Na-Halogenid-D<sub>2</sub>O, nichtwässrige Na-Halogenid-Systeme sowie die nichtwässrigen Lösungen der Na-Halogenide beschrieben. Abschließend wird auf die Systeme mit zwei oder mehreren Na-Halogeniden sowie auf die Na-Polyhalogenide eingegangen. – Die Na-Halogenide haben insofern besondere theoretische Bedeutung erlangt, als bei ihnen nahezu reine Ionenbindung vorliegt. Viele physikalische und chemische Eigenschaften wurden daher wiederholt und mit besonderer Sorgfalt gemessen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind nun durch das Erscheinen der beiden Na-Halogenid-«Gmelin»-Bände bequem zugänglich geworden, während sonst wertvolle Informationen ungenutzt blieben.

H. Gamsjäger

**Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie.** 8. Auflage. Herausgegeben vom Gmelin-Institut. Verlag Chemie, Weinheim 1972. Blei, Teil A3: Mineralien, europäische Lagerstätten. XII + 189 Seiten. Gebunden DM 251,-. – Teil A4: Außereuropäische Lagerstätten. VI + 180 Seiten. Gebunden DM 246,-.

Die beiden Lieferungen 3 und 4 des Teils A geben einen Überblick über die Mineralien und Lagerstätten des Bleis. Bei den Mineralien (A3, 114 Seiten) wird zuerst die Paragenese diskutiert und dann auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften eingegangen. Besonders ausführlich werden der Bleiglanz und die komplexen Sulfide behandelt. Bei Bleimineralien, die schon in früher erschienenen Bänden des Gmelin beschrieben wurden, findet man einen entsprechenden Verweis. – Nach einer zusammenfassenden Darstellung der allgemeinen wirtschaftlichen Gesichtspunkte nutzbarer Pb-Erz-Lagerstätten werden die europäischen Lagerstätten (A3, 57 Seiten) besprochen, während der Teil A4 den außereuropäischen Lagerstätten (180 Seiten) vorbehalten wurde. Neben mineralogischen und geologischen

Informationen wurden umfangreiche, anderweitig schwer zugängliche wirtschaftliche Informationen verarbeitet. Man findet z. B. Angaben über die Produktionsergebnisse, die Erzvorräte und den Metallgehalt der Erze in den einzelnen Lagerstätten. Zahlreiche Tabellen machen das reichhaltige Zahlenmaterial besser lesbar. Allerdings sollten die Einheiten, auf die sich die angegebenen Daten beziehen, immer klar ersichtlich sein, was z. B. auf Seite 130 (A3) nicht der Fall ist. Die Literatur ist übersichtlich am Ende jedes Abschnittes zusammengefaßt und wurde bis 1971 ausgewertet. H. Gamsjäger

**Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie.** 8. Auflage. Herausgegeben vom Gmelin-Institut. System-Nummer 56: Mangan, Teil B. XIV + 404 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1972. Gebunden DM 541,-.

Mit Teil B, Das Element, erschien nun der erste Band der vom Gmelin-Institut neubearbeiteten System-Nr. 56. «Mangan» B ist in folgende Kapitel gegliedert: 1. Allgemeines, 2. Darstellung, 3. Toxikologie, 4. Die Isotope des Mangans, 5. Atom und Atomionen, 6. Eigenschaften des Moleküls, 7. Kristallographische Eigenschaften, 8. Mechanische und thermische Eigenschaften, 9. Elektrische und magnetische Eigenschaften, 10. Optische Eigenschaften, 11. Elektrochemisches Verhalten, 12. Chemisches Verhalten, 13. Allgemeines Verhalten von Mn-Ionen, 14. Nachweis und Bestimmung. – Wie alle bisher erschienenen Teile der 8. Auflage des «Gmelin» zeichnet sich auch «Mangan» B durch ein hohes sachliches Niveau und eine vorzügliche Darstellung aus. Der Text ist durch zahlreiche Abbildungen und Tabellen aufgelockert. Die Literatur wurde bis mindestens Mitte 1971 ausgewertet; die Zitate sind jeweils am Schluß der einzelnen Abschnitte zusammengestellt. – Es wurde sorgfältig darauf geachtet, Überschneidungen zu vermeiden und den Umfang einzuschränken. Kapitel 2 behandelt z. B. ausschließlich die Herstellung von Reinmangan, da die technisch wichtigeren Manganlegierungen bereits in Gmelin-Durrer, *Metallurgie des Eisens*, 4. Auflage, Band 3 a, 1971, S. 163 a / 169 a beschrieben wurden. In Kapitel 14 wird nur Sekundärliteratur zitiert, da die analytische Originalliteratur offenbar den Rahmen sprengen würde. – Bedingt durch die Elektronenstruktur des Mangans, die zu einer Vielzahl von Oxydationsstufen führt, haben die Kapitel 5 (Spektren) und 11 (Redoxpotentiale) die größte Bedeutung und dementsprechend den größten Umfang. Abschließend seien noch zwei Anregungen vorgebracht. Wenn für eine physikalisch-chemische Größe (z. B.  $\Delta H_{298}^{\circ}$  für Mn<sup>2+</sup>, S. 365) stark unterschiedliche Werte gefunden werden, sollten die Bearbeiter angeben, welchen Wert sie für den zuverlässigsten halten. – Ein Sachregister, eventuell gemeinsam für System-Nr. 56, würde das Nachschlagen wesentlich vereinfachen. H. Gamsjäger

**Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie.** 8. Auflage. Silber, Teil B 2: Verbindungen mit Brom, Jod und Astat. Herausgegeben vom Gmelin-Institut. XVIII + 481 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1972. Gebunden DM 578,-.

Im vorliegenden Band werden die Verbindungen des Silbers mit den schweren Halogenen (Br, J, At) abgehandelt. Dabei liegt der Schwerpunkt naturgemäß bei den binären Halogeniden AgBr und AgJ. Zunächst werden die verschiedenen Herstellungsverfahren beschrieben, wobei sich auch Angaben über die Gewinnung von Einkristallen und Vorschriften zur Darstellung dotierter Präparate finden. Im Anschluß werden strukturelle Angaben präsentiert, wobei die gut gelungene Übersicht über die verschiedenen Modifikationen von AgJ besondere Erwähnung verdient. Ferner finden sich zahlreiche Angaben über Gitterdefekte. Nach der Zusammenstellung der magnetischen und elektrischen Eigenschaften folgen Abschnitte über die photochemische

Zersetzung, die beim AgBr von besonderer Bedeutung ist. Ihre Anwendung im photographischen Prozeß ist in einem gesonderten Kapitel behandelt. Silberhalogenide dienen heute als Modellverbindungen zum Studium von Adsorptionsvorgängen und deren kolloidchemischen Konsequenzen. Das vorliegende Material ist in Abschnitten über kolloidales AgBr bzw. AgJ übersichtlich zusammengestellt. – Auf relativ kleinem Raum finden wir Halogeno-Komplexe und Ag-Salze der Halogen-Sauerstoffsäuren. Als Kuriosum sei eine angebliche – später allerdings bestrittene – Herstellung von AgBrO<sub>4</sub> im Jahr 1863 erwähnt. P. Schindler

**Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie.** 8. Auflage. Zinn, Teil C 1: Verbindungen mit Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Halogenen. Herausgegeben vom Gmelin-Institut. VI, XXIII + 503 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1972. Gebunden DM 676,-.

Als Einleitung bringt der vorliegende Band auf vier Seiten zusammengerafft einen summarischen Überblick über Bindungseigenschaften von Zinnverbindungen sowie eine knappe Zusammenstellung der wichtigsten Daten zur Sn-Mößbauer-Spektroskopie. Die anschließende Präsentation der Verbindungen von Zinn befaßt sich der Reihe nach mit Edelgasen, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Fluor, Chlor, Brom und Jod, wobei «Sauerstoff» und «Chlor» mit 120 bzw. 183 Seiten die weitaus umfangreichsten Kapitel darstellen. In jedem Abschnitt werden zunächst die Verbindungen des zweiwertigen Zinns behandelt mit folgender Gliederung: Bildung, Eigenschaften des freien Moleküls, Struktur der festen Verbindungen, physikalische Eigenschaften, Elektrochemie, chemisches Verhalten. In dieser Sequenz folgen die gleichen Unterabschnitte für die entsprechende Verbindung des vierwertigen Zinns. Die verschiedenen Kapitel enthalten nicht nur die Zusammenstellung über binäre Verbindungen, sondern es werden auch die zum jeweiligen Element gehörenden Komplexionen des Zinns mit einbezogen. Der Band C 1 enthält ein sehr umfangreiches Datenmaterial, wobei besonders in den präparativen Teilen oft sehr detaillierte Angaben aus der Originalliteratur übernommen sind. Es ist im Interesse der Übersicht sehr zu begrüßen, daß die Literatur nach jedem Teilkapitel zusammengefaßt ist. Die Auswertung der Originalliteratur erfaßt noch das ganze Jahr 1970. A. Ludi

**Crystal Structure Analysis: A Primer.** Von J. P. Glusker und K. N. Trueblood. XVI + 192 Seiten. Oxford University Press, London/Toronto 1972. Gebunden £ 4.75.

In diesem Buche wird versucht, auf knappem Raum die grundlegenden Begriffe und Methoden, welche zu einer vollständigen Kristallstrukturbestimmung an einem Einkristall führen, auseinanderzusetzen. Teil I bringt das Wesentliche über Kristalle, Beugung und experimentelle Meßmethoden, Teil II über Symmetrie und Raumgruppen, das Phasenproblem, Ableitung von Trialstrukturen und analytische Methoden zur direkten Phasenbestimmung, und in Teil III werden Verfeinerungen, anomale Dispersion und absolute Konfigurationsbestimmung, atomare und molekulare Bewegungen, Neutronenbeugung sowie nicht vollkristalline Substanzen erörtert. – Die Darstellung ist überall modern und kompetent, nur etwas kurz gehalten, so daß das Buch am vorteilhaftesten neben einer entsprechenden Vorlesung mit Praktikum zu verwenden ist. W. Nowacki

#### Weitere eingegangene Bücher

**Electronic Transitions and the High Pressure Chemistry and Physics of Solids.** Von H. G. Drickamer und C. W. Frank. Studies in Chemical Physics, herausgegeben von A. D. Buckingham. X + 220 Seiten. Verlag Chapman & Hall, London 1973. Gebunden £ 5.00

**The Chemist's Companion.** A Handbook of Practical Data, Techniques, and References. Von A. J. Gordon und R. A. Ford. XII + 537 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1973. Gebunden £ 7.00

**Specific Energies of Galvanic Reactions and Related Thermodynamics Data.** Von J. G. Gibson und J. L. Sudworth. XVI + 820 Seiten. Verlag Chapman & Hall, London 1973. Gebunden £ 10.00

**Chimica, ein Wissensspeicher.** Gesamtedaktion von H. Keune. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1972. Band I: *Anorganische Chemie und Organische Chemie.* 496 Seiten. Plastikeinband MDN 35,-. Band II: *Allgemeine und Physikalische Chemie, Technische Chemie.* 502 Seiten. Plastikeinband MDN 35,-

**Laboratory Methods in Infrared Spectroscopy.** 2nd Edition. Von R. G. J. Miller und B. C. Stace. XII + 375 Seiten. Verlag Heyden, London/New York/Rheine 1972. Gebunden DM 56,50

**Polare Organometalle.** Struktur und Reaktivität organischer Alkali- und Erdalkalimetall-Verbindungen. Von M. Schlosser. Organische Chemie in Einzeldarstellungen, Band 14. XI + 187 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1973. Gebunden DM 78,-

**Carbon-13 NMR Spectra.** A Collection of Assigned, Coded, and Indexed Spectra. Von LeRoy F. Johnson und William C. Jankowski. Ca. 500 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 11.25

**Surface Active Chemicals.** Von H. E. Garrett. X + 167 Seiten. Pergamon Press, Oxford 1972. Gebunden £ 3.00

**Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method.** Von W. G. Fateley, F. R. Dollish, N. T. McDevitt und F. F. Bentley. X + 222 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 5.45

**Elucidation of Organic Structures by Physical and Chemical Methods.** Von K. W. Bentley und G. W. Kirby. 2nd Edition, Part I. XIV + 690 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 12.80

**X-Rays, Electrons, and Analytical Chemistry.** Spectrochemical Analysis with X-Rays. Von H. A. Liebhafsky, H. G. Pfeiffer, E. H. Winslow und P. D. Zeman. XII + 566 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 10.45

**Thermal Analysis,** in 3 Bänden. Proceedings of the Third International Conference on Thermal Analysis, Davos, August 1971. Herausgegeben von H. G. Wiedemann. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1972. Vol. 1: *Advances in Instrumentation.* 646 Seiten. Gebunden sFr. 74.-. Vol. 2: *Inorganic Chemistry.* 816 Seiten. Gebunden sFr. 94.-. Vol. 3: *Organic and Macromolecular Chemistry, Ceramics, Earth Sciences.* 726 Seiten. Gebunden sFr. 84.-. Alle drei Bände zusammen sFr. 224.-

## 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. 2, 85. Jahrgang, Zweites Januar-Heft 1973: Struktur und Funktion von Ferritin, R. R. Chrichton. – Störungstheoretische Behandlung der Chemischen Reaktivität, R. F. Hudson.

Nr. 3, 85. Jahrgang, Erstes Februar-Heft 1973: Austauschreaktionen von Phosphor(V)-Verbindungen und ihre pen-

takoordinierten Zwischenstufen, I. Ugi und Mitarbeiter. – Chemie und Biologie der Acylneuraminsäuren, R. Schauer.

Nr. 4, 85. Jahrgang, Zweites Februar-Heft 1973: Heterocyclen-Synthesen durch intramolekulare Acylierung von Nitril-Halogenwasserstoff-Addukten, G. Simchen und G. Entenmann. – Zur Chemie und Biochemie der Azachinone, H.-J. Knackmuß.

**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. 2, 45. Jahrgang, Januar 1973: Zur Beurteilung von Ringfüllkörpern, W. Reichelt. – Belastbarkeit ein- und mehrflutiger ACV-Glocken- und Siebböden, H. Stage. – Simulation der absatzweisen Rektifikation auf einem hybriden Analogrechner, H. Wagner und E. Blaß. – Stoffaustausch in der Sulzer-Gewebepackung, M. Zogg. – Nach einer Strömungsmethode arbeitende neue Siedegleichgewichtsapparatur, J. Fleischer. – A LaNi<sub>2</sub>-Hydride Thermal Absorption Compressor for a Hydrogen Refrigerator, H. H. van Mal. – Zur Kenntnis des Zweiphasenmodells des katalytischen Reaktors, E. Eckert und Mitarbeiter. – Die Kinetik der Wasser-gas-Reaktion in wäßriger Lösung und ihr Einfluß auf die Kobalt-Fällung mit Kohlenmonoxid, J. Jung und Mitarbeiter.

Nr. 3, 45. Jahrgang, Februar 1973: Zur Theorie der Kristallisation aus Lösungen, G. Matz. – Herstellung von wasserfreiem Natriumsulfat als Beispiel einer wirtschaftlichen Problemlösung bei der Massenkristallisation, Th. Messing und W. Wöhlk. – Die Verarbeitung hochfester Feinkornbaustähle, G. A. von Reumont. – Vergleich emaillierter Rührsysteme zu Homogenisieren von Flüssigkeitsgemischen, H. Gramlich und S. Lamadé. – Optimierung von nichtthermischen Plasmen auf plasmachemische Anwendungen, K. G. Müller. – Zerfall von C<sub>4</sub>-Acetylenen und Extraktion von Butadien, G. Ritzert und W. Berthold.

Nr. 4, 45. Jahrgang, Februar 1973: Praxis und Neuentwicklung der Kupfer-Raffinationselektrolyse, B. Rühl. – Kupfer-Gewinnung durch Solventextraktion und anschließende Elektrolyse, J. Krüger. – Verfahrensmöglichkeiten der Zink-Elektrolyse, K. Mager. – Möglichkeiten der Kobalt- und Nickel-Elektrolyse, W. Schwartz. – Zusammenhang zwischen Stromausbeute und variablen Herstellungskosten bei der Aluminium-Elektrolyse, H. Wittner. – Galvanische Legierungsniederschläge, E. Raub. – Initialvorgänge der kathodischen Metallabscheidung, W. J. Lorenz. – Ausbreitungsgeschwindigkeit von monoatomaren Schichten und Mechanismus der elektrolytischen Abscheidung des Silbers, W. Bostanov und Mitarbeiter. – Die Rolle des Stofftransports bei der Elektrolyse der Metalle, N. Ibl und M. Braun. – Mechanische Gesichtspunkte der elektrochemischen Metallbearbeitung, D. Landolt. – Technik der elektrochemischen Metallbearbeitung, W. Mauz. – Zink-Elektroden für wieder-aufladbare Zink/Luft-Zellen, H. Dietz. – Zum Einfluß von auf Platin adsorbiertem Blei auf den Mechanismus der Ameisensäure-Oxidation, E. Schwarzer und W. Vielstich. – Eisen-Elektroden für Metall/Luft-Zellen, H. Cnobloch und Mitarbeiter. – Oberflächenschutz pulvermetallurgisch hergestellter Nickel- und Eisen-Sinterkörper, H. Ewe. – Elektrochemische Anwendung amalgamierter Nickel-Körper, M. Jung. – Bedeutung der Löslichkeit von Elektrodenmaterialien für die Kinetik poröser Elektroden, K. J. Vetter. – Eine poröse Kathodenzelle für die Laugenreinigung, G. A. Carlson und Mitarbeiter.

**Chemiker-Zeitung.** Chemie, Technische Chemie, Chemie-wirtschaft. Redaktion: PD Dr. Klaus Maas, Dr. Heinz Möllinger, Prof. Dr.-Ing. Hermann Vollbrecht, Dipl.-Ing. Erik Zimmer. Verleger und Herausgeber: Dr. A. Hüthig, D-6900 Heidelberg.

Nr. 2, 97. Jahrgang, Februar 1973: Hydroxypivalinaldehyd – eine Schlüsselsubstanz, H.-J. Arpe. – Acetylierungsreaktionen mit Keten, H. Eck. – Keten-Generatoren und Keten-Reaktionsapparaturen für den Labor-, Technikums- und Produktionsmaßstab, H. Stage. – Synthese und Reaktionen von Dialkylcarbamoyl-isocyanaten, G. Zinner und G. Isensee. – Verfahren zur Herstellung von Phosphoroxylfluoridchlorid, E. Joerchel und R. Kohlhaas. – Neues aus der Chemie der Phosphorchloride, H. A. Klein und H. P. Latscha. – Unterschiedliche Berechnungsmethoden von Simultangleichgewichten für ideale Gase, W. A. Stein.

**CZ – Chemie – Technik.** Verfahrenstechnik, Chemische Apparatur, Betriebs- und Laborpraxis. Chefredakteur: PD Dr. rer. nat. Klaus Maas unter Mitarbeit von Prof. Dr.-Ing. Hermann Vollbrecht. Verlag und Herausgeber: Dr. A. Hüthig, D-6900 Heidelberg.

Nr. 2, 2. Jahrgang, Februar 1973: Praktische Berechnungsmethoden für die Stoffübertragung in Füllkörpersäulen, W. Reichelt. – Korrosions- und Werkstoffprobleme bei der Entwicklung überkritischer Verdampfer, R. Rasch. – Direktbefeuerte Überhitzer, J. W. Grupp. – Zur Bestimmung des Rippenwirkungsgrades von Kreisrippenrohren, W. Kühns. – Fertigsäulen für optimale chromatographische Trennungen, F. Eisenbeiß. – Schnelle Chromatographie mit neuentwickelten Adsorbentien, G. Wohlleben und F. Schmauch. – Eine automatische Einrichtung für die präparative Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie, E. Ecker, F. Oppermann und W. Strubert. – Die Funktionen eines neuen Integrators für die Gas-Chromatographie, S. Bessel. – Moderne Detektortechnik für die Gas-Chromatographie, R. Nürnberg und H. Straub.

**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, 60. Jahrgang, Februar 1973: Gaszentrifugenanlagen zur Anreicherung von Uran-235, W. Groth. – Suche nach überschweren Transuranelementen. Untersuchung irdischer Minerale mit Hilfe der Spaltspurenmethode, U. Haack. – Genkonversion, W. Klingmüller. – Neurochemical Studies on Characterized Neurons, N. N. Osborne and V. Neuhoff. – Über die Navigation der Vögel, K. Schmidt-Koenig. – Physikochemische Vorgänge beim Riechen des Seidenspinners, G. Kasang.

**verfahrenstechnik.** Unabhängige Zeitschrift für mechanische, thermische und chemische Verfahrenstechnik, Prozeß- und Anlagentechnik und Apparatebau. Herausgeber: Otto K. Krausskopf. Chefredaktion: Dr.-Ing. Hermann Kraußold. Verlag: Krausskopf-Verlag für Wirtschaft GmbH, D-6500 Mainz.

Nr. 2, 7. Jahrgang, Februar 1973: Begasung von Flüssigkeiten mit Propeller- und Lochscheibenrührern, H. Glaeser und Mitarbeiter. – Die Dicke von Rieselfilmen im gasdurchströmten Rohr, K. Gerhart. – Hydrodynamik und Stoffaustausch in Kolonnen mit berieselter beweglicher Kugelschütterung, A. Pilar und Z. Pelaty. – Folgereaktionen beliebiger Ordnung in Strömungsreaktoren mit axialer Durchmischung, W. Deckwer und H. Langemann. – Lösung von Mengen- und Energiebilanzen bei der Planung verfahrenstechnischer Prozesse, L. Timar und Th. Pilhofer.

# Zum Mechanismus der organischen Photoleiter\*

Von HANS MEIER

Staatliches Forschungsinstitut für Geochemie, Bamberg (BRD)

## Summary

The photoelectric behaviour of organic photoconductors can be explained by the cooperation of generation, transport and recombination of charge carriers.

The generation of electrons and holes may be the result of different processes such as intrinsic excitation, excitation of impurities, photoinjection from electrodes or ionisation of excitons. Theoretical considerations and experimental results indicate, moreover, that the transport of electronic charge carriers through the organic solid can be described in many cases by the rules of the band model. The recombination of electrons and holes must be considered as a rather complicated process depending, on among other factors, the densities and capture cross sections of defects (traps, recombination states) which are located in the bulk or at the surface of the solid.

It must be stressed that these different processes lead to an understanding of the relationships which are characteristic for organic photoconductors: An explanation can for instance be given for the dependence of photocurrents on the exciting wavelengths, doping-effects, *n*- and *p*-type of photoconductors, kinetic relationships and the influence of light intensity and temperature on photocurrents.

## I. Einleitung

Der Dunkel- und Photoleitfähigkeit organischer Feststoffe wird – besonders auch im Hinblick auf eventuelle technische Anwendungsmöglichkeiten<sup>1</sup> – seit einigen Jahren zunehmendes Interesse entgegengebracht; vgl. Übersichten in<sup>2-7</sup>. Beim Studium der Arbeiten fällt jedoch auf, daß kein einheitliches Bild über den Leitungsmechanismus des organischen Festkörpers vorliegt. Beispielsweise wird die Dunkel- und Photoleitfähigkeit nur als Elektrodeneffekt angesehen, d. h. als ein Effekt, bei dem die Ladungsträger nicht im organischen Festkörper selbst entstehen, sondern von den Elektroden her injiziert werden. Auch wird das Vorhandensein von Analogien zwischen der Leitfähigkeit organischer und anorganischer Systeme oft verneint und spezielle Leitungsmechanismen für den organischen Festkörper postuliert.

Im folgenden soll nun gezeigt werden, daß diese Annahmen korrigiert werden sollten: Einmal besteht ein Zusammenhang zwischen der chemischen Struktur der organischen Verbindungen und deren Leitfähigkeit. Zum anderen läßt sich ein den anorganischen Systemen in vieler Hinsicht analoger Mechanismus diskutieren, der die Vielfalt der Leitungseffekte in organischen Festkörpern erklären kann.

\* Auszugsweise vorgetragen im Rahmen des Photographischen Kolloquiums an der ETH Zürich am 1. Juli 1971.

## II. Zusammenhang zwischen Struktur und Leitfähigkeit

### 1. Dunkelleitfähigkeit

Strukturelle Zusammenhänge der Dunkelleitfähigkeit sind bei zahlreichen Verbindungen – vgl.<sup>8</sup> – anhand der aus der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit nach

$$\sigma_D = \sigma_0 \exp(-\Delta E/2kT) \quad (1)$$

bestimmten thermischen Aktivierungsenergie  $\Delta E$  diskutierbar. Die Leitfähigkeit nimmt nämlich innerhalb eines bestimmten Halbleitertypus mit Verringerung der Aktivierungsenergie im allgemeinen zu. Folgende Zusammenhänge erscheinen wesentlich:

1. In Übereinstimmung zur Elektronengastheorie organischer Verbindungen<sup>9</sup> nimmt die Aktivierungsenergie der Dunkelleitung als intramolekulare Anregungsenergie der  $\pi$ -Elektronen mit der Anzahl  $N$  der delokalisierbaren  $\pi$ -Elektronen ab. Dabei ordnen sich die Aktivierungsenergien  $\Delta E$  vieler organischer Verbindungen bei graphischer Darstellung der für lineare und zyklische  $\pi$ -Elektronen-Systeme gültigen Beziehungen

$$\Delta E = 19,2 (N + 1) / N^2 \quad [\text{lineares System}] \quad (2)$$

$$\Delta E = 38 / N \quad [\text{zyklisches System}] \quad (3)$$

innerhalb des von den Kurven der Gleichungen (2) und (3) eingegrenzten Gebiets ein<sup>1, 10-12</sup>. Hiermit stimmt überein, daß beispielsweise bei Polymethinfarbstoffen in der

<sup>1</sup> H. MEIER, W. ALBRECHT und U. TSCHIRWITZ, *Angew. Chem.* 84 (1972) 1077; *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* 11 (1972) 1061.

<sup>2</sup> H. MEIER, *Die Photochemie der organischen Farbstoffe*, Verlag Springer, Berlin 1963.

<sup>3</sup> F. GUTMANN und L. E. LYONS, *Organic Semiconductors*, Wiley, New York 1967.

<sup>4</sup> E. REXER, *Organische Halbleiter*, Akademie-Verlag, Berlin 1966.

<sup>5</sup> Y. OKAMOTO und W. BRENNER, *Organic Semiconductors*, Reinhold, New York 1964.

<sup>6</sup> J. E. KATON, *Organic Semiconducting Polymers*, Dekker, New York 1968.

<sup>7</sup> L. I. BOGUSLAVSKII und A. V. VANNIKOV, *Organic Semiconductors and Biopolymers*, Plenum Press, New York/London 1970.

<sup>8</sup> H. MEIER, *Dark- and Photoconductivity of Organic Solids*, Verlag Chemie, Weinheim (in Vorherbeitung).

<sup>9</sup> H. KUHN, *Angew. Chem.* 71 (1959) 93.

<sup>10</sup> D. D. ELEY und G. D. PARFITT, *Trans. Faraday Soc.* 51 (1955) 1529.

<sup>11</sup> H. MEIER, *Z. physik. Chem.* 208 (1958) 325.

<sup>12</sup> M. HEIDER, P. LOCHON und J. NÉEL, *C. R. Acad. Sci. Paris* 267 C (1968) 797.

Reihe Tri-, Penta-, Heptamethincyanin ( $N = 8, 10, 12$ ) die gemessenen Aktivierungsenergien  $\Delta E$  von 1,8 eV auf 1,4 bis 1,87 eV bzw. 0,7 bis 0,98 eV (unter gleichzeitiger Zunahme der Leitfähigkeit von  $2 \cdot 10^{-13}$  auf  $10^{-7}$   $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) abnehmen<sup>12</sup>.

Die genannte Beziehung gilt nicht nur für Farbstoffe<sup>1, 11</sup> oder aromatische Kohlenwasserstoffe<sup>10, 13</sup>, sondern auch für polymere Verbindungen. So ergibt ein aus fünf Einheiten bestehendes Cu-Phthalocyaninpolymer (80- $\pi$ -Elektronen-System) im Gegensatz zum Monomeren ( $\Delta E = 1,7$  eV;  $\sigma_D = 10^{-14}$   $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ; 18  $\pi$ -Elektronen<sup>14</sup>) eine Aktivierungsenergie von 0,12 bis 0,26 eV bei einer Leitfähigkeit von 0,3  $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ <sup>15</sup>; weitere Beispiele in<sup>5, 8, 16, 17</sup>.

2. Die thermische Aktivierungsenergie ist bei gleicher Anzahl delokaliserbarer  $\pi$ -Elektronen von deren Delokalisationsgrad abhängig: Bei einer begrenzten Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen (sogenannte Rubikonjugation), die auf molekulare Störungen, wie den Einbau von Heteroatomen, oder asymmetrische Endgruppen sowie auf den quantenmechanischen Polyeneffekt zurückgehen kann, nähert sich die Aktivierungsenergie und damit die Leitfähigkeit mit zunehmender  $\pi$ -Elektronen-Zahl einem endlichen Grenzwert. Bei einer ausgeprägten Delokalisation (sogenannte Ekakonjugation) kann  $\Delta E$  jedoch fast auf Null abnehmen und so zu einer großen Leitfähigkeit führen<sup>18-20</sup>.

Durch diesen strukturellen Einfluß lassen sich polymere organische Halbleiter in zwei Klassen einteilen: Einmal in ekakonjugierte Polymere, die durch eine Leitfähigkeit  $\sigma_D > 10^{-7}$   $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$  und eine hohe Ladungsträgerkonzentration ( $> 10^{18}$  pro  $\text{cm}^3$ ) gekennzeichnet sind; zu diesen zählen u. a. Polyacene, Polyphenylene, Polyacenchinon-Radikale, Polyphthalocyanine und Pyropolymere wie Polyacrylnitril mit Leitfähigkeiten bis  $10^{+3}$   $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ <sup>21</sup>. Zum anderen in rubikonjugierte Polymere, die eine Leitfähigkeit  $\sigma_D < 10^{-7}$   $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$  und eine Ladungsträgerkonzentration  $< 10^{18}$  pro  $\text{cm}^3$  aufweisen und zu denen neben Polyenen, Polybenzimidazolen oder biologischen Systemen (Proteinen, Nucleinsäuren usw.) auch Polymere mit gesättigten Makromolekülen (Polyäthylen, Polyvinylcarbazol u. a.) zählen.

3. Die aus Verbindungen mit niedriger Ionisierungsenergie (Elektronendonatoren) und Verbindungen mit hoher Elektronenaffinität (Elektronenakzeptoren) aufgebauten Molekülverbindungen (EDA-Komplexe) zeigen eine Leitfähigkeit, die den Bereich von  $10^{-15}$  bis  $10^{+4}$   $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$  umfaßt und sogar das Gebiet der metallähnlichen Leitung erreicht<sup>22-25a</sup>. Die Größenordnung der Leitfähigkeit, die Aktivierungsenergie und der Leitungstyp werden dabei von der Art der (monomeren oder polymeren) Donatoren und Akzeptoren, von deren Mischungsverhältnis und von eingelagerten neutralen Akzeptormolekülen festgelegt; vgl. z. B.<sup>8, 17, 26-28</sup>. Bei schwachen Molekülkomplexen, deren Donatoren eine Ionisierungsenergie  $I_g > 7,5$  eV und deren Akzeptoren eine Elektronenaffinität  $A_g \approx 0,7$  bis 2 eV aufweisen, besteht

außerdem zwischen der Aktivierungsenergie der Dunkel-leitfähigkeit und der Energie der Charge-Transfer-Bande

$$h\nu_{\text{CT}} = I_g - A_g + \bar{C} \quad [\text{eV}] \quad (4)$$

( $\bar{C} \approx -4$  eV) der Zusammenhang

$$\Delta E = h\nu_{\text{CT}} - \delta. \quad (5)$$

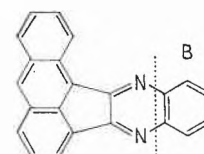
Die  $\delta$ -Werte der aus Donatoren ähnlichen Typs und gleichen Akzeptoren aufgebauten EDA-Komplexe sind jeweils konstant; z. B. gilt  $\delta = 0,5$  eV bei Molekülkomplexen aus 1,3,5-Trinitrobenzol und aromatischen Kohlenwasserstoffen<sup>29</sup>.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Struktur der Monomeren oder der Makromoleküle wesentliche Parameter der Leitfähigkeit organischer Verbindungen bestimmt. Für die Dunkel-leitfähigkeit vieler organischer Festkörper sind somit nicht undefinierbare Verunreinigungen oder Elektrodeneffekte, sondern thermisch angeregte, mehr oder weniger stark delokalisierte  $\pi$ -Elektronen verantwortlich.

## 2. Photoleitfähigkeit

Auch die Photoleitfähigkeit hängt von der chemischen Struktur ab:

- (1) Bei den Triphenylmethanfarbstoffen liegt eine Proportionalität zwischen dem Methylierungsgrad der Aminogruppen und der Photoleitfähigkeit vor. Auch wird die lichtelektrische Empfindlichkeit bei Ersatz einer Methylgruppe durch andere Substituenten verringert<sup>2</sup>.
- (2) An Cyaninen und Merocyaninen nimmt die Photoleitung mit der Zahl der Methingruppen, d. h. mit Verlängerung der konjugierten Kette, zu<sup>30, 31</sup>.
- (3) Beim Aceanthrachinoxalin  $\langle 1 \rangle$



$\langle 1 \rangle$

bewirkt eine Änderung der Substituenten (Teil B von  $\langle 1 \rangle$ ) eine Abstufung der Photoleitung in der in Abb. 1 angegebenen Reihenfolge<sup>32</sup>.

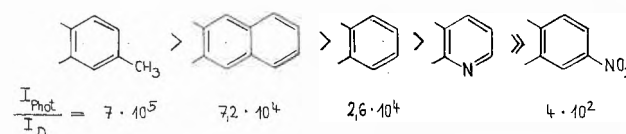


Abb. 1. Zur Abstufung der Photoleitfähigkeit durch Änderung von Teil B des Aceanthrachinoxalins  $\langle 1 \rangle$

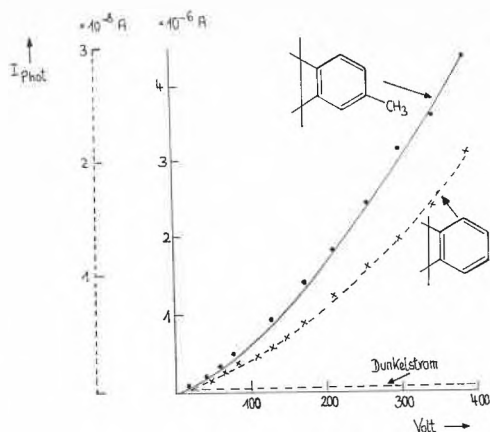


Abb. 2. Zur Abhängigkeit der Photoleitfähigkeit von der Struktur. Beispiel: Aceanthrachinoxalin <1>. Auftragung  $I_{\text{Phot}}$  gegen Spannung

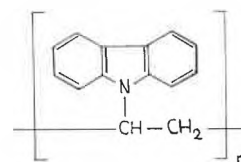
Abb. 2 zeigt diesen Struktureinfluß noch anhand eines Meßbeispiels\*.

Allgemein gilt, daß eine Vergrößerung der Zahl der aromatischen Ringe oder eine Methylsubstitution die lichtelektrische Empfindlichkeit erhöht, während Elektronenakzeptorsubstituenten empfindlichkeitsmindernd wirken. Auch bei der Photoleitfähigkeit besteht somit eine Abhängigkeit von der Zahl und dem Grad der Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen.

- (4) Analog zu anorganischen Halbleitern unterscheidet man auch bei organischen Systemen Photoleiter des  $p$ - und  $n$ -Leitungs-Typs, bei denen die Defektelektronenwanderung im Grundband bzw. die Elektronenwanderung im Leitungsband überwiegt. Der jeweilige Leitungstyp wird dabei von der Struktur der organischen Moleküle mitbestimmt: zu den  $p$ -Leitern zählen beispielsweise die Fluoresceinfarbstoffe (Eosin, Fluorescein, Rose bengale u. a.), Merocyanine oder Phthalocyanine, während zu den  $n$ -Leitern u. a. die Triphenylmethanfarbstoffe (Malachitgrün, Kristallviolett usw.) oder Rhodamine gehören<sup>2, 31, 42</sup>. Diese Einstufung erlaubt bei manchen Verbindungen bereits Vorhersagen über das lichtelektrische Verhalten, z. B. über die Änderung der lichtelektrischen Leitfähigkeit bei Zugabe von Sauerstoff oder über die Möglichkeit einer spezifischen Dotierung.

### 3. Dotierungseffekte

Durch Zugabe spezieller Dotierungsmittel kann – wie HOEGL<sup>33</sup> erstmals am Poly-N-vinylcarbazol <2> beobachtete – die Dunkel- und Photoleitfähigkeit organischer Verbindungen um mehrere Zehnerpotenzen erhöht werden. Verbindungen vom  $p$ -Leitungs-Typ (Merocyanine, Phthalocyanine, Poly-N-vinylcarbazol u. a.) werden dabei durch Elektronenakzeptoren (Jod,  $o$ -Chloranil, Tetracyanäthylen, Tetracyanchinodimethan



< 2 >

u. a.) dotierbar<sup>34-38</sup>. Wie Abb. 3 veranschaulicht, nimmt bei diesen Verbindungen die Dunkelleitfähigkeit sehr

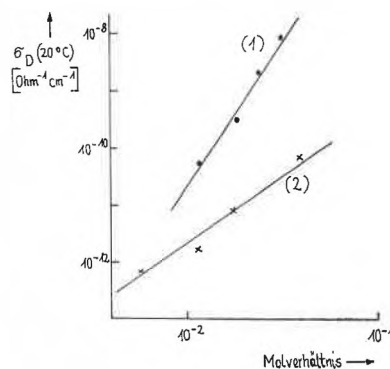


Abb. 3. Dunkelleitfähigkeit =  $f$  (Dotierung)  
(1)  $o$ -Chloranil/Phthalocyanin  
(2)  $o$ -Chloranil/Poly-N-vinylcarbazol <2>

- 13 M. WILK, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. phys. Chem.* 64 (1960) 930.
- 14 H. MEIER, *Angew. Chem.* 77 (1965) 633; *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* 4 (1965) 619.
- 15 A. EPSTEIN und B. S. WILDI, in H. KALLMANN und M. SILVER, *Electrical Conductivity in Organic Solids*, Interscience, New York 1961, S. 337 ff.
- 16 D. WÖHRLE, in *Advances in Polymer Science* 10 (1972) 35 ff.
- 17 A. REMBAUM, *J. Polymer Sci.* 1970, C, No. 29, S. 157.
- 18 H. A. POHL und R. P. CHARTOFF, *J. Polymer Sci.* 1964, A, 2, 2787.
- 19 H. A. POHL, *J. Polymer Sci.* 1967, C, 17, 23.
- 20 H. NAARMANN, *Naturwiss.* 56 (1969) 308.
- 21 A. REMBAUM, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* 11 (1969) 318.
- 22 A. REMBAUM, A. M. HERMANN, F. E. STEWART und F. GUTMANN, *J. physik. Chem.* 73 (1969) 513.
- 23 L. R. MELBY, *Canad. J. Chem.* 43 (1965) 1448.
- 24 O. H. LE BLANC, in *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*, Vol. III (D. FOX, M. M. LABES und A. WEISSBERGER, eds.), Interscience, New York 1967, S. 167.
- 25 J. HONZL, K. ULBERT, V. HÁDEK, M. TLUSTÁKOVA und M. METALOVÁ, *J. Polymer Sci.* 1969, C, No. 16, S. 4465.
- 25a J. FERBARIS, *J. Amer. Chem. Soc.* 95 (1973) 948.
- 26 W. KLÖPFER und H. RABENHORST, *J. Chem. Physics* 49 (1968) 156.
- 27 J. M. BRUCE und J. R. HERSON, *Polymer (London)* 8 (1967) 619.
- 28 A. REMBAUM, S. P. S. YEN, R. LANDEL und M. SHEN, *J. Macromol. Sci. Chem. A* (1970) 4 (3) 715.
- 29 H. KURODA, K. YOSHIHARA und H. AKAMATU, *Bull. Chem. Soc. Japan* 35 (1962) 1604.
- 30 W. ALBRECHT, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1964.
- 31 H. MEIER, *Spectral Sensitization*, Focal Press, London 1968.
- 32 A. GOLUBOVIC, *J. Physic. Chem.* 73 (1969) 1352.
- 33 H. HOEGL, *J. Physic. Chem.* 69 (1965) 755.
- 34 H. MEIER und W. ALBRECHT, *Z. physik. Chem. (N. F.)* 39 (1963) 249.
- 35 H. MEIER, W. ALBRECHT und U. TSCHIRWITZ, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 73 (1969) 795.
- 36 U. TSCHIRWITZ, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1970.
- 37 D. R. KEARNS, G. TOLLIN und M. CALVIN, *J. Chem. Physics* 32 (1960) 1020.
- 38 H. HOEGL, G. BARCHETTO und D. TAR, *Photochem. Photobiol.* 16 (1972) 335.

\* Für die Synthese der Verbindungen danke ich meinem Mitarbeiter, Herrn Dr. E. ZIMMERHACKL.

empfindlich mit der Konzentration  $C$  des Dotierungsmittels zu; es gilt Gl. (6):

$$\sigma_D = a C^\beta \quad (6)$$

( $a$  = Konstante;  $\beta = 5,3$  bzw.  $2,4$  bei Dotierung von Phthalocyanin bzw. Poly-N-vinylcarbazol mit *o*-Chloranil<sup>35</sup>).

Ein Gl. (6) entsprechender Zusammenhang wird auch für die Photoleitfähigkeit gefunden<sup>35, 38</sup>, die durch Dotierung bis um den Faktor  $10^4$  erhöht werden kann. Mittels Dotierung lassen sich dabei analog zum CdS<sup>39</sup> Werte der durch Gl. (7) definierten Quantenausbeute  $G$  der Photoleitfähigkeit

$$G = \frac{\text{Anzahl der nachweisbaren Ladungsträger}}{\text{Anzahl der absorbierten Lichtquanten}} \quad (7)$$

bis über 1 erhalten<sup>14, 34</sup>.

### III. Gesamtheorie der Dunkel- und Photoleitfähigkeit

Die Diskussion einer Gesamtheorie der Dunkel- und Photoleitfähigkeit organischer Verbindungen muß sich mit folgenden Teilprozessen befassen:

1. mit der Erzeugung der Ladungsträger,
2. mit dem Transport dieser Träger durch den organischen Festkörper,
3. mit der Rekombination.

Erst das Zusammenwirken dieser Teilprozesse führt zur beobachteten stationären Photoleitfähigkeit, erklärt die Kinetik, die Abhängigkeit von Bestrahlungsstärke, Wellenlänge oder Temperatur – vgl. hierzu<sup>2, 3, 8, 14, 40, 41</sup> – und die Beobachtung, daß z.B. ein Isolator bei Belichtung einen *p*- oder *n*-Leitungscharakter annimmt<sup>2, 42</sup>.

#### 1. Erzeugung der Ladungsträger

Durch die enge Beziehung zwischen Dunkel- und Photoleitfähigkeit zahlreicher organischer Systeme wird eine gemeinsame Betrachtung des thermischen und optischen Anregungsprozesses nahegelegt. Verschiedene, bei manchen Verbindungen gleichzeitig stattfindende Prozesse können dabei zur Bildung elektronischer Ladungsträger führen.

**A. Eigenanregung.** Dieser den anorganischen Eigenhalbleitern entsprechende Prozeß, der eine Erzeugung von Elektronen und Defektelektronen durch thermische oder optische Anregung annimmt, dürfte bei zahlreichen Verbindungen gegeben sein. Der beobachtete Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und  $\pi$ -Elektronen-Anzahl sowie die bei zahlreichen Verbindungen beobachtete Übereinstimmung zwischen Absorptions- und Photoleitungsspektrum bestätigt dies. Auch stimmt bei einem etwa unter 2 eV liegenden Abstand zwischen Grund- und Anregungsniveau die aus der Dunkelleitfähigkeit gemessene thermische Aktivierungsenergie

$\Delta E_{\text{therm}} [= \Delta E \text{ aus Gl. (1)}]$  mit der aus der langwelligen Grenze der Photoleitung – zur Bestimmung s.<sup>43</sup> – abgeleiteten optischen Aktivierungsenergie  $\Delta E_{\text{opt}}$  weitgehend überein (vgl. Tabelle 1). Da bei größeren Abständen zwischen Grund- und Anregungsniveau keine direkte thermische, sondern nur noch eine optische Anregung der Ladungsträger möglich ist, werden Unterschiede zwischen  $\Delta E_{\text{therm}}$  und  $\Delta E_{\text{opt}}$  verständlich; z. B. gilt für Pyranthren<sup>44</sup>  $\Delta E_{\text{therm}} = 1,1 \text{ eV}$  und  $\Delta E_{\text{opt}} = 2,24 \text{ eV}$  oder für Poly-N-vinylcarbazol<sup>35</sup> entsprechend  $\Delta E_{\text{therm}} = 0,68 \text{ eV}$  und  $\Delta E_{\text{opt}} = 3,5 \text{ eV}$ . Die bei EDA-Komplexen beobachteten Unterschiede lassen sich u. a. damit erklären, daß bei einer Rückführung der Photoleitung auf die Anregung der Charge-Transfer-Bande [Gl. (4)] das Frank-Condon-Prinzip gilt, das bei thermischer Anregung jedoch nicht erfüllt sein muß<sup>45</sup>.

Tabelle 1.  $\Delta E_{\text{therm}}$  und  $\Delta E_{\text{opt}}$ -Werte organischer Photoleiter (aus<sup>8</sup>)

Verbindung	$\Delta E_{\text{therm}}$ [eV]	$\Delta E_{\text{opt}}$ [eV]
Phenosafranin	2,08	2,07
Pinacyanol	1,8	1,7
Cu-Phthalocyanin	1,7	1,63
Indigo	1,75	1,79
Perylen	1,05	1,1
Violanthren	0,87	0,89

**B. Störstellenanregung.** Bei Verbindungen mit einem relativ großen Abstand der elektronischen Anregungsniveaus kann die Dunkelleitung auf eine thermische Anregung von Störzentren zurückgehen, die u. a. von Verunreinigungen, adsorbierten Gasen oder bei ionischen Systemen von fehlgeordneten Gegenionen gebildet sein können. Die durch Zugabe eines Dotierungsmittels erreichbare Verkleinerung der thermischen Aktivierungsenergie, die aus Tabelle 2 für den Fall der Dotierung des *p*-leitenden Phthalocyanins zu ersehen ist<sup>35</sup>, sowie die beim *n*-leitenden Kristallviolett mit dem Ersatz des  $\text{Cl}^-$  durch  $\text{SO}_4^{4-}$  bzw.  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  verbundene Leitfähigkeitserhöhung von  $10^{-11}$  auf  $10^{-7} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ <sup>46</sup> zeigen dies. Beim Vorhandensein gefüllter Störzentren führt deren optische Anregung unter Umständen auch zu einer außerhalb der Eigenabsorption liegenden Photoleitungsbande: Beispielsweise ist diese Störstellenanregung für eine bei 0,9 eV liegende langwellige Photoleitungsbande

Tabelle 2.  $\Delta E$ -Werte von mit *o*-Chloranil (CA) dotiertem Phthalocyanin (Ph)

Molverhältnis	$\Delta E$ [eV]
Phthalocyanin (undotiert)	1,82
$n_{\text{CA}}/n_{\text{Ph}} = 1,2 \cdot 10^{-2}$	1,87
$n_{\text{CA}}/n_{\text{Ph}} = 1,8 \cdot 10^{-2}$	0,81
$n_{\text{CA}}/n_{\text{Ph}} = 2,4 \cdot 10^{-2}$	0,78
$n_{\text{CA}}/n_{\text{Ph}} = 3,1 \cdot 10^{-2}$	0,71

des Tetracens<sup>47</sup> sowie für langwellige Banden von mit Elektronenakzeptoren dotierten Photopolymeren<sup>35, 36</sup> verantwortlich.

**C. Injektion von Ladungsträgern aus Elektroden.** Bei vernachlässigbarer thermischer Eigen- oder Störstellenanregung können auch aus Elektroden injizierte Defektelektronen oder Elektronen den wesentlichen Anteil am Dunkelstrom übernehmen. Die Aktivierungsenergie wird dabei von der thermischen Austrittsarbeit  $\Phi$  der Elektroden und von der Ionisierungsenergie  $I_c$  bzw. Elektronenaffinität  $A_c$  des Festkörpers bestimmt:

$$\text{Defektelektroneninjektion } \Delta E_{\ominus} = I_c - \Phi, \quad (8)$$

$$\text{Elektroneninjektion } \Delta E_{\ominus} = \Phi - A_c. \quad (9)$$

Aus Gleichungen (8) und (9) ist zu ersehen, daß Zusammenhänge zwischen  $\Delta E$ , dem Elektrodenmaterial und der Konstitution des organischen Systems auch im Fall der Ladungsträgerinjektion aus den Elektroden nicht auszuschließen sind. Da meist  $\Delta E_{\ominus} < \Delta E_{\oplus}$ , überwiegt hierbei im allgemeinen die Defektelektroneninjektion. Die Tatsache, daß aus flüssigen und festen Elektroden Elektronen und Defektelektronen – zusätzlich zu den durch Eigen- oder Störstellenanregung gebildeten – in den organischen Festkörper injiziert werden, wird u. a. an der Bildung raumladungsbegrenzter Ströme erkannt. Sobald nämlich die Konzentration der injizierten Ladungsträger ( $n_i$ ) die Konzentration der durch Eigenanregung gebildeten Träger ( $n_E$ ) überschreitet, wird der Ohmsche Zusammenhang von einem überproportionalen Zusammenhang zwischen Strom und Spannung abgelöst:

$$I = U^m \quad m > 1, \quad (10)$$

wenn  $n_i > n_E$ .

Abb. 4 zeigt ein Beispiel: Während im Phthalocyanin durch wirksame Dotierungsmittel ein dem Ohmschen Gesetz folgender Zusammenhang zwischen Strom und Spannung aufrechterhalten wird ( $n_E > n_i$ ), entstehen bei schwacher Dotierung infolge einer sehr geringen Konzentration der durch Eigenanregung gebildeten Ladungsträger (d. h.  $n_i > n_E$ ) raumladungsbegrenzte Ströme entsprechend Gl. (10). Der Nachweis raumladungsbegrenzter Ströme ist wichtig, da durch diese Ströme u. a. Aussagen über die energetische Verteilung von Haftstellen im Festkörper möglich werden; vgl. z. B.<sup>3, 8, 47–52</sup>. Nicht unerwähnt sei, daß auch eine Photoemission von Elektronen oder Defektelektronen aus beleuchteten Elektroden, vor allem bei hochohmigen Polymeren (Polystyrol, Polyäthylen u. a.), zu einer Photoleitfähigkeit außerhalb des Eigenabsorptionsgebietes führen kann. Das Vorliegen dieser Anregungsart ist aus der spektralen Lage des Photoleitungsspektrums zu erkennen<sup>53</sup>. Photoemissionsmessungen sind von theoretischer Bedeutung, da sie zu Aussagen über die Bänderstruktur der organischen Festkörper führen können<sup>54–56</sup>.

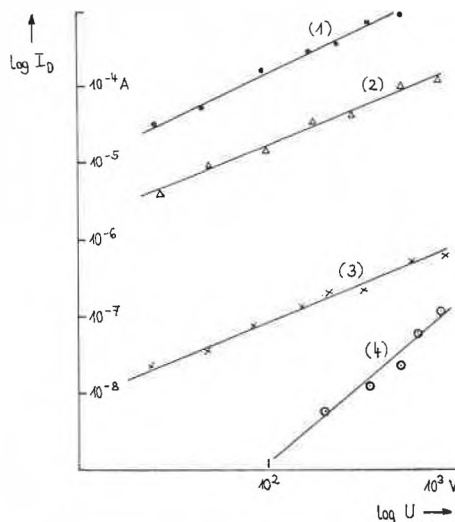
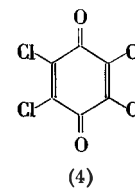
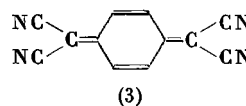
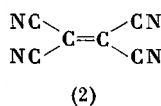


Abb. 4. Einfluß der Dotierung auf die Strom-Spannungs-Abhängigkeit von Phthalocyanin. Auftragung  $\log I_D$  gegen  $\log U$  (Sandwichzelle: 0,7 mm Schichtdicke; Molverhältnisse  $n_A/n_{Ph}$  jeweils  $10^{-2}$ ) (1) Jod; (2) Tetracyanäthylen; (3) Tetracyanachinodimethan; (4) *p*-Chloranil.

Strukturformeln:



**D. Excitonenmechanismus.** Neben den genannten Anregungsarten ist speziell bei Bildung der Photoleitfähigkeit in verschiedenen Systemen auch die Beteiligung von Molekülexcitonen zu berücksichtigen. Wesentliches Merkmal der Excitonenhypothese ist die primäre Bil-

- <sup>39</sup> H. MEIER und W. ALBRECHT, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 68 (1964) 64.  
<sup>40</sup> H. MEIER und W. ALBRECHT, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 73 (1969) 86.  
<sup>41</sup> H. MEIER, *Z. physik. Chem.* 208 (1958) 340.  
<sup>42</sup> H. MEIER, *Z. wiss. Photogr., Photophys., Photochem.* 53 (1958) 1.  
<sup>43</sup> T. S. MOSS, *Photoconductivity in Elements*, Academic Press, New York 1952.  
<sup>44</sup> M. SANO und H. AKAMATU, *Bull. Chem. Soc. Japan* 35 (1962) 587.  
<sup>45</sup> F. J. BULLOCK, in *Comprehensive Biochemistry*, Vol. 22; *Bioenergetics* (M. FLORKIN und E. H. STOTZ, eds.), Elsevier, Amsterdam 1967, S. 81 ff.  
<sup>46</sup> R. C. NELSON, *J. Chem. Physics* 22 (1954) 890.  
<sup>47</sup> A. MANY, I. LEVINSON und I. TENCHER, *Physic. Rev. Letters* 20 (1968) 1161, 21 (1968) 57.  
<sup>48</sup> J. ADOLPH, *Helv. Physica Acta* 38 (1965) 409.  
<sup>49</sup> W. HELFRICH, in *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*, Vol. III (D. FOX, M. M. LABES und A. WEISSBERGER, eds.), Interscience, New York 1967, S. 1–56.  
<sup>50</sup> H. BÄSSLER, G. BECKER und N. RIEHL, *Physic. Stat. Sol.* 15 (1966) 347.  
<sup>51</sup> A. SZYMÁNSKI, *Bull. Acad. Polon. Sci.* 16 (1968) 669; *Acta Physic. Polon.* 32 (1967) 747.  
<sup>52</sup> C. HAMANN, *Wiss. Z. Techn. Hochsch. Karl-Marx-Stadt* 10 (1969) 265.  
<sup>53</sup> A. E. BINKS, A. G. CAMPBELL und A. SHARPLES, *J. Polymer Sci.* 1970, A-2, 8, 529.  
<sup>54</sup> J. DRESNER, *Mol. Cryst. & Liquid Cryst.* 11 (1970) 305.  
<sup>55</sup> A. I. LAKATOS und J. MORT, *Physic. Rev. Letters* 21 (1968) 1444.  
<sup>56</sup> H. BÄSSLER, N. RIEHL und G. VAUBEL, *Mol. Cryst. & Liquid Cryst.* 9 (1969) 249.

dung eines undissoziierten Elektronen-Defektelektronen-Paars (Wannier-Excitons<sup>57</sup>), das durch den Festkörper wandert und über verschiedene Prozesse sekundär Elektronen und/oder Defektelektronen bildet<sup>2</sup>. Über den Transport der sekundär entstandenen Ladungsträger sagt die Excitonentheorie jedoch nichts aus. Zu den Prozessen, die zur Bildung von Ladungsträgern aus Excitonen führen, zählen u. a.:

- Ionisation von Excitonen an Störzentren, die vor allem in Oberflächenschichten liegen<sup>58, 59</sup>.
- Ionisation durch Phononen, d.h. durch Aufnahme thermischer Energie<sup>60</sup>.
- Annihilation von Singulett-Excitonen, die nur bei sehr hohen Lichtintensitäten (Laserlicht) zu erwarten ist<sup>61, 62</sup>.
- Excitonen-Ionisation durch Photonen, die ebenfalls hohe Lichtintensitäten voraussetzt<sup>63</sup>.

Da die Bildung von Ladungsträgern aus Excitonen im allgemeinen mit einer Quantenausbeute kleiner 1 erfolgt, muß bei einer z.B. an Farbstoffen gemessenen Quantenausbeute der Photoleitfähigkeit in der Größenordnung von  $10^{-12}$ – $10^{-11}$  eine direkte Bildung von Ladungsträgern angenommen werden. Nicht übersehen darf auch werden, daß bei Annahme von Excitonen die Frage der Dunkelleitfähigkeit organischer Verbindungen offen bleibt. Andererseits kann die Konzentration der aus Excitonen bei einer Laserbestrahlung entstehenden Ladungsträger so groß werden, daß sich wichtige Kenngrößen – wie Geschwindigkeitskonstante der Singulett-Excitonen-Annihilation am Anthracen ( $k_c = 10^{-12}$ – $10^{-11}$  cm<sup>3</sup> sec<sup>-1</sup>)<sup>66</sup> – ableiten sowie 2- und 3-Photonen-Prozesse nachweisen lassen<sup>62, 67, 68</sup>.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß durch eine Reihe von Prozessen elektronische Ladungsträger im organischen Festkörper entstehen können. Abb. 5 orientiert noch in einem Schema über diese verschiedenen Möglichkeiten.

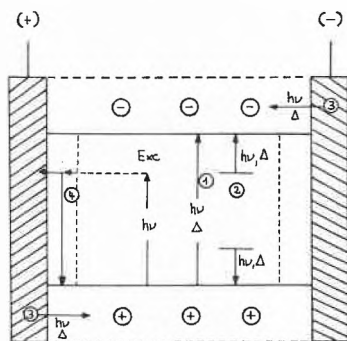


Abb. 5. Schema der Ladungsträgerbildung

- ① Eigenanregung
- ② Störstellenanregung
- ③ Ladungsträgerinjektion an den Elektroden
- ④ Excitonenionisation (Exc = Excitonen) in der Oberfläche

Anmerkung:  $h\nu$  = optische Anregung  
 $\Delta$  = thermische Anregung

## 2. Transport der Ladungsträger

Für die Dunkel- und Photoleitfähigkeit der organischen Verbindungen ist entscheidend, daß die primär oder sekundär gebildeten elektronischen Ladungsträger durch den organischen Festkörper wandern müssen. Mehrere Mechanismen werden zur Erklärung dieses Transports angenommen.

**A. Tunneffekt-Mechanismus.** Nach diesem von ELEY und Mitarbeitern<sup>69, 70</sup> erstmals diskutierten Mechanismus soll ein – z. B. in den Singulettzustand – angeregtes Elektron durch einen Tunneffekt über die zwischen den Molekülen liegende Potentialschwelle zu einem unbesetzten Term des Nachbarmoleküls gelangen. Da für die Wahrscheinlichkeit dieses Übergangs gilt<sup>31</sup>

$$W_T = D \cdot Z \approx 10^{11} \text{ bis } 10^{14} \text{ sec}^{-1} \quad (11)$$

( $D$  = Durchlässigkeitskoeffizient,  $Z$  = Zahl der Stöße gegen die Potentialschwelle) und für die Wahrscheinlichkeit der Rückkehr eines angeregten Singulettzustands in den Grundzustand anzusetzen ist<sup>71</sup>

$$k_R = \frac{1}{\tau_0} \approx 10^8 \text{ sec}^{-1}, \quad (12)$$

folgt

$$\frac{W_T}{k_R} \approx 10^3 - 10^6. \quad (13)$$

Das heißt, die Wahrscheinlichkeit des Übergangs eines Elektrons zum Nachbarmolekül durch Tunneffekt ist um den Faktor  $10^3$  bis  $10^6$  größer als die Wahrscheinlichkeit der Rückkehr in den Grundzustand. Trotz intermolekularer Potentialbarrieren kann hiernach ein angeregtes Elektron über viele Moleküle hinweg tunneln, so daß der Tunnelmechanismus (vgl. Abb. 6) im Prin-

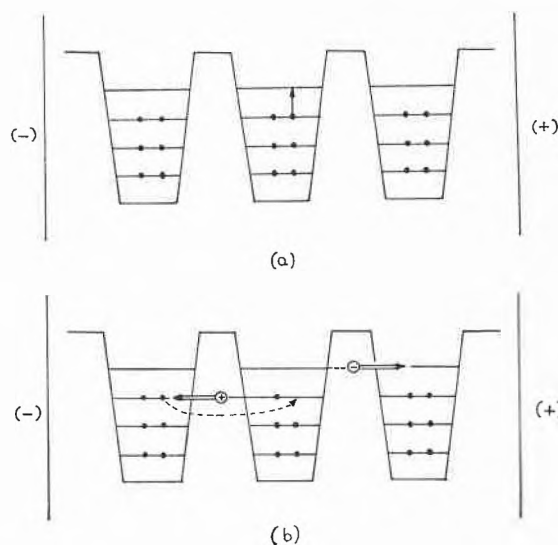


Abb. 6. Schema des Potentialbarrieren-Tunnelmodells

- (a) Anregungsschritt
- (b) Transport im angeregten Festkörper

Anmerkung:  $\ominus$ ,  $\oplus$  = Elektronen- bzw. Defektelektronentransport

zip zur Beschreibung des Ladungsträgertransports geeignet erscheint. Dies vor allem auch, da u. a. der zwischen der Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit und Molekülkonstitution bestehende Zusammenhang, das Kompensationsgesetz<sup>8</sup> sowie die Anisotropie der Leitfähigkeit erklärt wird. – Die zwischen Elektronen- und Defektelektronenbeweglichkeit bestehenden Unterschiede lassen sich aber nicht deuten; außerdem stellt die im Experiment sichergestellte Abnahme der Beweglichkeit mit zunehmender Temperatur<sup>72, 73</sup> einen Widerspruch zum Tunnelmechanismus dar. – Trotzdem sind die Aussagen des Tunnelmechanismus wichtig. Man erkennt nämlich, daß wesentliche Voraussetzungen für einen Ladungsträgertransport im Sinne der Bänderhypothese trotz intermolekularer Potentialbarrieren erfüllt sind: Ein Elektron kann sich über mehrere Moleküle hinweg bewegen.

**B. Der Hopping-Mechanismus.** Wesentlich für diesen Mechanismus, der bei Potentialbarrieren mit einer Breite über  $10 \text{ \AA}$  diskutiert wird, ist, daß die Elektronen nicht durch einen Tunneleffekt, sondern durch einen Sprungmechanismus zum Nachbarmolekül gelangen (vgl. Abb. 7). Unter Umständen kann dieser Mechanismus –

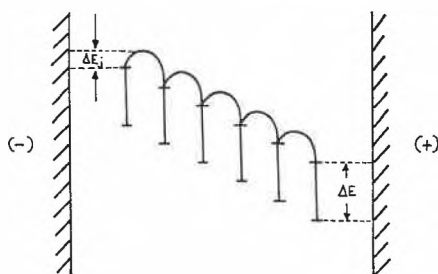


Abb. 7. Schema des Hopping-Mechanismus

$\Delta E_j$  = Barrierenhöhe

$\Delta E$  = intramolekulare Anregungsenergie

vor allem in polymeren Verbindungen – trotz völliger Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen und einer gegen Null gehenden intramolekularen Anregungsenergie  $\Delta E$  zu einer endlichen Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit führen<sup>7</sup>. Bei einer Potentialhöhe von  $\Delta E_j$  ist nämlich für die Beweglichkeit  $\mu$  der Ladungsträger anzusetzen

$$\mu = \mu_0 \exp(-\Delta E_j/kT), \quad (14)$$

so daß die Abhängigkeit der Leitfähigkeit  $\sigma$

$$\sigma = e n \mu \quad (15)$$

( $e$  = Elementarladung;  $n$  = Ladungsträgerkonzentration) von der Temperatur und  $\Delta E_j$  verständlich wird. Aus Gl. (14) läßt sich aber auch ableiten, daß im Fall einer mit zunehmender Temperatur abnehmenden Beweglichkeit, die beispielsweise am Anthracen beobachtet wurde, der Hopping-Mechanismus nicht angenommen werden kann.

**C. Bändermodell.** Bei der von uns schon 1954 für den organischen Festkörper diskutierten Energiebänderhypothese<sup>74</sup> werden schmale, aus den diskreten Energieniveaus der Moleküle durch elektronische Wechselwirkung (Austauschentartung) entstandene Energiebänder angenommen, in denen sich Elektronen und Defektelektronen analog zum anorganischen Festkörper quasi-frei bewegen können. Infolge des relativ großen Molekül-abstands kann in organischen Festkörpern im Gegensatz zu anorganischen Systemen im allgemeinen nur mit einer geringen Austauschenergie und damit geringen Bandbreite gerechnet werden. Reicht nun aber die Überlappung der Molekülorbitale zur Bildung von Energiebändern aus? Hat man außerdem Hinweise für einen quasifreien Transport elektronischer Ladungsträger im Sinne der Bändertheorie?

#### a) Theoretische Aussagen für das Bändermodell

a) *Bandbreiten.* Quantenmechanische Berechnungen der zu den Wellenfunktionen  $\psi(\vec{k}, r)$  eines überschüssigen Elektrons oder Defektelektrons der organischen Festkörper gehörenden Energie-Eigenwerte  $E(\vec{k})$  ergeben in Abhängigkeit vom Wellenzahlvektor  $\vec{k}$  ( $= \frac{2\pi}{\lambda}$ ) des Elektrons in den verschiedenen Kristallachsen ( $r$  bedeutet einen die Lage des Elektrons im Kristall beschreibenden Vektor) ein Abbild der Bänderstruktur. Die Maxima und Minima der  $E(\vec{k})$ -Funktionen legen dabei jeweils die Bandbreiten  $W$  fest, wie es im Schema der Abb. 8 veranschaulicht ist. – Aus den von LE BLANC u. a.<sup>75–81</sup> für Anthracen, Naphthalin, Pentacen, Perylen,

<sup>57</sup> S. NIKITINE, *Helv. Physica Acta* 28 (1955) 308.

<sup>58</sup> L. E. LYONS, *J. Chem. Physics* 23 (1955) 220.

<sup>59</sup> M. YOSHIDA, S. SAKAI, H. MITSUDO und Y. OOSHIKA, *J. Physic. Soc. Japan* 25 (1968) 638.

<sup>60</sup> Y. S. PARK und D. W. LANGER, *Physic. Rev. Letters* 13 (1964) 99.

<sup>61</sup> M. POPE und J. BURGOS, *Mol. Cryst.* 3 (1967) 215.

<sup>62</sup> E. COURTENS, A. BERGMAN und J. JORTNER, *Physic. Rev.* 156 (1967) 948.

<sup>63</sup> C. DELACOTE und M. SCHOTT, *Mol. Cryst.* 3 (1968) 385.

<sup>64</sup> H. MEIER, *Photogr. Sci. Engng.* 6 (1962) 235.

<sup>65</sup> W. NODDACK, H. MEIER und A. HAUS, *Z. physik. Chem.* 212 (1959) 55.

<sup>66</sup> R. D. SHARMA, *J. Chem. Physics* 46 (1967) 3475.

<sup>67</sup> K. HASEGAWA und S. YOSHIMURA, *J. Physic. Soc. Japan* 21 (1966) 2626.

<sup>68</sup> R. G. KEPLER, *Physic. Rev. Letters* 18 (1967) 951.

<sup>69</sup> D. D. ELEY und J. D. PARFITT, *Trans. Faraday Soc.* 51 (1955) 1529.

<sup>70</sup> D. D. ELEY und D. SPIVEY, *Trans. Faraday Soc.* 56 (1960) 1432.

<sup>71</sup> H. MEIER, in *The Chemistry of Synthetic Dyes*, IV (K. VENKATARAMAN, ed.), Academic Press, New York 1971, S. 389–515.

<sup>72</sup> R. G. KEPLER, *Physic. Rev.* 119 (1960) 1226.

<sup>73</sup> H. MEIER und W. ALBRECHT, *Z. Naturforsch.* 24a (1969) 227.

<sup>74</sup> H. MEIER, Dissertation, Mainz 1954, S. 107 ff.

<sup>75</sup> O. H. LE BLANC, *J. Chem. Physics* 35 (1961) 1275, 36 (1962) 1082.

<sup>76</sup> G. D. THAXTON, R. C. JARNAGIN und M. SILVER, *J. Physic. Chem.* 66 (1962) 2461.

<sup>77</sup> K. KAMBE, *Progr. Theor. Physics* 40 (1967) 136.

<sup>78</sup> M. SUKIGARA und R. C. NELSON, *Mol. Physics* 17 (1969) 387.

<sup>79</sup> I. CHEN, *J. Chem. Physics* 51 (1969) 3241.

<sup>80</sup> P. DEVAUX und G. DELACOTE, *J. Chem. Physics* 52 (1970) 4922.

<sup>81</sup> H. CHOJNACKI und G. GOTEBIEWSKI, *Mol. Cryst. & Liquid Cryst.* 5 (1969) 317.

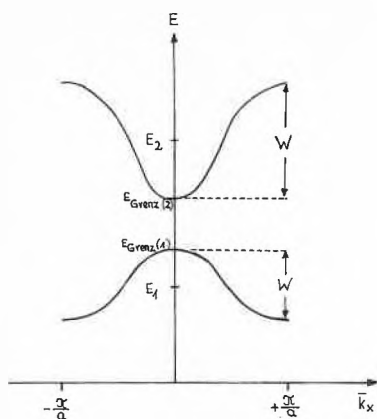


Abb. 8. Schema der Abhängigkeit der Energie-Eigenwerte  $E$  vom Wellenzahlvektor  $k$  ( $= \bar{k}_x$ ). Anmerkung:

- $E_{\text{Grenz}(1)}$  = Valenzbandkante ( $E_v$ )  
 $E_{\text{Grenz}(2)}$  = Leitungsbandkante ( $E_c$ )  
 $E_1$  ( $E_2$ ) = Energie-Eigenwerte der zum Energieband aufgespaltenen Eigenfunktionen  
 $W$  = die von der Austauschenergie abhängige Bandbreite  
 $E_c - E_v$  = verbotene Zone

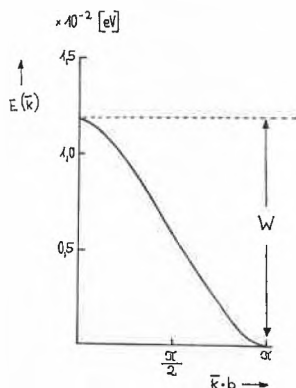


Abb. 9. Ausschnitt aus der Struktur des elektronischen Leitungsbandes des metallfreien Phthalocyanins; s. <sup>78</sup>

Imidazol oder Phthalocyanin durchgeführten Berechnungen der Bänderstruktur, von der Abb. 9 einen Ausschnitt für Phthalocyanin <sup>78</sup> zeigt, folgen Bandbreiten  $W$  in der Größenordnung von  $kT$  bzw.  $10^{-2}$  eV. – Wesentlich ist, daß diese Bandbreiten für Bänder des sogenannten Schmalbandtyps

$$W \leq kT \quad (16)$$

charakteristisch sind, die durchaus den Transport von Elektronen und Defektelektronen durch einen Festkörper erklären können. Die Bänder der Pyropolymere und die aus höheren Anregungszuständen hervorgegangenen Bänder weisen darüber hinaus auch dem Breitbandtyp entsprechende Breiten

$$W > kT \quad (17)$$

auf<sup>8</sup>.

$\beta$ ) *Beweglichkeitsberechnungen.* Die aus der Konstitution der Moleküle und deren Anordnung im Kristall abgeleiteten  $E(\bar{k})$ -Funktionen erlauben mit Näherungs-

ansätzen eine Berechnung der Beweglichkeiten von Elektronen und Defektelektronen<sup>3</sup>. Es werden so Beweglichkeiten der elektronischen Ladungsträger in der Größenordnung von  $\mu = 0,1$  bis  $10 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$  (z. B. für Phthalocyanin in  $b$ -Richtung  $\mu_b = 5,4 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ <sup>77</sup>) und in den verschiedenen Kristallrichtungen Beweglichkeitsanisotropien<sup>75, 82, 83</sup> abgeleitet. Diese Werte sind vor allem deshalb wichtig, weil der für die Anwendbarkeit des Bändermodells entscheidende Grenzwert von

$$\mu \geq 0,1 \text{ bis } 1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec} \quad (18)$$

überschritten wird.

$\gamma$ ) *Freie Weglängen.* Die aus den quantenmechanischen Berechnungen erhaltenen freien Weglängen  $l$  der elektronischen Ladungsträger erreichen z. B. an Phthalocyanin in Richtung der  $b$ -Achse einen Wert von  $l = 18$  bis  $80 \text{ \AA}$ <sup>78</sup>. Hieraus folgt, daß sich elektronische Ladungsträger über eine Entfernung von mehreren Gitterkonstanten hinweg frei bewegen können.

$\delta$ ) *Allgemeine Folgerungen.* Die aus der Konstitution der Moleküle und deren Anordnung im Kristall abgeleiteten Transportgrößen lassen erkennen, daß das Bändermodell die Wanderung der Elektronen und Defektelektronen im organischen Festkörper beschreiben kann. Die für die Kristalle einiger Modellsysteme abgeleiteten Transportgrößen dürften dabei auch für weitere organische Verbindungen gelten. Den Einbau der organischen Moleküle in den Festkörper kennzeichnet nämlich:

- (1) Eine parallele Lagerung flacher Moleküle, die aus der Tendenz der Moleküle resultiert, sich nicht beliebig, sondern mit den Ebenen, gleichsam wie in einer Geldrolle – vgl. Scheibische Pseudoisocyanine<sup>81, 83, 84</sup> –, aufeinanderzuschichten.
- (2) Ein in der Größenordnung von  $3,4$  bis  $3,5 \text{ \AA}$  reichender Minimalabstand benachbarter Moleküle (Phthalocyanin  $d = 3,38 \text{ \AA}$ , Coronen  $d = 3,4 \text{ \AA}$ ), der sich bei EDA-Komplexen bis  $3,26 \text{ \AA}$  verringert<sup>2, 8</sup>.

Bemerkenswerterweise ist auch in den elektrophotographisch interessanten Polymeren vom Poly-N-vinylcarbazoltyp eine geordnete Lagerung der heterozyklischen Gruppen zu erwarten, da die Substituenten bis  $120^\circ$  gegeneinander versetzt sind und eine helicale Struktur mit drei monomeren Einheiten je Drehung vorliegt<sup>85</sup>: Auch hier sind die senkrecht zur Helixachse liegenden Moleküle parallel zueinander angeordnet, so daß eine von der Identitätsperiode (etwa  $6,1 \text{ \AA}$ ) abhängige, zu einem schmalen Band führende schwache intramolekulare Austauschwechselwirkung zwischen den Molekülen möglich erscheint.

#### *b) Experimentelle Hinweise für das Bändermodell*

Das theoretisch abgeleitete Bändermodell des organischen Festkörpers wird auch durch experimentelle Befunde gestützt:

- (1) Die Elektronen- bzw. Defektelektronenbeweglichkeit vieler organischer Festkörper erreicht bzw. überschreitet den für die Anwendbarkeit des Bändermodells gültigen Grenzwert von  $\mu = 0,1$  bis  $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ . Messungen des Halleffekts<sup>86, 87</sup>, der Thermokraft<sup>87, 88</sup>, von raumladungsbegrenzten Strömen<sup>89</sup> und Kurzzeitphotoströmen<sup>73, 90</sup> beweisen dies.
- (2) Mit zunehmender Temperatur nimmt die Beweglichkeit nach

$$\mu = \alpha \cdot T^{-m} \quad [0 < m < 2,3] \quad (19)$$

ab; vgl. Abb. 10<sup>73, 82, 91</sup>. – Für diese Abnahme ist die schwache Streuung der Ladungsträger an Phononen verantwortlich, die sich mit zunehmender Temperatur infolge Erhöhung der Phonondichte verstärkt.

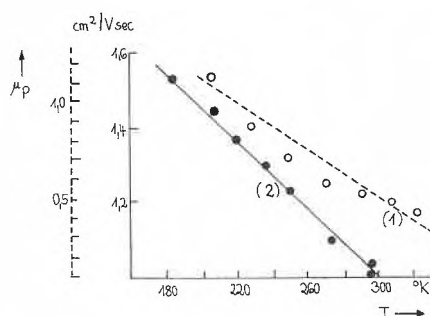


Abb. 10. Temperaturabhängigkeit der Defektelektronenbeweglichkeit. (1) Phthalocyanin, (2) Anthracen (nach<sup>82</sup>)

- (3) In Übereinstimmung zum Bändermodell kann bei den schmalen Bändern der organischen Systeme infolge der das gesamte Energieband erfassenden Besetzung die Größe und das Vorzeichen des Halleffekts anomal werden. Der bei Defektelektronenbändern in einigen organischen Systemen beobachtete negative Halleffekt, der mit abnehmender Bandbreite  $W$  von  $\mu_H/\mu_{dr} \geq 1$  bei Breitbandsystemen ( $kT \ll W$ ) zu zunehmend negativen Werten des Verhältnisses der Hallbeweglichkeit  $\mu_H$  und der Driftbeweglichkeit  $\mu_{dr}$  nach

$$\frac{\mu_H}{\mu_{dr}} \approx \frac{kT}{W} \quad (20)$$

führt, spricht somit ebenfalls für die Gültigkeit des Bändermodells<sup>92, 93</sup>.

- (4) Analog zu anorganischen Halbleitern besteht die Möglichkeit, die Gleichgewichtsverteilung der Elektronen und Defektelektronen auf die Energiebänder und Störzentren (Haftstellen, Donatoren, Akzeptoren) mittels der Fermi-Statistik zu beschreiben<sup>94</sup>. Beispielsweise folgt u. a. aus Thermokraftmessungen, daß sich das Fermi-Potential  $E_F$  in Übereinstimmung zur Theorie

$$E_F = E_v - kT \ln(p/N_v) \quad (21)$$

( $N_v$  = effektive Zustandsdichte;  $p \ll N_v$ ) mit Erhöhung der Defektelektronenkonzentration  $p$  (die

durch Dotierung mit Akzeptoren erreicht wird) in Richtung auf das Valenzband verschiebt<sup>1, 95</sup>. Auch wird die zwischen dem aus Thermokraftmessungen ableitbaren Seebeck-Koeffizienten  $Q$  [ $\mu\text{V}/\text{grad}$ ] und der Leitfähigkeit  $\sigma$  für Störstellenhalbleiter nach dem Bändermodell bestehende Beziehung

$$Q = K' - \frac{k}{e \log \epsilon} \log \sigma \quad (22)$$

( $\epsilon$  = Basis der natürlichen Logarithmen) an dotierten organischen Systemen beobachtet: Die Auftragung der  $Q$ -Werte verschiedener Systeme gegen  $\log \sigma$  ergibt eine Gerade mit der theoretischen Neigung von  $199 \mu\text{V}/\text{grad}$ ; vgl. <sup>1</sup>.

### 3. Rekombination der Ladungsträger

Zwei Prozesse bestimmen im organischen Festkörper die Rekombination der Elektronen und Defektelektronen.

**A. Direkte Rekombination.** Die direkte Rekombination der Elektronen mit Defektelektronen tritt bevorzugt bei hohen Konzentrationen beider Trägerarten ein. Dieser Prozeß konnte beispielsweise am Anthracen durch die bei Doppelinjektion von Ladungsträgern einsetzende Strahlungsemission direkt beobachtet<sup>96–98</sup> und hieraus z. B. für Anthracen eine bimolekulare Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante  $k_r = 1,05 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ <sup>96</sup> abgeleitet werden.

**B. Störzentren-Rekombination.** Dieser Prozeß bestimmt gewöhnlich in organischen Photoleitern die Rekombination der Ladungsträger. Er verläuft über zwei Reaktionsstufen (vgl. Abb. 11):

- (a) Im ersten Reaktionsschritt werden die Elektronen bzw. Defektelektronen von Störzentren mit der Wahrscheinlichkeit  $w$  eingefangen, die von der Konzentration  $n_r$  bzw.  $p_r \text{ cm}^{-3}$  und dem Wirkungsquerschnitt  $s_p$  bzw.  $s_n$  (in der Größenordnung von  $10^{-12}$  bis  $10^{-20} \text{ cm}^2$ ) der die Defektelektronen bzw. Elektronen anlagernden Zentren abhängt.

<sup>82</sup> R. G. KEPLER, in *Organic Semiconductors* (J. J. BROPHY und J. W. BUTTREY, eds.), Macmillan, New York 1962, S. 1–20.

<sup>83</sup> O. H. LE BLANC, *J. Chem. Physics* 37 (1962) 916.

<sup>84</sup> G. SCHEIBE, *Z. Elektrochem.* 52 (1948) 283.

<sup>85</sup> A. KIMURA, S. YOSHIMOTO, Y. AKANA, H. HIRATA, S. KUSABAYASHI, H. MIKAWA und N. KASAI, *J. Polymer Sci. A 2* (1970) 643.

<sup>86</sup> C. H. HEILMEIER und S. E. HARRISON, *Physic. Rev.* 132 (1963) 2010.

<sup>87</sup> G. C. SMITH, *Bull. Amer. Physic. Soc.* 14 (1969) 370.

<sup>88</sup> C. HAMANN und M. STARKE, *Physic. Stat. Sol.* 4 (1964) 509.

<sup>89</sup> C. R. WESTGATE und G. WARFIELD, *J. Chem. Physics* 46 (1967) 94.

<sup>90</sup> M. C. TOBIN und D. P. SPITZER, *J. Chem. Physics* 42 (1965) 3652.

<sup>91</sup> G. M. DELACOTE, *Mol. Cryst.* 5 (1969) 309.

<sup>92</sup> O. H. LE BLANC, *J. Chem. Physics* 39 (1963) 2395.

<sup>93</sup> A. C. DAMASK und G. J. DIENES, *Commun. Sol. State Physics* 2 (1969) 64.

<sup>94</sup> H. MEIER, W. ALBRECHT und U. TSCHIRWITZ, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 74 (1970) 938.

<sup>95</sup> H. MEIER, *Photochem. Photobiol.* 16 (1972) 219.

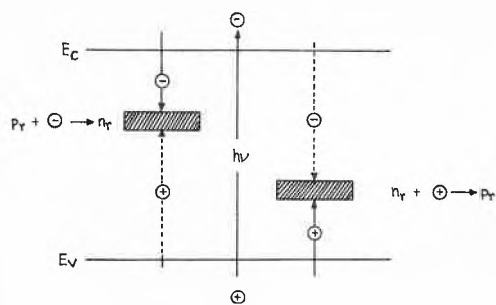


Abb. 11. Schema der Störstellenrekombination

Rekombinationszentren: Elektroneneinfang ( $p_r$ ),  
Defektelektroneneinfang ( $n_r$ ).

→ 1. Reaktionsschritt (Einfang)

↔ 2. Reaktionsschritt (Rekombination)

(b) Im zweiten Reaktionsschritt rekombinieren die eingefangenen Ladungsträger mit den Elektronen des Leitungsbands bzw. mit den Defektelektronen des Valenzbands, wobei die energetische Lage der Störzentren zu den Bändern einen wichtigen Einfluß ausübt.

Das Zusammenwirken beider Reaktionsschritte ist entscheidend für die Lebensdauer der Ladungsträger. Beispielsweise wird beim Vorhandensein von Störzentren, die bevorzugt Elektronen einfangen, aber nur eine geringe Tendenz zur Übertragung dieser Elektronen an Defektelektronen haben ( $s_p < s_n$ ), eine kleine Lebensdauer der Elektronen, aber eine relativ große für Defektelektronen resultieren. Da die Photoleitfähigkeit gemäß Gl. (23) von der Lebensdauer  $\tau$  der Ladungsträger abhängt, ist somit mit einem starken Einfluß der Rekombinationszentren auf das lichtelektrische Verhalten der organischen Verbindungen zu rechnen.

$$I_{\text{Phot}} = \eta \cdot g' \cdot V \cdot e \cdot \tau \cdot \mu \cdot \frac{E}{L} \quad (23)$$

( $g'$  = absorbierte Quanten pro  $\text{cm}^3$  und Sekunde;  $\eta$  = primäre Quantenausbeute, die der Zahl der angeregten Ladungsträger pro absorbiertes Photon entspricht;  $V$  = Probenvolumen,  $L$  = Elektrodenabstand,  $E$  = Feldstärke).

In diesem Zusammenhang sei hervorgehoben, daß die Parameter der Störzentren (Konzentration, Einfangsquerschnitt) von strukturellen Effekten und von der chemischen Reinheit des Festkörpers empfindlich abhängen. Die Rekombinationsgeschwindigkeit und damit die Lebensdauer der Ladungsträger kann deshalb in verschieden hergestellten Proben einer Verbindung in weiten Grenzen variieren: Analog zum CdS-Photoleiter<sup>99</sup>, für den je nach Präparation und Versuchsbedingungen für die Lebensdauer ein Bereich von  $10^{-2}$  bis  $10^{-10}$  sec erhalten wird, kann somit auch bei organischen Photoleitern mit einer entsprechenden Streuung der allgemein durch Gl. (24) angegebenen  $\tau$ -Werte gerechnet werden

$$\tau = \frac{1}{s \cdot v_{\text{th}} \cdot N_r} \quad (24)$$

( $N_r$  = Konzentration beliebiger Anlagerungsstellen:  $10^{12}$  bis  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ;  $s$  = Wirkungsquerschnitt der Anlagerung:  $10^{-12}$  bis  $10^{-20} \text{ cm}^2$ ;  $v_{\text{th}} = 1,1 \cdot 10^7 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ ). Die in der Literatur bei verschiedenen organischen Photoleitern berichteten Abweichungen der lichtelektrischen Empfindlichkeit werden so verständlich. Entscheidend für die Größenordnung der aus Gl. (23) ableitbaren Quantenausbeute  $G$  ist nämlich die Lebensdauer  $\tau$ :

$$G = \frac{I_{\text{Phot}}/e}{g'V} = \eta \tau \cdot \mu \cdot \frac{E}{L} \quad (25)$$

bzw.

$$G = \eta \cdot \frac{\tau}{T}, \quad (26)$$

wobei

$$T = \frac{L}{\mu E} \quad (27)$$

die Laufzeit der Ladungsträger von der einen zur anderen Elektrode darstellt.

Bei Diskussion der Photoleitfähigkeit organischer Verbindungen ist auch zu berücksichtigen, daß durch Dotierung, durch Temperaturänderungen oder hohe Bestrahlungsintensitäten Rekombinationszentren mit verschiedenen Rekombinationsparametern in den Rekombinationsweg ein- oder ausgeschaltet werden können. Dies kann zu einer Reihe charakteristischer, die Leitfähigkeit beeinflussender Effekte führen, zu deren Erklärung bisher bei organischen Photoleitern meist spezielle Mechanismen herangezogen wurden; vgl.<sup>8</sup>.

#### IV. Spezielle Effekte

##### 1. *n*- und *p*-Typ organischer Photoleiter

Der an isolierenden organischen Photoleitern bei Belichtung beobachtete *n*- oder *p*-Leitungs-Typ – vgl.<sup>2, 31, 42</sup> und Abschnitt II.2. (4) – kann auf eine asymmetrische Störstellen- (bzw. Haftstellen-)verteilung zurückgeführt werden, da diese trotz der im Licht primär gebildeten gleichen Elektronen- und Defektelektronenkonzentrationen voneinander abweichende stationäre Elektronen- und Defektelektronenkonzentrationen ergibt. Für die stationäre Konzentration der Elektronen ( $\Delta n$ ) bzw. Defektelektronen ( $\Delta p$ ), die für die Größenordnung der Photoleitfähigkeit gemäß Gl. (28) entscheidend ist,

$$\sigma_{\text{phot}} = e (\Delta n \mu_n + \Delta p \mu_p) \quad (28)$$

( $\mu_n, \mu_p$  = Beweglichkeit der Elektronen bzw. Defektelektronen), gilt nämlich:

$$\Delta n = g \cdot \tau_n \quad \Delta p = g \cdot \tau_p \quad (29)$$

In Gl. (29) bedeuten  $g$  die Erzeugungsrate der Träger pro sec und  $\text{cm}^3$  ( $= g' \eta$ ) und  $\tau_n$  bzw.  $\tau_p$  die Lebensdauer der Träger, die entsprechend zu Gl. (24) von den Konzentrationen ( $n_r, p_r$ ) und den Einfachquerschnitten ( $s_p, s_n$ ) der in der verbotenen Zone liegenden Haftstellen bzw. Rekombinationszentren festgelegt werden:

$$\tau_n = \frac{1}{p_r v_{th} s_n} \quad \tau_p = \frac{1}{n_r v_{th} s_p} \quad (30)$$

Aus Gleichungen (29) und (30) läßt sich ableiten

$$\frac{\Delta n}{\Delta p} = \frac{n_r s_p}{p_r s_n}, \quad (31)$$

woraus die Bedingungen für *n*- bzw. *p*-Leitung folgen:

$$n\text{-Leitung } (\Delta n > \Delta p) \quad n_r s_p > p_r s_n, \quad (32)$$

$$p\text{-Leitung } (\Delta p > \Delta n) \quad p_r s_n > n_r s_p. \quad (33)$$

Bei ähnlichen Einfangquerschnitten ( $s_p \approx s_n$ ) folgt darüber hinaus, daß der *n*- und *p*-Leitungs-Typ bereits auf eine unterschiedliche Konzentration der mit Elektronen besetzten ( $n_r$ ) bzw. unbesetzten ( $p_r$ ) Störzentren zurückgehen kann. Die asymmetrische Verteilung der Elektronen auf die Störzentren (Haftstellen) führt dabei zu einer dem Schema der Abb. 12 entsprechenden Verschiebung des Fermi-Potentials in Richtung auf das Leitungs- bzw. Valenzband, die durch Messungen des Fermi-Potentials bestätigt wird<sup>31, 95, 100</sup>.

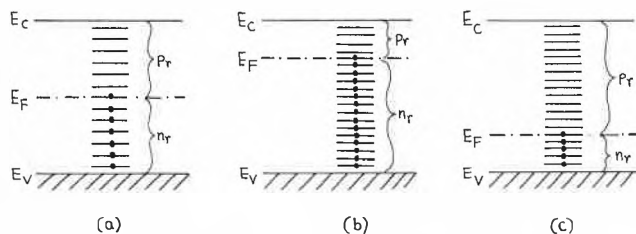


Abb. 12. Zur Erklärung des *n*- und *p*-Leitungs-Typs organischer Photoleiter

- (a) Symmetrische Verteilung der Elektronen- und Defektelektroneneinfangzentren
- (b) Asymmetrische Verteilung: *n*-Typ
- (c) Asymmetrische Verteilung: *p*-Typ

Anmerkung:

$E_F$  = Fermi-Potential;  $E_v, E_c$  = Valenzband- bzw. Leitungsbandrand;  $p_r, n_r$  = leere bzw. gefüllte Zentren ( $p_r + \ominus \rightarrow n_r; n_r + \oplus = p_r$ )

### 2. Dotierungseffekt

Die durch Zugabe von Elektronenakzeptoren erreichbare Erhöhung der Photoleitung organischer Verbindungen vom *p*-Leitungs-Typ – vgl. Abschnitt II. 3. – geht, wie u. a. Messungen von Kurzzeitphotoströmen beweisen<sup>35, 73</sup>, auf eine Erhöhung der Defektelektronenkonzentration zurück. Da der Anregungsprozeß unbeeinflusst bleibt und die Beweglichkeit der Träger nicht geändert wird, muß der Dotierungseffekt mit dem Rekombinationsschritt in Zusammenhang stehen. Es liegt deshalb die Annahme nahe (vgl. Schema der Abb. 13), daß der entscheidende Effekt des Dotierungsmittels in der Ablösung der ursprünglichen Rekombinationszentren ( $N_r$ ) durch Akzeptorzentren ( $A_r$ ) besteht, die einen im Vergleich zu  $N_r$  geringeren Defektelektroneneinfangquerschnitt haben. Nach Gl. (30) muß dieser Übergang  $N_r \rightarrow A_r$  infolge Abnahme von  $s_p$  zu einer Vergrößerung

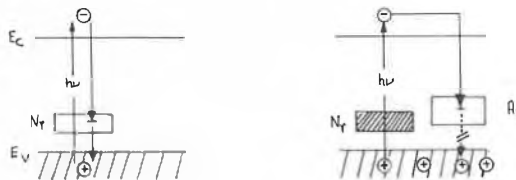


Abb. 13. Zum Dotierungsmechanismus der Photoleitung

$N_r$  = Rekombinationszentren des undotierten Photoleiters (Defektelektroneneinfangquerschnitt im  $n_r$ -Stadium groß)  
 $A_r$  = Akzeptorzentren (Defektelektroneneinfangquerschnitt im  $n_r$ -Stadium klein)

der Lebensdauer der Defektelektronen führen, so daß gemäß Gl. (29) die bei Einlagerung der Dotierungsmittel beobachtete Erhöhung der Defektelektronenkonzentration verständlich wird.

### 3. Beziehungen zwischen Photoleitungs- und Absorptionsspektren

Zwischen dem auf gleiche eingestrahlte Energie bezogenen Photoleitungsspektrum und dem Absorptionsspektrum wird zum Teil eine Übereinstimmung, zum Teil aber auch eine Gegenläufigkeit beobachtet, bei der die Photoleitungsminima (-maxima) anstelle der Absorptionsmaxima (-minima) liegen (vgl. Abb. 14 und 40).

Während sich die Gleichläufigkeit nach der Excitonenhypothese damit erklären läßt, daß hauptsächlich die in der Nähe der Oberflächenschicht durch stark absorbiertes Licht gebildeten Excitonen zur Photoleitung beitragen<sup>58</sup>, bereitet die Deutung der Gegenläufigkeit nach dieser Hypothese Schwierigkeiten. Beide Effekte werden aber verständlich, wenn – ähnlich wie bei anorganischen Photoleitern<sup>101</sup> – die Wirkung zweier Rekombinationsbereiche diskutiert wird:

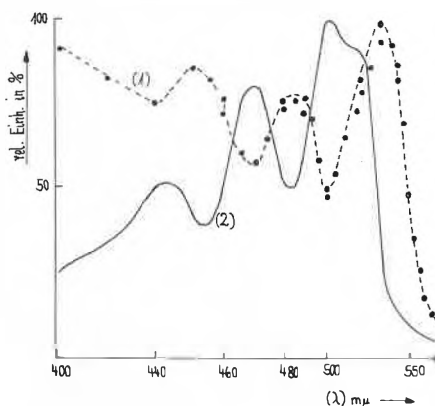


Abb. 14. Spektrale Abhängigkeit des Photostroms und der Absorption von Tetracene (Messung in der Vidicon-Anordnung)  
 (1)  $I_{Phot} = f(\lambda)$ , (2) Absorptionsspektrum

<sup>96</sup> W. HELFRICH und W. G. SCHNEIDER, *J. Chem. Physics* 44 (1966) 2902.

<sup>97</sup> F. LOHMANN und W. MEHL, *J. Chem. Physics* 50 (1969) 500.

<sup>98</sup> G. VAUBEL, *Physic. Stat. Sol.* 35 (1969) K 67.

<sup>99</sup> A. ROSE, *Concepts in Photoconductivity and Allied Problems*, Interscience, New York 1963.

<sup>100</sup> H. MEIER und W. ALBRECHT, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 69 (1965) 917.

<sup>101</sup> H. B. DE VOR, *Physic. Rev.* 102 (1956) 86.

- A. Ein Rekombinationsbereich im Volumen, in dem die Ladungsträger mit der Rekombinationsgeschwindigkeit  $S_v$  [cm/sec] rekombinieren.
- B. Ein Rekombinationsbereich in der Oberfläche, für den die Rekombinationsgeschwindigkeit  $S_o$  charakteristisch ist.

Da die Rekombinationsgeschwindigkeiten  $S_v$  und  $S_o$  sehr verschieden sein können, finden die zwischen Photoleitungs- und Absorptionsspektren bestehenden Beziehungen eine einfache Deutung (vgl. Abb. 15).

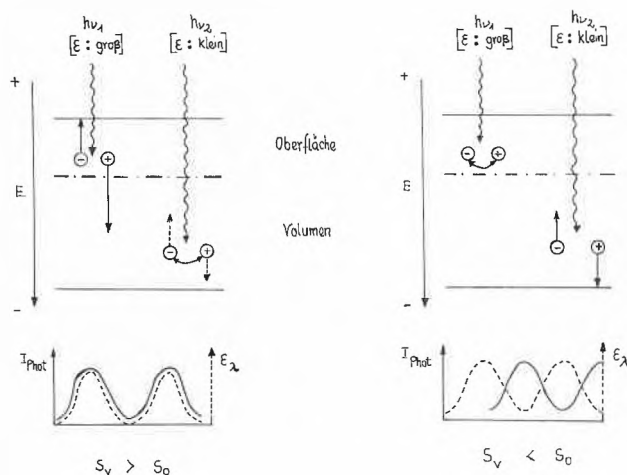


Abb. 15. Schema zur Erklärung der Wirkung der Oberflächen- und Volumenrekombinationsgeschwindigkeit ( $S_o$ ;  $S_v$ ) auf die Spektralstruktur organischer Photoleiter

- (1) Bei einer überwiegenden Volumenrekombination ( $S_v \gg S_o$ ) rekombinieren die in der Oberflächenschicht durch stark absorbiertes Licht erzeugten

Ladungsträger nur schwach, so daß bei entsprechender Feldrichtung ein hoher Überschuß der Majoritätsträger zum Photostrom beitragen kann. Für die durch schwach absorbiertes Licht im Volumen gebildeten Ladungsträger ist jedoch die Volumenrekombination entscheidend. Das heißt, Photoleitungs- und Absorptionsspektren fallen zusammen.

- (2) Bei einer überwiegenden Oberflächenrekombination ( $S_o > S_v$ ) rekombinieren dagegen die in einer dünnen Oberflächenschicht bei starker Absorption erzeugten Ladungsträger rasch und tragen wenig zur Leitfähigkeit bei. Allein für die in größeren Abständen von der Oberfläche gebildeten Ladungsträgern wird die langsame Volumenrekombination wirksam, so daß schwach absorbiertes Licht einen größeren Photostrom als stark absorbiertes Licht bildet. Das heißt, Photoleitungs- und Absorptionsspektren werden gegenläufig.

Die Hypothese erklärt verschiedene Effekte: Beispielsweise wird durch die relativ geringe Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit organischer Festkörper verständlich, daß im Gegensatz zu anorganischen Photoleitern, die große  $S_o$ -Werte aufweisen, die Photoleitungspektren der organischen Systeme oft mit den Absorptionsspektren übereinstimmen. Auch die Abhängigkeit der Spektralstruktur von der Polarität der belichteten Elektrode, von Verunreinigungen oder von adsorbierten Akzeptoren ( $O_2$ , Jod) hoher Konzentration findet eine Deutung; vgl.<sup>8</sup>.

Abschließend danke ich dem Fonds der Chemischen Industrie, Düsseldorf, und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten. Mein besonderer Dank gilt auch meinen Mitarbeitern, Herrn Dr. W. ALBRECHT und Herrn Dr. U. TSCHIRWITZ.

## 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)

## Das Kupfertetramminion, ein empfindliches Reagens für CD-Untersuchungen von Kohlenhydraten

### Summary

The circular dichroism spectra of carbohydrate copper tetramminia solutions allow to get valuable information about the configuration and conformation of sugars.

The copper tetramminia complexes of sugars with a single free 1,2-dihydroxy group of positive dihedral angle show from higher to lower wavelength COTTON effects with the sign sequence  $- + -$ ; this pattern is reverse for ligands with negative dihedral angles.

The most intense COTTON effects are shown for copper tetramminia complexes of sugars with neighbored diol ligands whose dihedral angles have the same sign.

Die Stammverbindungen der Kohlenhydrate können mit den käuflichen Zirkulardichroismusapparaten nicht

untersucht werden, da deren funktionelle Gruppen im mit diesen Geräten nicht meßbaren UV-Gebiet absorbieren. Verknüpft man die Zucker jedoch mit Resten, die bei längeren Wellenlängen absorbieren, dann treten meßbare Cotton-Effekte von inhärent symmetrischen, durch die Umgebung disymmetrisch gestörten Chromophoren auf<sup>1-3</sup>.

<sup>1</sup> W. VOELTER, E. BAYER, R. RECORDS, E. BUNNENBERG und C. DJERASSI, *Liebigs Ann. Chem.* 718 (1968) 238.

<sup>2</sup> W. VOELTER, G. KUHFITIG, G. SCHNEIDER und E. BAYER, *Liebigs Ann. Chem.* 734 (1970) 126.

<sup>3</sup> W. VOELTER, G. KUHFITIG, O. OSTER und E. BAYER, *Chem. Ber.* 104 (1971) 1234.

Tabelle

Verbindung		Diederwinkel	Bande I $\lambda_{\max} [\theta]$	Bande II a $\lambda_{\max} [\theta]$	Bande II b $\lambda_{\max} [\theta]$	Bande III $\lambda_{\max} [\theta]$
(+)-(S)-1,2-Propandiol 1		-	550 + 4,5	279 - 43	-	-
(-)-(R,R)-2,3-Butandiol 2		-	540 - 45	274 + 250	-	-
1,6-Anhydro-β-D-glucopyranosid 3		<i>trans</i> , <i>a, a, a</i>	-	-	-	-
9-α-D-Arabinofuranosyl-adenin 4		<i>trans</i> <i>a, a</i>	-	-	-	-
Methyl-2-O-methyl-α-D-glucopyranosid 5		<i>trans</i> <i>e, e</i> +	580 - 72	290 + 811	-	242 - 610
Methyl-4-O-methyl-β-D-glucopyranosid 6		<i>trans</i> <i>e, e</i> -	580 + 167	290 - 1450	-	240 + 1160
Methyl-α-D-mannopyranosid 7		<i>cis, trans</i> <i>a, e, e</i> +, +	580 - 312	270 + 2470	-	-
Methyl-α-D-galacto-pyranosid 8		<i>trans, cis</i> <i>e, e, a</i> -, -	570 + 180	270 - 1630	-	-
Methyl-α-D-arabino-pyranosid 9		<i>trans, cis</i> <i>e, e, a</i> +, +	580 - 220	270 + 1940	-	233 + 1450
Methyl-β-D-xylopyranosid 10		<i>trans, trans</i> <i>e, e, e</i> -, +	550 + 49,5	286 - 583	-	-
Methyl-β-D-glucopyranosid 11		<i>trans, trans</i> <i>e, e, e</i> -, +	570 - 16,2	335 + 53,5	285 - 77,5	237 + 340

Zur Derivatbildung besonders vorteilhaft erweist sich das Kupfertetramminion<sup>4</sup>, da die Metallkomplexlösungen direkt nach Zusammengeben der Komponenten gemessen werden können.

Bezüglich der Struktur der Diolliganden können aus den CD-Spektren ihrer Kupfertetramminionkomplexe folgende Informationen entnommen werden:

1. Benachbarte Hydroxylgruppen in offenkettigen Diolen haben den zur Komplexbildung geeigneten Atomabstand, wie die CD-Spektren der Komplexe des Kupfertetramminions mit (+)-(S)-1,2-Propandiol 1 und (-)-(R,R)-Butandiol 2 beweisen.

2. Benachbarte, axiale, *trans*-ständige Pyranosediolgruppen können keinen metallhaltigen Fünfringkomplex bilden<sup>4</sup>, wie die untersuchten kupfertetramminionhaltigen Lösungen von 1,6-Anhydro-β-D-glucopyranose 3 und Arabinofuranosyl-nukleosiden 4 zeigen. Metallionenlösungen beider Zuckerderivate zeigen keine Cotton-Effekte.

3. Bei Pyranosen mit einer einzigen freien reaktiven 1,2-Diolgruppierung kann eine Korrelation zwischen dem Vorzeichen des Diederwinkels dieser Hydroxylgrup-

<sup>4</sup> S. T. K. BUKHARI, R. D. GUTHRIE, A. I. SCOTT und A. D. WRIXON, *Chem. Commun.* 1968, 1580.

pen und den Vorzeichen der Cotton-Effekte dieser Komplexe des Kupfertetramminions getroffen werden. Zur Bestimmung des Vorzeichens des Diederwinkels wird das Kohlenstofftetraeder mit der geringeren in der Zuckernomenklatur üblichen Numerierungszahl nach rückwärts gesetzt (Abb. 1). Bei positivem Vorzeichen ist bei der Aufsicht die vordere gegenüber der hinteren Hydroxylgruppe im Diederbereich von  $180^\circ$  im Uhrzeigersinn verdreht. Entsprechend erhalten dem Uhrzeigersinn entgegengesetzte Kombinationen negatives Vorzeichen.

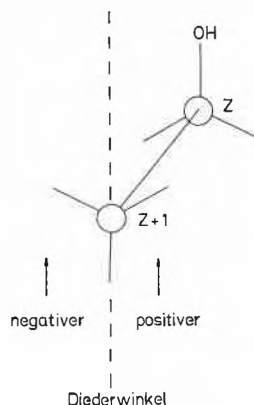


Abb. 1. Bestimmung des Diederwinkels von Diolgruppen bei Pyranosen

Die CD-Spektren der Kupfertetramminlösungen von Methyl-2-O-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid 5 (positiver Diederwinkel!) und Methyl-4-O-methyl- $\beta$ -glucopyranosid 6 (negativer Diederwinkel) zeigen:

- Die Kupfertetramminion-Zucker-Komplexe haben im allgemeinen drei gut getrennte Cotton-Effekte entgegengesetzten Vorzeichens im Bereich von 220 bis 600 nm.
- Die Vorzeichen der Cotton-Effekte werden durch das Vorzeichen des Diederwinkels der Liganden bestimmt.
- Bei positivem Diederwinkel des Liganden tritt die Zeichenfolge  $- + -$ , bei negativem die Folge  $+ - +$  auf.

4. Haben Kohlenhydrate drei benachbarte Hydroxylgruppen mit gleichsinnigem Diederwinkel, dann zeigen deren Komplexe mit dem Kupfertetramminion Cotton-Effekte besonders großer Rotatorstärke (vgl. Tabelle und Abb. 3 Methyl- $\alpha$ -D-mannopyranosid 7 und Methyl- $\alpha$ -D-galactopyranosid 8; zur Vorzeichenfolge vgl. 3). Aus den CD-Spektren folgt ferner, daß das mit dem Kupfertetramminion reagierende Methyl- $\alpha$ -D-arabinopyranosid 9 eine Triolgruppierung mit gleichsinnigen, und zwar positiven Diederwinkeln haben muß. Nur die 1-C-Konformation erfüllt diese Bedingungen. Im Gegensatz zu den meisten übrigen Zuckern muß daher das Arabinopyranosid in Lösung in der 1-C- und nicht in der C-1-Konformation vorliegen. Dieses Ergebnis steht übrigens im Einklang mit  $^{13}\text{C}$ -Resonanzuntersuchungen<sup>5,6</sup>.

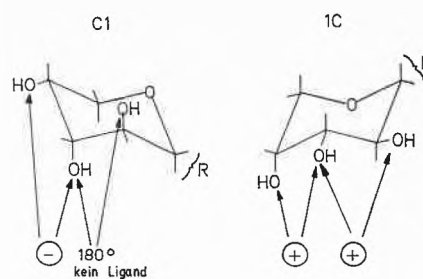


Abb. 2. Vorzeichen der Diederwinkel freier Hydroxylgruppen der Methyl-arabinopyranosid-Konformationen

5. Nach den bisher diskutierten Gesetzmäßigkeiten können die CD-Spektren von Komplexen des Kupfertetramminions von Kohlenhydraten mit freien, benachbarten 1,2,3-Triolgruppierungen, deren Diederwinkel entgegengesetzte Vorzeichen haben, nicht vorausgesagt werden. Vorzeichen und Intensitäten dieser Cotton-Effekte hängen entscheidend von der Art und Konfiguration der benachbarten Substituenten ab. Als Beispiele seien die CD-Spektren der Komplexe des Kupfertetramminions der an C-1 bis C-4 konformativ und konfiguratив identischen Pyranoseliganden Methyl- $\beta$ -D-xylopyranosid 10 und Methyl- $\beta$ -D-glucopyranosid 11 erwähnt (vgl. Tabelle und Abb. 3).

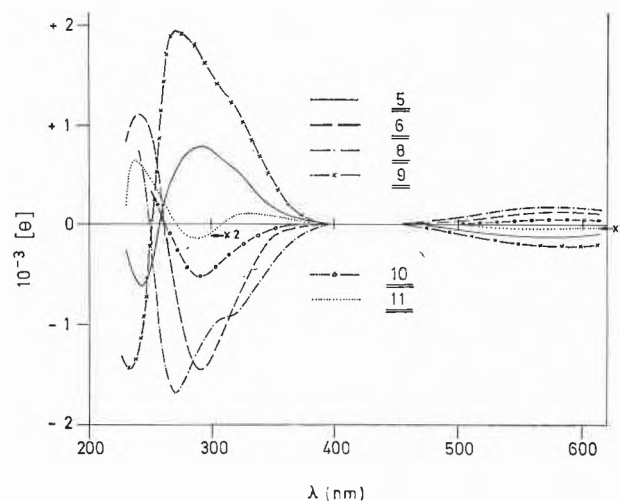


Abb. 3. CD-Spektren der Komplexe von  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$  mit 5, 6 und 8 bis 11. Die  $[\theta]$ -Werte beziehen sich auf die Zuckerkonzentrationen

Wir danken der Deutschen Forschungswissenschaft herzlich für die Unterstützung dieser Arbeit.

WOLFGANG VOELTER, HERMANN BAUER und  
GISELA KUHFITIG\*  
Chemisches Institut der Universität Tübingen (BRD)

\* Anfragen sind zu richten an Univ.-Doz. Dr. W. VOELTER, Chemisches Institut der Universität, Auf der Morgenstelle, D-74 Tübingen.

<sup>5</sup> E. BREITMAIER, W. VOELTER, G. JUNG und C. TÄNZER, *Chem. Ber.* 104 (1971) 1147.

<sup>6</sup> W. VOELTER, E. BREITMAIER, R. PRICE und G. JUNG, *Chimia* 25 (1971) 168.

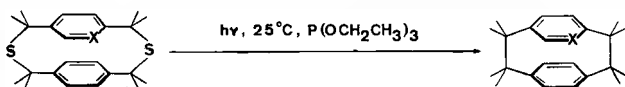
# Photochemische S-Eliminierung aus 2,11-Dithia-[3]metacyclo[3](3,5)pyridinophan\*

## Summary

The synthesis of [2] metacyclo [2] (3,5)pyridinophane by photochemical extrusion of sulfur from 2,11-dithia-[3] metacyclo-[3] (3,5)pyridinophane in a trivalent organophosphorus solvent is described. As intermediate 2-thia-[3] metacyclo [2] (3,5)pyridinophane was isolated.

Die Darstellung von unsymmetrischen [2.2] Para- und [2.2] Metacyclophanen war bis vor kurzem äußerst schwierig. Sowohl intramolekulare Wurtz-Reaktionen als auch gekreuzte Hofmann-1,6-Eliminierungen lieferten in den meisten Fällen nur sehr niedrige Ausbeuten<sup>1</sup>. Eine wesentliche Verbesserung der Darstellung unsymmetrischer [2.2] Metacyclophane brachte die «Sulfonypyrolyse» der 2,11-Dithia-[3.3] metacyclophan-S,S'-dioxide<sup>2</sup>. Dieser Syntheseweg führte aber in der Paracyclophanreihe zu sehr unbefriedigenden Resultaten<sup>3</sup>.

Wir haben kürzlich<sup>4</sup> in der Photolyse der 2,11-Dithia-[3.3] paracyclophane in Trialkylphosphitlösung ein neues Verfahren zur Darstellung von [2.2] Paracyclophanen aufgefunden. Diese Methode eignet sich sowohl für die Synthese symmetrischer als auch unsymmetrischer [2.2] Paracyclophane.

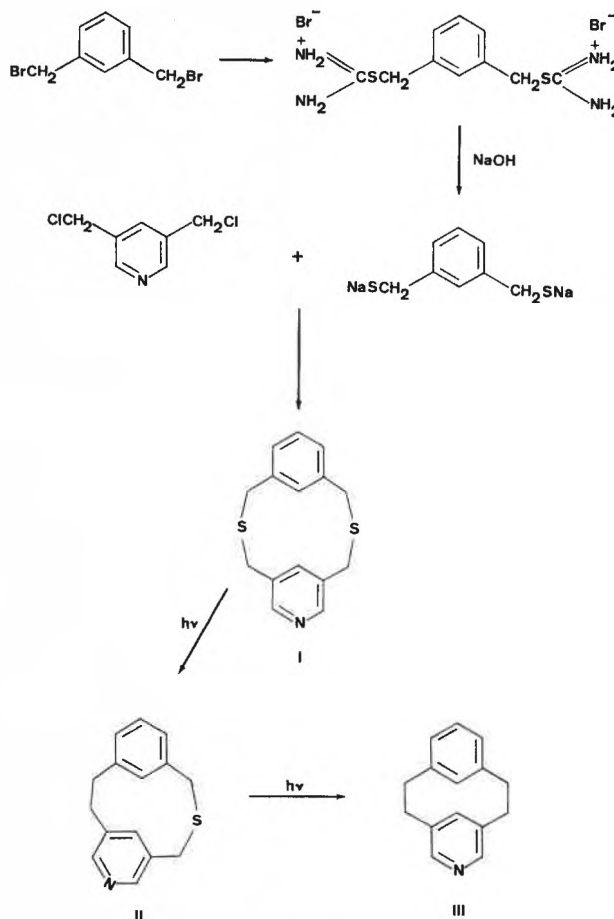


X = N, Ausbeute 60 %  
X = CH, Ausbeute 80 bis 85 %

Es stellte sich nun die Frage, ob die Photolyse mit gleichem Erfolg auch in der Metacyclophanreihe durchführbar ist. Wir haben darum die photochemische Synthese des noch unbekanntenen [2] Metacyclo [2] (3,5)pyridinophans<sup>5</sup> (III) untersucht.

2,11-Dithia-[3] metacyclo [3] (3,5) pyridinophan (I) wurde, unter Einhaltung des Verdünnungsprinzips, durch Einwirkung von 3,5-Bis-chlormethyl-pyridin auf das Na-Salz von  $\omega,\omega'$ -Di-mercapto-*m*-xylol in siedendem Äthanol gewonnen. Die reine Verbindung wird durch Extraktion mit  $\text{CHCl}_3$  und Säulenchromatographie (Alox II, neutral;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Benzol) in einer Ausbeute von 66% erhalten (Smp. 177 bis 178°, nach Kristallisation aus Äthanol).

Die Bestrahlung (Hg-Hochdrucklampe TQ 81, Hanau, 70 Watt) von I in Triäthylphosphit (19<sup>b</sup>,  $\text{N}_2$ , 25°) lieferte ein Produktgemisch, aus welchem durch präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /MeOH: 85/15) die zwei Hauptkomponenten in reiner Form abgetrennt werden konnten. Bei der ersten Verbindung, mit etwas kleinerem  $R_f$ -Wert (0,5), handelt es sich um das gesuchte Metacyclopyridinophan III (Ausbeute: 23%). Durch Sublimation (60 bis 65°, 0,3 Torr) erhält man III in Form farbloser Kristalle, welche bei 169 bis 171° schmelzen. Die zweite Verbind-



ung fällt in zähflüssiger Form an, ist schwefelhaltig und zeigt praktisch den gleichen  $R_f$ -Wert (0,55) wie das Edukt (Ausbeute: 15%). Bei der Sublimation (55 bis 60°, 0,01 Torr) bilden sich Kristalle vom Smp. 90 bis 92°.

Aus den Massen- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren lassen sich ohne Schwierigkeiten die Strukturen II und III ableiten. Die chemischen Verschiebungen der Protonen in I, II und III sind in Tabelle 1 aufgeführt. Das Ringsystem II ergibt ein besonders auffallendes Aufspaltungsmuster. Bei der Aufnahmetemperatur (25 bis 30°) scheint ein Konformationswechsel – starr/beweglich – vorzuliegen. Diese Annahme wird durch die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums bestätigt.

\* Azaanaloga der Paracyclophane, 5. Mitteilung. Eingegangen am 7. April 1973.

<sup>1</sup> R. FILLER und E. W. CHOE, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 1863; D. J. GRAM, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 2204; H. WASSERMANN und PH. M. KEEHN, *Tetrahedron Letters* 38 (1969) 3227; J. BRUHIN und W. JENNY, *Chimia* 26 (1972) 421.

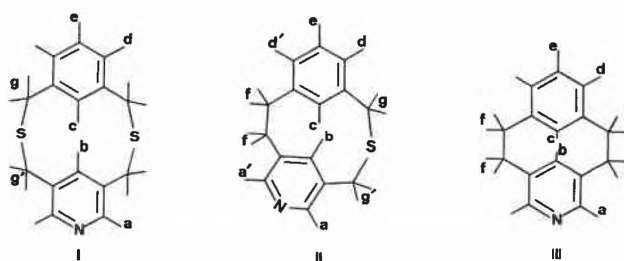
<sup>2</sup> F. VÖGTLE, *Angew. Chem.* 81 (1969) 258 und neuere Arbeiten.

<sup>3</sup> J. BRUHIN und W. JENNY, *Chimia* 26 (1972) 420.

<sup>4</sup> J. BRUHIN und W. JENNY, Azaanaloga der Paracyclophane, 4. Mitteilung, *Tetrahedron Letters*, im Druck.

<sup>5</sup> Zur Nomenklatur vgl. B. H. SMITH, *Bridged Aromatic Compounds*, Academic Press, 1964, und F. VÖGTLE und P. NEUMANN, *Tetrahedron* 60 (1969) 5329.

Tabelle 1. Chemische Verschiebung der Protonen in I, II und III. Vergleich mit [2,2] (3,5)Pyridinophan (IV) und [2,2]-Metacyclophan (V). Spektren aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als internem Standard (100 MHz,  $\delta$  in ppm)



	$H_a$	$H_b$	$H_c$	$H_d/H_{d'}$	$H_e$	$H_f$	$H_g/H_{g'}$
I	8,02	7,38	7,11	6,81	6,93		3,77/3,80
II <sup>l</sup>	8,34 <sup>m</sup>	5,43	5,36	7,09	7,29	2,70 <sup>n</sup> 2,15 <sup>n</sup>	3,70 <sup>o</sup>
III	8,35	4,44	4,39	7,13 <sup>p</sup>	7,37 <sup>p</sup>	3,22 <sup>q</sup> 2,15 <sup>q</sup>	
IV <sup>r</sup>	8,42	4,52				3,29 <sup>q</sup> 2,26 <sup>q</sup>	
V <sup>s</sup>			4,25	7,03	7,26	3,05 <sup>q</sup> 2,05 <sup>q</sup>	

<sup>l</sup>  $\delta$ -Werte bei 25 bis 30°. <sup>m</sup> Breiter Signalkomplex. <sup>n</sup> Sehr breite Banden. <sup>o</sup> Doppelt AB-Spektrum. <sup>p</sup> AB<sub>2</sub>X-Spektrum ( $J_{AB}$ : 7 Hz,  $J_{BX}$ : 1,7 Hz). <sup>q</sup> AA'BB'-Spektrum, Schwerpunkte der beiden Linienpaare. <sup>r</sup> W. JENNY und H. HOLZRICHTER, *Chimia* 21 (1967) 509. <sup>s</sup> K. BURRI und W. JENNY, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 1985

Die zwei breiten Banden der  $H_f$ -Protonen gehen bei  $-60^\circ$  in ein AA'BB'-Spektrum ( $\delta$  2,25 und 3,24) über, während bei  $+60^\circ$  eine breite Bande bei  $\delta$  2,71 erscheint. Die  $H_g/H_{g'}$ -Protonen geben bei  $-60^\circ$  Anlaß zur Ausbildung von zwei sich überschneidenden AB-Spektren ( $\delta$  3,84/ $\delta$  3,73), welche bei  $+60^\circ\text{C}$  in zwei breite Singulette ( $\delta$  3,77/ $\delta$  3,67) übergehen. Auch der

breite Signalkomplex der  $H_a$ -Protonen verändert sich bei Temperaturerniedrigung sehr charakteristisch. Bei  $-60^\circ$  erhält man zwei Doublette mit Schwerpunkten um  $\delta$  8,35 und  $\delta$  8,42. Es liegt ein ähnliches stereochemisches Verhalten vor wie in den von SATO und Mitarbeitern<sup>6</sup> beschriebenen 2-Thia-[3.2]metacyclophan.

Ein Vergleich mit unseren Resultaten in der Paracyclophanreihe zeigt also, daß die photochemische S-Eliminierung in der Metacyclophanreihe (trotz längerer Bestrahlungszeit) zu einer wesentlich kleineren Ausbeute an S-freiem Ringsystem führt. Zudem können größere Mengen des zyklischen Monosulfids isoliert werden. Dieses Zwischenprodukt konnte in der Paracyclophanreihe nur in Spuren massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Es ist naheliegend, den überraschend leichten Ablauf der photochemischen Schwefeleliminierung unter Ringkontraktion an 2,11-Dithia-[3.3]paracyclophanen auf einen sich bildenden  $\pi$ -Komplex der beiden übereinanderliegenden Benzolringe zurückzuführen: Nach der Homolyse der C-S-Bindung stabilisiert sich das *p*-substituierte Benzylradikal intramolekular durch Ausbildung eines Donor-Akzeptor-Komplexes mit dem zweiten Benzolring. Im Falle der 2,11-Dithia-[3.3]metacyclophane schließt die Treppenform des Zwischenproduktes<sup>6</sup> und des Endproduktes eine derartige  $\pi$ -Beteiligung aus.

J. BRUHIN<sup>7</sup>, W. KNEUBÜHLER<sup>7</sup> und W. JENNY<sup>8</sup>

Institut für organische Chemie der Universität Bern und  
CIBA-GEIGY AG Basel  
Forschungslaboratorien der Division Farbstoffe

<sup>6</sup> *Tetrahedron Letters* 39 (1968) 4185.

<sup>7</sup> Synthese (W.K.) und Untersuchung der Photolyse (J.B.) von 2,11-Dithia-[3]metacyclo[3] (3,5)pyridinophan sind Teile aus den Dissertationen W. KNEUBÜHLER (Universität Bern, 1971) und J. BRUHIN (Universität Bern, in Vorbereitung).

<sup>8</sup> Anfragen sind zu richten an W. J., CIBA-GEIGY AG, 4002 Basel.

## Vortragsreferate

### Biochemische Vereinigung Bern

27. Februar 1973

H. ZUBER (Institut für Molekularbiologie und Biophysik, ETH-Hönggerberg, Zürich), *Thermophile und mesophile proteolytische Enzyme aus Bacillus stearothermophilus*\*

Die thermische Energie, die bei der Gleichgewichtseinstellung der biochemischen Reaktionen eine wichtige Rolle spielt, wird von den heute verbreiteten Lebewesen in unterschiedlichem Maße benutzt. In der Vielzahl der Organismen haben sich während der Evolution verschiedene Temperaturoptima des Zellstoffwechsels herausgebildet (Temperaturoptima der Psychrophilen: 0 bis 25°C, der Mesophilen: 25 bis 40°C und

der Thermophilen: 45 bis 95°C). Diesen Temperaturoptima liegen ursächlich die Temperaturoptima der Enzyme zugrunde, die sich vermutlich beim Abkühlen der Erdoberfläche aus strukturell einfachen (wenig effektiven, thermostabilen) zu komplizierten (effektiveren, mehr thermolabilen) Proteinkatalysatoren entwickelt haben. Es ist dies ein evolutionärer Optimierungsprozeß im Sinn eines «thermischen Gleichgewichtes der optimalen Enzymstruktur», wodurch jeweils für jedes Enzym eine «thermische» Charakteristik entsteht (bezeichnet das Verhältnis des Grades der Erniedrigung der Aktivierungsenergie (Effektivität) zum Ausmaß der thermischen Denaturierung (Thermostabilität)). Im heutigen Stand der Evolution können im Metabolismus jeder Zelle Enzyme mit verschiedenen Temperaturoptima wirksam sein, möglicherweise bedingt durch unterschiedliche «thermische» Erfordernisse (z. B. unterschiedliche Thermostabilität bedingt verschiedene Lebensdauer der Enzyme im Protein-Turnover) oder einfach dadurch, daß die diversen Enzyme phylogenetisch in der

\* E. STOLL, M. A. HERMODSON, L. H. ERICSSON und H. ZUBER, *Biochemistry* 11 (1972) 4731. W. SIDLER und H. ZUBER, *FEBS Letters* 25 (1972) 292. R. JOST, L. JUNG, E. STOLL und H. ZUBER, *J. Bact.*, im Druck.

Strukturentwicklung von den thermophilen zu den mesophilen (bzw. psychrophilen) Formen nicht auf der gleichen Stufe stehen.

Echte thermophile Bedingungen werden nur in thermophilen Mikroorganismen (Bakterien, Aktinomyceten, Blaualgen und Pilzen) gefunden; die Thermophilie scheint vor allen Dingen an die primitiven Zellstrukturen der Prokarioten gebunden zu sein. Das Problem der Thermophilie beinhaltet im besonderen die Aspekte des thermophilen Metabolismus (strukturelle Ursache: thermophile bzw. thermostabile Enzyme [u. a. Zellbestandteile], spezifische Dynamik: hohe Geschwindigkeit der Biosynthese), der Thermoadaptation (Fähigkeit, als fakultative Mikroorganismen bei hohen und tiefen Umwelttemperaturen leben zu können) und der Phylogenese (Thermophile sind Relikte von thermophilen Uroorganismen, oder sie sind durch sekundäre Adaptation wieder aus den Mesophilen entstanden). Experimentell wurden diese verschiedenen Aspekte noch wenig angegangen; es steht heute aber fest, daß thermostabile Enzyme neben anderen Komponenten in thermophilen Mikroorganismen vorhanden sind.

Bei unseren Untersuchungen über den thermophilen *Bac. stearothermophilus* konnten wir auch thermophile (thermostabile) Enzyme isolieren: z. B. Aminopeptidasen, die neutralen Proteasen, eine Glucokinase und eine Phosphatase. Daneben gelang es, erste Anhaltspunkte über die Thermoadaptation und die strukturelle Ursache der Thermostabilität zu gewinnen. Wie wir bei *Bac. stearothermophilus* zeigen konnten, gelingt es, diesen Bazillus wahlweise (fakultativ) bei tiefen Temperaturen (z. B. 37°C) oder bei hohen Temperaturen (z. B. 55°C) zu züchten, wobei bei dem Übergang von einem Temperaturbereich zum andern (Thermoadaptation) zuerst bei einer Zwischentemperatur (Umschalttemperatur) kultiviert werden muß. Bei dieser Temperaturadaptation findet auch ein Wechsel von einem thermophilen zu einem mesophilen Metabolismus (und umgekehrt) statt, wobei in bezug auf das Enzymmuster zwei Adaptationsmöglichkeiten vorhanden sind:

1. Es werden bei der Thermoadaptation verschiedene Biosynthesewege mit verschiedenen Enzymtypen beschriftet.
2. Es werden die gleichen Enzymtypen synthetisiert, aber einmal thermostabil (55°) und einmal thermolabil (37°).

Der Umschaltmechanismus bei der Thermoadaptation ist also offensichtlich mit der Proteinsynthese verknüpft. Bei hohen Temperaturen wird der anaerobe Glykolyseweg mit hohen Aktivitäten der thermostabilen Glycerinaldehyd-3-Phosphat-Dehydrogenase und der Alkoholdehydrogenase (Alkoholgärung) beschriftet, während bei tiefen Temperaturen mehr der aerobe Stoffwechsel (Spuren Glycerinaldehyd-3-Phosphat-dehydrogenase, keine Alkoholdehydrogenase, größere Aktivität der Enzyme des Citratzyklus) abläuft (Fall 1; Ursache für das adaptive Verhalten als Erdbakterium, Selbsterhitzung). Andererseits können nun, wie am Beispiel der Aminopeptidasen und neutralen Proteasen (katabolische Enzyme) gezeigt werden konnte, je nach Umwelttemperatur thermostabile bzw. thermolabile Enzyme synthetisiert werden (Fall 2).

Bei 55° wird eine thermostabile, oligomere Aminopeptidase  $API_{th}$ , bei 80°C thermostabil, partiell membrangebunden, (Molekulargewicht 400 000) und eine niedermolekulare Aminopeptidase ( $APII$ , Molekulargewicht 80 000 bis 100 000, partiell thermostabil) neben sehr wenig von einer weiteren, niedermolekularen Aminopeptidase  $APIII$  synthetisiert. Bei 37° wird ausschließlich die stark membrangebundene thermolabile Aminopeptidase ( $API_m$ , Molekulargewicht etwa 400 000) und die niedermolekulare  $APIII$  gebildet. Die  $API_{th}$ , auf die wir unsere Untersuchungen konzentrierten, besteht aus 12 Untereinheiten (angeordnet in zwei Sechsringen übereinander), wobei 2 Typen von Untereinheiten ( $\alpha$  und  $\beta$ ) in verschiedenem Verhältnis ( $\alpha_{10}\beta_2$ ,  $\alpha_8\beta_4$  und  $\alpha_6\beta_6$ ) in drei hybriden Formen verteilt sind. Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Untereinheiten sind singuläre Poly-

peptidketten und sind, wie mit der N-terminalen Sequenzanalyse bestimmt wurde, in den ersten 35 Aminosäureresten zu 30% sequenzhomolog (weitere 30% konservativer Aminosäureaustausch, entstanden aus einem gemeinsamen Vorläufergen). Rekombinationsversuche führten von der  $\alpha$ -Untereinheit zum synthetischen  $\alpha_{12}$ -Enzym, aus dem Gemisch der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Untereinheiten auch nur zum  $\alpha_{12}$ -Enzym (die  $\beta$ -Untereinheit wird aus unbekanntem Gründen nicht mehr eingebaut). Im Zusammenhang mit der Sequenzhomologie, der Funktion der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Ketten und mit der bis heute unbekanntem Funktion der  $API_{th}$  ist besonders die Substratspezifität des Enzyms (in Abhängigkeit des Verhältnisses  $\alpha:\beta$  in den Hybriden) interessant. Vergrößerung des Anteils von  $\beta$  (in der Reihe  $\alpha_{12}$ ,  $\alpha_{10}\beta_2$ ,  $\alpha_8\beta_4$  und  $\alpha_6\beta_6$ ) ergibt eine Erniedrigung der Aktivität gegenüber Peptiden mit lipophilen Aminosäureresten, aber eine Erhöhung der Aktivität gegenüber sauren Peptiden (z. B. Asp-Gly, Glutaminsäure-Paranitroanilid). Die lineare Abhängigkeit dieser Aktivitäten vom  $\alpha:\beta$  (bzw.  $\beta:\alpha$ )-Verhältnis und auch Inhibitionsversuche lassen schließen, daß vermutlich beide Untereinheiten unabhängig voneinander mit verschiedenen Spezifitäten katalytisch aktiv sind (einfacher Multienzymkomplex).  $API_{th}$  ist ein Metallenzym mit 16 bis 24 (je nach Präparat) Metallatomen (Zink, Kobalt), wobei vermutlich ein Teil (12) im aktiven Bereich und die restlichen Metallatome (4 bis 12) zur Stabilisierung gebunden sind. Wegnahme ( $EDTA$ , Apoenzym) bzw. Abdissoziieren in metallfreien Puffern (temperaturabhängig, Bindungsgleichgewicht) der Metallatome führt zur vollständigen bzw. teilweisen Thermolabilität der  $API_{th}$ , was die thermostabilisierende Rolle der Metallatome zeigt (Teil der Gesamtstabilisierung).

Die Metallstabilisierung ist auch wichtig bei den thermophilen und mesophilen neutralen Proteasen aus *Bac. stearothermophilus*. Diese bakteriellen Endopeptidasen mit neutralem PH-Optimum sind monomere extrazelluläre Enzyme, eng verwandt mit dem Thermolysin aus *Bac. thermoproteolyticus*. Wie bei den Aminopeptidasen wird bei 37° eine thermolabile und bei 55° eine thermostabile neutrale Protease im *Bac. stearothermophilus* gebildet. Beide Temperaturformen werden durch Calciumionen stabilisiert, wobei bei der thermostabilen Protease die Calciumionen ähnlich wie bei dem thermostabilen Thermolysin stärker gebunden sind als bei der thermolabilen (mesophilen) Form. Die Differenz in den Calciumbindungskonstanten und damit in der Thermostabilisierung in den beiden Formen sollte auf dem strukturellen Unterschied (Aminosäuresequenz, räumliche Strukturen) der beiden Proteasen beruhen. Es ist beabsichtigt, durch strukturellen Vergleich dieser Temperaturvarianten auf der Basis der bekannten Struktur des Thermolysins und der Bindungsstellen der 4 stabilisierten Calciumatome in der Proteinkette die strukturelle Ursache der Thermostabilisierung (Stabilisierung durch Calciumionen, besondere Aminosäuresequenzen) zu ermitteln. Rückschlüsse sind dann möglich auf die ähnliche Situation bei den thermostabilen Aminopeptidasen. Autoreferat

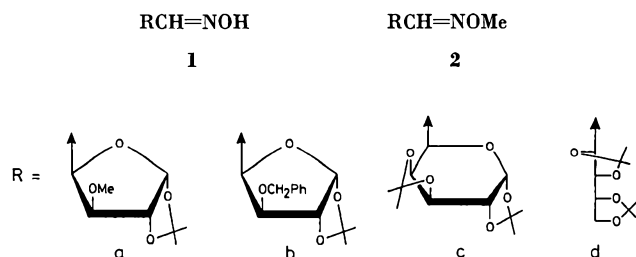
## Gastvorlesung an der Universität Bern

29 mars 1973

J. M. J. TRONCHET et N. LE-HONG (Institut de chimie pharmaceutique de l'Université de Genève), *C-glycosides isoxazoliques à intérêt pharmacologique potentiel*

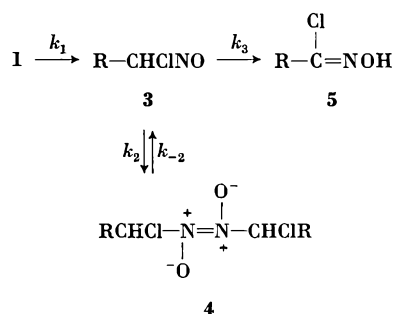
Les oximes d'aldéhydo-sucres constituent d'excellents points de départ pour la synthèse de C-glycosides isoxazoliques, isoxazoliniques et furoxanniques et peuvent être également utilisées à l'allongement de la chaîne carbonée d'une molécule de sucre.

Les oximes (1) suivantes et leurs analogues O-méthylés (2) ont été préparés par action des hydroxylamines adéquates sur des aldéhydo-sucres.



Tous ces composés existent en solution sous forme d'un mélange des isomères *syn* et *anti*. L'analyse conformationnelle effectuée par RMN a montré que les isomères *syn* existent sous forme de conformères dans lesquels la double liaison C=N éclipse une simple liaison voisine alors que leurs isomères *anti* adoptent de façon prépondérante des conformations décalées à ce niveau<sup>1</sup>.

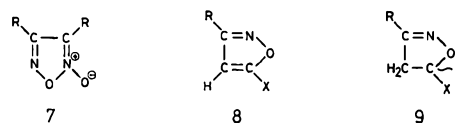
Le traitement des oximes 1 par du chlore à température inférieure à  $-20^\circ$  donne lieu à la suite de réactions suivante qui conduit en définitive quantitativement aux chlorures d'hydroxymoye 5



L'étude par RMN à  $t^0$  variable a permis de déterminer les paramètres thermodynamiques de l'équilibre  $2 \rightleftharpoons 3$  a :  $\text{CDCl}_3$ ,  $\Delta G_{24}^0 = 2,87 \pm 0,15 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ ,  $\Delta H^0 = 15 \pm 1,5 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ ,  $\Delta S^0 = 40 \pm 2 \text{ u} \cdot e$ ;  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ ,  $\Delta G_{30}^0 = 0,67 \pm 0,02 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ ,  $\Delta H^0 = 10,8 \pm 1 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ ,  $\Delta S^0 = 32 \pm 3 \text{ u} \cdot e$ . Les paramètres cinétiques de la réaction  $4 \rightleftharpoons 3$  a (UV,  $\text{CHCl}_3$ ) sont les suivants :  $\Delta G_{31}^\ddagger = 20,40 \pm 0,6 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ ,  $\Delta H^\ddagger = 19 \pm 2 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -5 \mp 3,5 \text{ u} \cdot e$ .

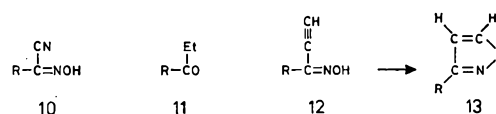
La réaction de prototropie  $3 \rightarrow 5$  est très sensible à la polarité du solvant. Très lente dans les solvants peu polaires elle est accélérée par une augmentation de leur polarité et devient très rapide dans les solvants polaires protiques. Les O-méthyl-oximes 2 sont réfractaires à la chloration mais les analogues O-méthylés de 5 sont stables et ont pu être préparés par une autre voie. Toutes ces observations sont en faveur d'un mécanisme  $S_N2'$  pour la chloration des oximes. Bien que les dérivés *gem*-chloro-nitroso 3 possèdent un carbone asymétrique de plus que les oximes de départ, un seul des deux diastéréoisomères possibles est formé sans doute du fait que, comme le montre l'analyse conformationnelle, les deux faces de la double liaison C=N des oximes de départ sont, dans tous les cas, d'une accessibilité très différente<sup>2</sup>.

Les chlorures d'hydroxymoye 5 constituent une nouvelle classe d'intermédiaires de synthèse en chimie des sucres dont nous allons décrire un certain nombre d'applications.



Traités par une base (nucléophile) ces composés fournissent

l'oxyde de nitrile, instable, correspondant 6  $\text{R-C}\equiv\text{N}^+-\text{O}^-$  qui en l'absence de nucléophile ou de dipolarophile se dimérise en fournissant quantitativement un nouveau type de C-glycosides les C-glycosides furoxanniques 7. Opposés à des dipolarophiles acétyléniques  $\text{XC}\equiv\text{CH}$  ou oléfiniques  $\text{XCH}=\text{CH}_2$  les oxydes de nitriles 6 fournissent avec d'excellents rendements de nouvelles classes de C-glycosides, les C-glycosides isoxazoliniques 8 et  $\Delta_2$ -isoxazoliniques 9 respectivement<sup>3</sup>.



Le traitement des chlorures d'hydroxymoye 5 par des nucléophiles permet des allongements de la chaîne carbonée du sucre de départ. L'action des cyanures alcalins fournit ainsi 10, tandis que celle du bromure d'éthylmagnésium conduit à 11. De la même façon, on obtient par traitement de 5 par du bromure d'éthynylmagnésium un mélange de 12 et 13. L' $\alpha$ -éthynyl-oxime 12 est un composé stable cyclisable en 13, en milieu alcalin. Les nouveaux C-glycosides préparés sont potentiellement intéressants du point de vue pharmacologique.

Autoréférent

<sup>1</sup> J.M.J. TRONCHET, F. BARBALAT-REY et N. LE-HONG, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 2615.

<sup>2</sup> J.M.J. TRONCHET, B. BAEHLER, N. LE-HONG et P.F. LIVIO, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 921; J.M.J. TRONCHET, F. BARBALAT-REY, N. LE-HONG et U. BURGER, *Carbohydrate Research*, sous presse.

<sup>3</sup> J.M.J. TRONCHET, A. JOTTERAND et N. LE-HONG, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 2569; J.M.J. TRONCHET, A. JOTTERAND, N. LE-HONG, F. PERRET, S. JACCARD-THORNDALH, J. TRONCHET, J.M. CHALET, L. FAIVRE, C. HAUSSER et C. SEBASTIAN, *ibid.* 53 (1970) 1484.

## Erratum

Im Vortragsreferat J. EGGERS in *Chimia* 27 (1973) 173, Abb. 2, Abszissenachse, muß es heißen: *Entwicklungszeit [min]* (statt *Belichtungszeit [min]*).

# pretema ag

## DRUCKLUFT - ENTFEUCHTER

wasserfreie Druckluft schützt:

- ▶ pneumatische Steuerungen
- ▶ Druckluft-Werkzeuge usw. vor Korrosion und Verschleiß
- ▶ 10 Normtypen 25–1000 Nm<sup>3</sup>/h, 14 atü
- ▶ Spezialanlagen auf Anfrage



PRETEMA-Raumluft-Entfeuchter PR 200-HG in einem Zuckerlager

## RAUMLUFT - ENTFEUCHTER

entziehen der Luft Feuchtigkeit:

- ▶ erleichtern die Fabrikation hygroskopischer Güter
- ▶ schützen gelagerte Materialien vor Feuchteschäden
- ▶ 5 Normtypen für alle Raumgrößen und Temperaturbereiche
- ▶ Wasserentzug: 16–60 l/Tag
- ▶ steckerfertig
- ▶ fahrbare oder stationäre Anlagen

## KLIMA - ANLAGEN

- ▶ Fenster-Klimageräte von 1300 bis 5000 kcal/h
- ▶ Klimatruhen, luft-, wassergekühlt
- ▶ Klimaschränke 9000–45000 kcal/h

## INDUSTRIE-KÄLTEANLAGEN LABOR -KÄLTEANLAGEN

- ▶ Flüssigkeitskühler
- ▶ Wechseltemperaturbäder – 100 °C
- ▶ Materialprüfschränke
- ▶ explosionsgeschützte Anlagen

Unverbindliche Beratung durch Fachleute

8903 Birmensdorf-Zürich  
Telephon 051 / 95 47 11



Gegründet 1925

## Neuerscheinung

Dr. Horst Drawe

## Angewandte Strahlenchemie

114 Seiten. Mit 23 Abbildungen und 25 Tabellen. Kunststoffeinband DM 38,-.  
ISBN 3-7785-0275-1

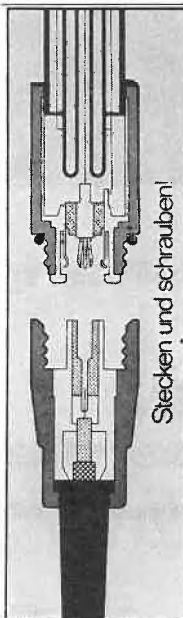
Die Angewandte Strahlenchemie ist eine junge Wissenschaft mit einem heute bereits sehr breiten Spektrum der Anwendung.

Die vorliegende Monographie gilt als die erste Arbeit auf diesem Gebiet und soll dazu beitragen, den Chemikern, Physikern, Biologen, Medizinern und Technikern einen Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten und die theoretischen Grundlagen dieses Gebietes zu geben. Schwerpunkt dieses Buches ist die Anwendung ionisierender Strahlung in der präparativen und technischen Chemie. Außerdem werden die Strahlenquellen, Strahlenschutz, präparative Strahlensynthesen, die Lackhärtung, Kunststoffverbesserungen, Textilien, biologische und medizinische Anwendungen sowie die Wirtschaftlichkeit der Strahlenverfahren behandelt. Dabei soll vor allem der Praktiker im Laboratorium und in der Industrie angesprochen werden. Ein reichhaltiges Literaturverzeichnis erleichtert die Einarbeitung in die Materie.

Ausführliche Prospekte stehen zur Verfügung:  
69 Heidelberg, Postfach 727.

**Dr. Alfred Hüthig Verlag**

Heidelberg · Mainz · Basel



*Schleiffer*

## Schott-Elektroden mit Steckkopf

- keinen Kabelsalat beim Bereitstellen der Elektroden
- pH-Meßgerät und Kabellänge variabel
- nur 1 Anschlußkabel für beliebige Meßelektroden
- feuchtigkeitsdicht und korrosionsbeständig
- sterilisierbar, da Kabel abgenommen werden kann
- einfachste Lagerhaltung, da unabhängig vom Kabel und Gerätestecker

**Louis Schleiffer AG, CH-8714 Feldbach, Tel. 055 42 22 12**

## Tauchkühler FT20 E mit Umwälzthermostat Paratherm U 4



Vielseitig verwendbare Kombination zum Temperieren außenstehender geschlossener Systeme bis  $-20^{\circ}\text{C}$ . Unabhängig können beide Geräte einzeln im Wärme- bzw. Kältebereich verwendet werden.  
Verlangen Sie Prospekte von der Generalvertretung



**Auer & Co. AG Zürich**

Sihlquai 131/133  
Postfach, 8031 Zürich  
Telephon 01 42 62 55



**MEMMERT**  
**HEINICKE**  
**RUNNE**  
**CATALIN**  
**HARTNER**  
**KREMP**

Brutschränke  
Wärmeschränke  
  
Laborglaswaschmaschinen  
  
Laborzentrifugen  
  
Gittermodelle  
  
Laborwaagen  
  
Mikroskope

**Armin Lüdi, Apparate**      Generalvertretung  
**3028 Spiegel-Bern, Bellevuestraße 112, Tel. (031) 53 83 53**

# neu



die neue Verschlussfolie  
für Laborgefäße

bemerkenswert:  
dehnungsfähig  
hitzebeständig  
reissfest  
Preis

Informieren Sie sich.  
Verlangen Sie Prospekt  
mit Preisangaben und  
Bezugsquellenverzeichnis

Noch besser, unser  
Einführungsangebot  
bis 31. 7. 1973:  
1 Proberolle  
10 cm x 40 m Fr. 22.-  
3 Rollen Fr. 60.-



## Carl Bittmann Basel

Petersgraben 33  
Postfach  
4003 Basel  
Tel. 061 25 29 88

### Glatte Flächen haltbar beschriftet

zum Beispiel Glas, Porzellan, Holz, Metall, Kunststoff, Papier, Leder usw.

TECH-PEN-Schreiber sind mit folgenden Farben lieferbar: rot, grün, gelb, blau, schwarz, weiß, orange, violett, rosa, aluminium und braun. Die Schreibspitzen sind auswechselbar (fein oder normal). TECH-PEN-Schreiber sind aus der Tube nachfüllbar und besitzen ein Druckventil.



Die schnelltrocknenden Farben sind weitgehend lösungsmittelbeständig und können nur mit Azeton entfernt werden. Sie sind witterungsfest.

Temperaturbeständig bis 500° C – die Farben gelb und orange bis 900° C. Ein TECH-PEN-Schreiber wird stets zusammen mit einer Tube Farbe für mehrere Füllungen in einem Klarsicht-Etui geliefert.

### Für raue Oberflächen

zum Beispiel Textilien, Leder etc. eignet sich besser der TEX-PEN-Schreiber. Er ist mit den Farben rot, gelb, schwarz und weiß erhältlich, welche schnell-trocknend, abriebfest und beständig sind gegen Witterung, Wasser, Oele und Fette. Nicht nachfüllbar.

### Unsichtbare bzw. fluoreszierende Markierungen

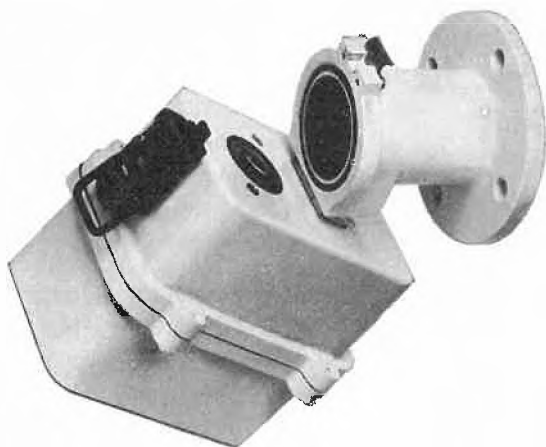
Für diesen Zweck gibt es eine Reihe von Schreib-, Zeichen- und Markierungsmitteln, z. B. Lacke, Tinten, Pasten, Puder, Farbstifte, Filzschreiber und Kreiden in verschiedenen Farben. Zum Sichtbarmachen wird eine Ultraviolett-Lampe mit kurz- und langwelligem Brenner benutzt.



Die Abbildung zeigt die UV-Lampe UVSL-25.

Weitere Informationen und Sonderdrucke durch  
VETTER KG. vorm. Ludwig Hormuth,  
6908 Wiesloch, Postfach 1348

## Rauch-Dichte-Messgerät RT



Für Umweltschutz ist  
**HAENNI Ihr Partner**

- Grenzwertanzeige
- Schreiberausgang
- hohe Stabilität
- volltransistorisiert
- preislich sehr attraktiv
- geeignet für Staub- und Trübungsmessung
- Filterüberwachung
- keine Verschmutzung der Optik

**HAENNI & Cie AG**  
Abteilung Elektronik

CH-3303 Jegenstorf 031/96 00 11



## Klimameß- und Klimaprüfschränke

Für alle Prüfvorschriften nach:

**DIN ISO MIL IEC DEF ASTM  
AFNOR usw.**

Außerdem liefern wir:

Pflanzenwuchsschränke und -kammern  
Kälte- und Wärmeschränke  
Wechseltemperaturschränke  
Vakuum-Klimaprüfschränke

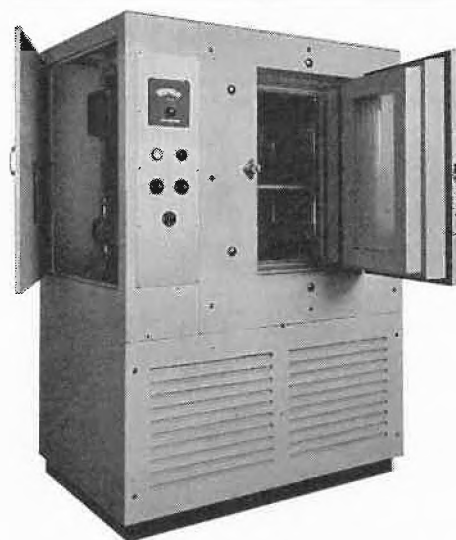
Kostenlose Beratung durch unsern Ingenieurdienst

**Autofrigor AG, 8052 Zürich**

Schaffhauserstraße 473  
Telephon 01 48 15 55

Vertretungen und Servicestellen in:

Baar, Basel, Bern, Biel, Charrat, Chur, Fribourg, Genève, Lausanne, Luzern, Martigny, St. Gallen



Begehbare Klima- und Temperaturprüfkammern  
Salzsprüh-Testkammern  
Lüftungs- und Klimageräte  
Befeuchter und Entfeuchter

## Praxis Technik Industrie

Heute herrscht immer deutlicher die Einsicht, daß sich die optimale Führung und Ausbeute eines Betriebes nicht nur auf modernste Maschinen und elektronische Einrichtungen stützt. Mehr menschliche Belange vornehmlich im Bereich der

### Hygiene und Arbeitsphysiologie

werden immer intensiver mit wissenschaftlichen Methoden studiert und analysiert. Die Resultate solcher Studien sind dazu bestimmt, Wesentliches zum Erfolg der Produktion beizutragen. Die folgenden Beiträge kompetenter Wissenschaftler sprechen dafür.

Die 17. ACHEMA in Frankfurt am Main (20. bis 27. Juni 1973) dürfte für den Chemiker jeder Sparte zu den bedeutendsten Ereignissen des Jahres zählen. Die Juni-Ausgabe der *Chimia* wird in die ACHEMA einführen.



### Das Institut für Hygiene und Arbeitsphysiologie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

Von E. Grandjean \*

#### Historische Entwicklung

Das Institut für Hygiene ist im Jahr 1900 gegründet worden. Bis 1950 waren die Gewerbehygiene, unter der Leitung von Professor O. Roth (1900–1920), und die Wasser- und Wohnhygiene, unter der Leitung von Professor W. von Gonzenbach (1920–1950), die hauptsächlichsten Tätigkeitsgebiete des Institutes.

Im Jahre 1950 erhielt das Institut den Auftrag, sich mit den aktuellen Problemen der Hygiene, insbesondere der technischen Hygiene, aber auch der Arbeitsphysiologie und der Industrietoxikologie, zu befassen.

#### Neue Schwerpunkte

Die allgemeine Entwicklung in der Wissenschaft und der Industrie hat in den letzten zwei Jahrzehnten neue Probleme aufgeworfen: die zunehmende Verschmutzung der Umwelt, die steigende Lärmbelastung und, in der Industrie, die Wandlung von der Schwerarbeit zu Tätigkeiten mit hoher Beanspruchung des Nervensystems (Streß, Monotonie, Ermüdung).

Entsprechend diesen neuen Problemen sind am Institut für Hygiene und Arbeitsphysiologie folgende Arbeitsrichtungen entwickelt worden:

#### – Arbeitsphysiologie

Die auf diesem Gebiet behandelten Probleme sind die physiologische Gestaltung von Arbeitsplätzen, die Anpassung der Geräte, Maschinen, Sitze, Arbeitszeiten, Umgebungsbedingungen an die physiologischen Bedürfnisse des Menschen. Ferner gehört in diesen Bereich die Analyse der Arbeitsbelastung und der Ermüdung.

#### – Umwelthygiene

Das Institut hat sich auf das Studium der Lärmbelastung und der Luftverunreinigung konzentriert. In verschiede-

nen Ortschaften wurden systematische Untersuchungen über die Umweltbelastung durch Staub, Schwefeldioxid, Kohlenmonoxid, Stickoxid, Kohlenwasserstoffe, Aldehyde und Benzpyren ausgeführt.

Zusammen mit dem Laboratorium für Lärmbekämpfung der EMPA hat das Institut physiologische Untersuchungen über die Wirkungen des Fluglärms und des Verkehrslärms durchgeführt. Gleichzeitig wurden an verschiedensten Orten die Lärmbelastungen gemessen und analysiert.

#### – Technische Hygiene

Auf diesem Gebiet steht die Luftqualität in Arbeits- und Aufenthaltsräumen im Vordergrund des Interesses. Der Staubgehalt und die Zahl der Mikroorganismen in Arbeitsräumen, in Spitälern und unter standardisierten Laboratoriumsbedingungen wurden untersucht. Ferner wurden die bakteriellen Immissionen in der Umgebung von Kläranlagen analysiert.

#### – Verhaltensbiologie

Entsprechend der zunehmenden nervösen Beanspruchung des modernen Menschen schien es sinnvoll zu sein, sich auf dem Gebiet der Grundlagenforschung mit den modernen Richtungen der Verhaltensforschung zu befassen. Eine besondere biologische Gruppe des Institutes hat Forschungen über die Beziehungen zwischen Hirnstruktur und Verhalten beim Tier durchgeführt, wodurch Einblicke in die Steuerung elementarer Lebensvorgänge wie Ermüdung, Nahrungsaufnahme, soziales Verhalten und Anlernen gewonnen werden konnten. Die von dieser Forschungsgruppe entwickelten Methoden der quantitativen Erfassung von Verhaltensweisen gestatten Untersuchungen über toxikologische und physiologische Auswirkungen moderner Sucht- und Genußmittel.

Die Arbeiten und Tätigkeiten des Institutes sind ausgesprochen problembezogen. Es geht darum, Beiträge an den Schutz der Gesundheit und an die Erhöhung der Lebensqualität zu leisten.

\* Prof. Dr. med. Etienne Grandjean  
Professor für Hygiene, insbesondere Arbeits- und technische Hygiene, sowie angewandte Arbeitsphysiologie, ETH-Z



## Arbeitszeiten und Arbeitspausen

H. Fischer \*

Auch wenn unsere Leistungsgesellschaft die Produktivität jedes einzelnen immer wieder zu steigern versucht, wird sie sich damit abfinden müssen, daß eine obere Grenze der individuellen und kollektiven Leistungsfähigkeit einmal erreicht wird. Die üblicherweise ergriffenen Maßnahmen zur Leistungssteigerung sind die folgenden: Verbesserungen am Arbeitsplatz (dazu gehören Rationalisierung und eine adäquate Ergonomie), Erhöhung der Leistungsmotivation (dazu gehört die Entlohnung und die Bekämpfung der Monotonie) und eine arbeitspsychologisch optimale Zeiteinteilung bei der produktiven Tätigkeit im Betrieb. Von dieser Arbeitszeit soll hier die Rede sein.

Die Arbeitszeiten und Arbeitspausen können unter ganz verschiedenen Gesichtswinkeln betrachtet werden; etwa folgende Problemkreise können anvisiert werden: tägliche Arbeitszeiteinteilung (Pausen usw.), Arbeitszeitverkürzung, Freizeitgestaltung in ihrer Wirkung auf die Leistung am Arbeitsplatz (Schlaf, Hobbies usw.).

### 1. Tägliche Arbeitszeit

Die menschliche Arbeitskraft ist nicht mit einer Maschine vergleichbar. Eine Maschine läuft mit einer Regelmäßigkeit, auf die sie eingestellt worden ist. Läuft sie fünfzehn Stunden, leistet sie genau fünfzehnmal mehr als in einer Stunde. Beim Menschen darf man eine solche Regelmäßigkeit in der Leistungsvollbringung nicht erwarten. Der Mensch braucht nicht nur Pausen und Erholung, während seiner Arbeitszeit leistet er zudem auch nicht zu jeder Stunde gleich viel.

Steht der arbeitende Mensch unter Zeit- oder Termin- druck, führt dies im allgemeinen nicht zu Leistungssteigerungen, ja, oft tritt das Gegenteil ein, weil das Gehetztsein oft eine raschere Ermüdung bewirkt.

Viele Untersuchungen zur Einteilung der Arbeitszeit beruhen auf der Annahme körperlicher Anstrengungen. *Grandjean* (1967) unterstreicht die physiologischen Gesetze des Wechsels zwischen Kräfteverbrauch und Kräfte restitution, also zwischen Arbeit und Ruhe. Dabei gelten diese Gesetze auch bei das Nervensystem beanspruchenden Tätigkeiten.

Da sich die Arbeitsplätze gegenwärtig stark wandeln, und zwar von der reinen körperlichen Tätigkeit weg zu den Entscheidungsfunktionen, sind heute Faktoren wie geistige Konzentration, Beanspruchung der Sinnesorgane bei Kontrolltätigkeiten usw. immer wichtiger.

Je nach Tätigkeit sind Pausen wesentlich. Die Frage bleibt aber offen, wie lange solche Pausen andauern sollen. Der sogenannte Erholungswert ist am Anfang der

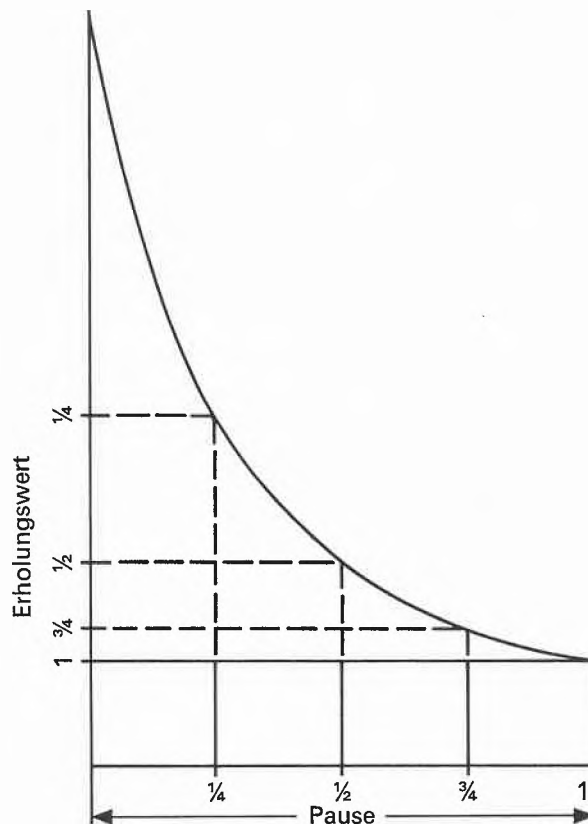


Abb. 1. Schematische Darstellung des Erholungswertes einzelner Pausenteile (nach *Lehmann*)

Pause erheblich größer und nimmt anfänglich rasch, später nur langsam ab.

So wie die Erholung nicht gradlinig zunimmt, so nimmt auch die Ermüdung nicht gradlinig zu, sondern sie ist desto stärker, je länger eine Tätigkeit bei vorhandener Ermüdung durchgeführt wird. Dabei hat es sich gezeigt, daß mehrere kurze Erholungspausen bei insgesamt gleicher Länge eine fortschreitende Zunahme der Ermüdung besser verhindern können als wenige längere Pausen (siehe *Taschenbuch Mensch und Arbeit 1970/1971*, München, S. 152–3).

In diesem Zusammenhang hat *Graf* (1961) den Einfluß von Pausen auf die Arbeitsleistung demonstriert, indem er Versuchspersonen während dreißig Tagen einfache Additionen ausführen ließ, und zwar drei Stunden täglich. Eine Gruppe ( $P_0$ ) arbeitete durchgehend ohne Pause, eine zweite Gruppe ( $P_3$ ) hatte drei Pausen von zwei, vier und sechs Minuten nach jeweils dreiviertel Stunden, und eine dritte Gruppe ( $P_{11}$ ) hatte elf Pausen von einer halben, einer und zwei Minuten Dauer nach jeweils einer Viertelstunde. Die Summe der Pausenzeiten war bei der zweiten und dritten Gruppe gleich (zwölf Minuten), und zwar mit einem Anteil von 6,7 % der Arbeitszeit.

\* Prof. Dr. Hardi Fischer  
Institut für Verhaltenswissenschaft der ETH  
Abteilung Allgemeine Didaktik und Experimentelle Psychologie

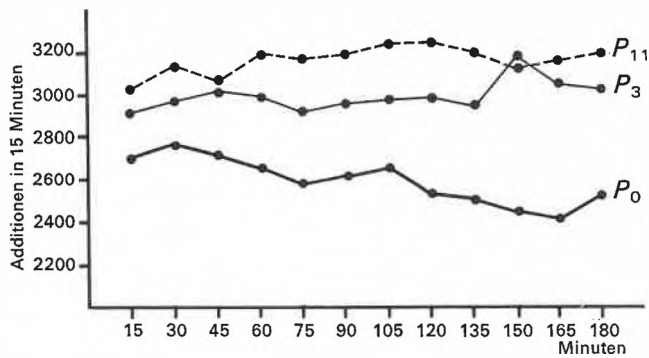


Abb. 2. Einfluß von Pausen auf die Arbeitsleistung (3stündiges Rechnen)  
Additionen in 15 Minuten

$P_0$  = ohne Pause

$P_3$  = Pausen von 2, 4 und 6 Minuten nach 45, 90 und 135 Minuten  
(total 12 Minuten)

$P_{11}$  = Pausen von 1/2, 1 und 2 Minuten nach je 15 Minuten  
(total 12 Minuten)

Pausendauer in % der Arbeitszeit: 6,7 %

Mehrleistungen:  $P_3 = 5,6\%$   $P_{11} = 9,8\%$  (nach O. Graf)

Das Bild der durchschnittlichen Leistungen zeigt, wie die Leistungskurve der ersten Gruppe als Folge der Ermüdung langsam absinkt. Die beiden andern Gruppen konnten ihr Leistungsniveau aufrechterhalten.

Beobachtungen zeigen immer wieder, daß diese positive Wirkung von Kurzpausen auch über längere Zeit anhält. Werden diese Kurzpausen nicht offiziell angeordnet oder eingeführt, dann suchen die Arbeiter auf ihre Art die nötige Erholung, indem sie Arbeit vortäuschen, sich aber tatsächlich erholen; dabei ist aber der Erholungswert von offiziellen Pausen aus psychologischen Gründen größer.

Zu berücksichtigen ist in diesem Zusammenhang auch die auf die 24 Stunden eines Tages ungleich verteilte Leistungsbereitschaft des Organismus, wie dies in Abb. 3 dargestellt ist.

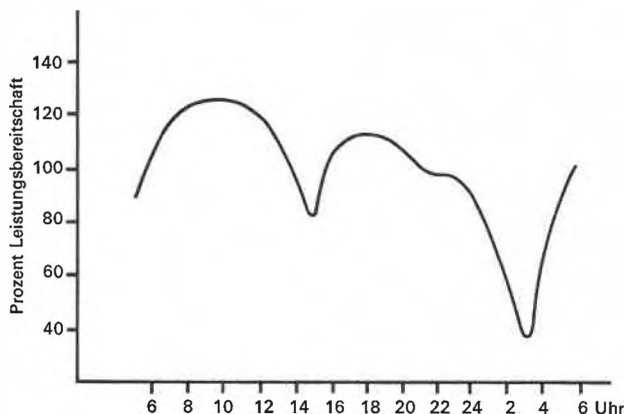


Abb. 3. Schwankungen der physiologischen Leistungsbereitschaft über 24 Stunden (nach O. Graf)

Wie wichtig ein Tagesrhythmus ist, erkennen wir bei Überseereisen, wenn dieser Rhythmus plötzlich unterbrochen oder verschoben ist, so daß die übliche Leistungsfähigkeit nicht mehr vorhanden ist. Deshalb ist auch eine private Zeitplanung jedes einzelnen von Vorteil (siehe unter 3).

Nicht unerwähnt bleiben darf die Beobachtung, daß Müdigkeit oft das Ergebnis einer fehlenden Motivation und der Langeweile ist.

## 2. Arbeitszeitverkürzung

Im Zeitalter der generellen Tendenz zur Arbeitszeitverkürzung ist es wenig angezeigt, darüber zu diskutieren, was eine Arbeitszeitverlängerung mit sich brächte, obschon hier möglicherweise ein Schlüssel zum Abbau des Arbeitskräfte-mangels liegen könnte. Leider bestätigt sich diese Hypothese nicht, denn es zeigt sich, daß die Produktion durch Verlängerung der Arbeitszeit nicht einfach vergrößert werden kann. Die meisten Arbeiter halten unabhängig von der Dauer der Präsenzzeit eine gewisse Tagesleistung ein, wie aus verschiedenen wissenschaftlichen Beobachtungen ersichtlich ist. Im Falle von Arbeitszeitverkürzungen stieg die auf die Stunde bezogene Arbeitsleistung, vorausgesetzt allerdings, die Verkürzung nehme nicht extreme Formen an. Die Gesamtleistung blieb also nach der Arbeitszeitverkürzung annähernd dieselbe. Umgekehrt zeigt sich oft, daß Überstunden wenig mehr einbringen, besonders dann, wenn Überstunden vorgängig angekündigt wurden, so daß jeder sich darauf einstellen kann. Für die meisten Tätigkeiten dürfte die optimale Leistungsfähigkeit bei etwa acht Stunden täglich liegen.

Arbeitszeitverkürzung, gekoppelt mit dem Wunsch nach Aufrechterhaltung der bisherigen gesamten Leistungskapazität, kann zu Überforderungen und Streß führen, die ihrerseits die Gesundheit beeinträchtigen. Besonders bei älteren Mitarbeitern ist der so angerichtete Schaden groß.

Arbeitszeitverkürzungsfragen stehen in engem und direktem Zusammenhang mit der Einteilung der Arbeitszeit (siehe Punkt 1). So dürften die Probleme der verkürzten und der verlängerten Mittagspausen und damit im Zusammenhang die geforderten gleitenden Arbeitszeiten eine große Rolle spielen.

Die Tendenz vieler Menschen, einen Arbeitsplatz mit möglichst viel persönlicher Freiheit zu suchen, gleicht einer Jagd nach einem vermeintlichen Statussymbol. Je mehr Freiheit in der Zeiteinteilung, desto höher ist man angeblich in der menschlichen Hierarchie. Dabei äußert sich hier ein legitimes Bedürfnis, den Tagesrhythmus den individuellen Bedürfnissen des eigenen Organismus anzupassen.

Daß junge (vielleicht unverheiratete) Menschen heute mit einem Halbtagsgehalt auskommen können (was früher nicht denkbar war), kommt diesen Wünschen entgegen und verstärkt die Tendenz einer sinkenden Arbeitsmoral. Die außerberufliche Schwarzarbeit, ursprünglich zum Zweck der Gehaltsverbesserung ausgeübt, ist vielerorts wieder im Schwinden begriffen, weil eben die Gehälter die materiellen Wünsche meist zu befriedigen vermögen und weil die Idealvorstellung einer Arbeit nicht mehr allein vom Gehalt, sondern eben von der oben zitierten persönlichen Freiheit bestimmt wird.

## 3. Freizeitgestaltung

Die Arbeitszeit und das Arbeitsverhalten im Betrieb oder in der Verwaltung kann nicht getrennt von der Gestaltung der Freizeit betrachtet werden. Arbeits- und Freizeit beeinflussen sich gegenseitig.

Bekannt sind Verhaltensweisen in der Freizeit, die sich auf das Verhalten am Arbeitsplatz auswirken. Genügend Schlaf und eine gesunde Atmosphäre in der Familie wirken sich am Arbeitsplatz positiv aus. Das individuelle Schlafbedürfnis liegt etwa zwischen sechs und neun Stunden, wobei der Erwachsene durchschnittlich rund acht Stunden Schlaf benötigt. Natürlich kann man auch mit zu wenig Schlaf arbeiten, aber die Anstrengungen sind dabei größer. Zudem nehmen Reizbarkeit und Arbeitsunlust bei ständigem Schlafmanko zu, und die persönliche Initiative sinkt deutlich ab. Je nach Arbeitsplatz kann auch nur ein sol-

chermaßen überforderter Mitarbeiter die Stimmung eines ganzen Teams beeinträchtigen, so daß die Leistung des ganzen Teams absinkt. Ähnliche Beobachtungen können gemacht werden im Zusammenhang mit übermäßigem Alkoholgenuß am Vorabend, der sich auf die individuelle und von da möglicherweise auf die kollektive Arbeitskapazität negativ auswirkt. Dermaßen schlecht motivierte Arbeiter klagen dann auch ständig über die zu lange dauernde Arbeitszeit.

Genügend Bewegung für Berufe, in denen Sitzarbeit vorherrscht, Aufpumpen der Lungen im Falle lufthygienisch schlechter Verhältnisse am Arbeitsplatz, angemessene Ernährung, all das sind Faktoren, die jeder einzelne beein-

flussen kann, um sein Wohlbefinden am Arbeitsplatz zu erhöhen. Erst die Kenntnis dieser individuellen Gewohnheiten in der Freizeit erlaubt es, Fragen der Arbeitszeiten und Arbeitspausen unter Ausschluß vieler subjektiver Einflußgrößen im richtigen Lichte zu erkennen.

#### Literatur

Otto Graf, Arbeitszeit und Arbeitspausen, in *Handbuch der Psychologie*, Band 9, Göttingen 1961.

E. Grandjean, *Physiologische Arbeitsgestaltung*, Leitfaden der Ergonomie, Thun/München 1967.

*Taschenbuch Mensch und Arbeit 1970/1971*, 3. Auflage, München 1970.



## Luftqualität in Arbeitsräumen

Von E. Reber \*

Wenn von Luftqualität in Arbeitsräumen gesprochen wird, so ist vorerst die Frage zu beantworten, was für Qualitätsanforderungen gestellt werden oder gestellt werden müssen.

Es kann z. B. erwartet oder verlangt werden, daß die atembare Luft

- die gleiche Qualität aufweist wie in einem Luftkurort, d. h. sie muß frei von jeglichen Fremdstoffen, gas-, dampf- oder staubförmiger Natur sein,
- gleich sein soll wie außerhalb des Betriebes, wobei hinter ein derartiges Postulat ein Fragezeichen gesetzt werden muß, weil die Qualität der Außenluft von Lage und Standort eines Betriebes abhängig ist,
- nur Luftverunreinigungen in einer Konzentration enthalten darf, daß das Personal durch die Fremdstoffe nicht belästigt wird. Dieses Postulat wird vor allem von russischen Gewerbehgienikern gestellt und ist vielfach Grundlage russischer Grenzwerte,
- keine Fremdstoffkonzentrationen enthalten darf, die zu chronischen oder subchronischen Erkrankungen führen können.

Auf die Möglichkeit, durch technische Maßnahmen Bedingungen zu schaffen, die den Postulaten a) und b) gerecht werden, soll hier nicht eingegangen werden.

Ziel der Unfallverhütung ist es: durch bestimmte Arbeitsverfahren, entsprechende Absaugungen und Ventilations-einrichtungen, Verwendung eines persönlichen Schutzes oder den Ersatz gefährlicher Stoffe durch harmlosere, Bedingungen zu schaffen, daß Erkrankungen beim Umgang mit gefährlichen Stoffen verhütet werden.

Aus dem Bericht der Schweizerischen Unfallversicherungsanstalt in Luzern *Ergebnisse der Unfallstatistik der 10. fünfjährigen Beobachtungsperiode 1963–1967* kann ent-

nommen werden, daß die Zahl der chronischen Vergiftungen, welche der SUVA gemeldet und von dieser übernommen wurden, 2029 Fälle umfaßt (Bagatel- und ordentliche Fälle). Die Zahl der andern Erkrankungen, darunter fallen Staublungen, verursacht durch Asbest, Quarz und andere Stäube sowie Hautkrebse, Infektionskrankheiten, beträgt 1868.

Es ist nun Aufgabe der Betriebe, die bereits erwähnten notwendigen technischen Maßnahmen zu treffen, damit eine Luftqualität im Sinne von Postulat d) erhalten wird. Die Betriebe werden durch die Abteilung Unfallverhütung der SUVA bei ihren Bestrebungen unterstützt. Die Fachleute dieser Abteilung sind in der Lage, aufgrund ihrer Erfahrung und durch Messungen von Schadstoffkonzentrationen betriebliche Verhältnisse zu beurteilen, bestimmte Maßnahmen vorzuschlagen sowie deren Wirksamkeit zu überprüfen.

Als Unterlage für die Beurteilung der Fremdstoffkonzentration am Arbeitsplatz oder in Arbeitsräumen dienen die MAK-Werte, d. h. die maximal zulässige Konzentration am Arbeitsplatz während achtstündigem Aufenthalt. Die Interpretation dieses Wertes wird nachfolgend diskutiert.

#### 1. MAK-Werte

Nach D. Henschler sind die MAK-Werte geschaffen, den Menschen am Arbeitsplatz vor Gesundheitsschäden durch einwirkende Stoffe zu schützen. Die Grenzwerte müssen so niedrig gehalten werden, daß auch bei längerer Einwirkung keine Erkrankungen zu erwarten sind. Sie stellen jedoch keine Konstanten im naturwissenschaftlichen Sinne dar. Es ist deshalb auch nicht verwunderlich, daß beim Vergleich der Listen der europäischen und überseeischen Länder Abweichungen festgestellt werden.

Dies kann zweierlei Ursachen haben: einerseits die verschiedene Auffassung hinsichtlich Erkrankungsgrad und andererseits Abweichungen in der Meßmethodik.

\* Ernst Reber, dipl. Chemiker,  
Chef Sektion Chemie, Abteilung Unfallverhütung,  
Schweizerische Unfallversicherungsanstalt Luzern

Wie eingangs aufgeführt, sollen nach Auffassung russischer und japanischer Gewerbehygieniker bereits Schadstoffkonzentrationen, welche als Belästigung empfunden werden (schlechte Gerüche irgendwelcher Art) vermieden werden. Diese Grenzwerte sind entsprechend niedriger als europäische und überseeische Werte. Die europäischen und überseeischen Grenzwerte basieren auf der Auffassung, daß bei diesen Konzentrationen beim gesunden Menschen keine Erkrankungen wahrscheinlich sind. Maßgebend für diese Auffassung sind medizinische Untersuchungen und Tierversuche.

Der zweite Unterschied ist dadurch begründet, daß in den verschiedenen Ländern voneinander abweichende Meßmethoden angewendet werden. MAK-Wert und Meßmethodik müssen daher als eine Einheit betrachtet werden. Es ist unzulässig, Grenzwerte zu vergleichen, wenn nicht die zugrunde liegende Meßmethodik bekannt ist. Erstrebenswertes Ziel ist, daß wenigstens die europäischen Institute, welche sich mit Fragen der Gewerbehygiene befassen, zusammenarbeiten und sich auf bestimmte Methoden einigen. Ein fruchtbarer Erfahrungsaustausch existiert bereits auf dem Gebiete der Staubforschung.

## 2. Gefährdung durch verschiedene Luftverunreinigungen

Eine Auswahl von MAK-Werten soll einen Überblick geben über die Gefährlichkeit verschiedener Substanzen. Die Werte sind dem SUVA-Formular 1903, Ausgabe 1971, entnommen.

	ppm	mgm <sup>3</sup>
<b>1 Gase</b>		
<b>1.1 *«Inerte» Gase</b>		
Butan	500	1200
Kohlendioxid	5000	9000
Tetrafluordichloräthan	1000	7000
<b>1.2 Toxische Gase</b>		
Ammoniak	25	18
Arsenwasserstoff	0,05	0,2
Chlor	0,5	1,5
Fluor	0,1	0,2
Kohlenmonoxid	50	55
Phosgen	0,1	0,4
Schwefelwasserstoff	10	15
Stickstoffdioxid	5	9
<b>2 Dämpfe</b>		
Testbenzine	500	2000
Benzol	10	32
Styrol	100	420
Äthylalkohol	1000	1800
Methylalkohol	200	260
Phenol	5	19
Aceton	1000	2400
Methyläthylketon	200	590
Diäthyläther	400	1200
Perchloräthylen	50	340
Tetrachlorkohlenstoff	10	65
Trichloräthylen	50	260
Anilin	5	19
Pyridin	5	15
Diazomethan	0,2	0,4
Schwefelkohlenstoff	10	30
<b>3 Stäube</b>		
Blei		0,1 **
Cadmium		0,2
Kobalt		0,1
Quecksilber		0,1
SiO <sub>2</sub> und Silikate		**

\* Inert bezieht sich auf die Toxizität  
 \*\* werden neu überprüft

## 3. Abklärung des Risikos

Um das Risiko bei den verschiedenen Verfahren oder Arbeitsabläufen beurteilen zu können, müssen Messungen vorgenommen werden. Die Meßmethoden dafür sind sehr mannigfaltig. Man unterscheidet

- Entnahmeverfahren unter Anwendung einer für die Abscheidung der Luftverunreinigung aus dem Trägergas geeigneten Trennung und
- Meßverfahren, die eine direkte Kennzeichnung der Luftverunreinigung sowie deren Konzentrationsangabe ermöglichen.

Entsprechend den variablen Arbeitsverhältnissen ist in jedem Falle eine Großzahl Probeentnahmen oder Messungen erforderlich, um eine statistisch gesicherte Aussage zu erhalten. Es ist daher nach einer bestimmten Meßstrategie vorzugehen, wobei nach Messungen im Raum oder am Arbeitsplatz unterschieden werden muß. Da die MAK-Werte für einen täglich achtstündigen Aufenthalt festgelegt worden sind, ist in einem Meßprotokoll auch die effektive Zeit, welche eine Person an einem Arbeitsplatz verbringt, festzuhalten.

Eine kurze Übersicht über die zur Anwendung kommenden Verfahren soll die Ausführungen erläutern.

### 3.1 Unspezifische Bestimmungsmethoden

Bei brennbaren Gasen und Dämpfen können aufgrund dieser Eigenschaft Verbrennungsmethoden angewendet werden. Bei den häufig verwendeten Explosimetern wird das Gas-Luft-Gemisch katalytisch verbrannt. Die Verbrennungswärme ist ein Maß für die Konzentration.

Hydrocarbonanalyser finden Verwendung für Langzeitmessungen von Lösungsmitteldämpfen. Die Änderung der Luftionisation wird durch einen Flammenionisationsdetektor signalisiert. Die Signalthöhe ist proportional der Konzentration.

Diese Geräte haben den Vorteil der Direktanzeige. Kenntnis der zu messenden Luftverunreinigung und entsprechende Eichung ist aber Voraussetzung für den Einsatz.

### 3.2 Selektive Bestimmungsmethoden

Für halbquantitative, orientierende Messungen steht eine Großzahl von Gasspürröhrchen zur Verfügung, wobei die Ergebnisse dieser Messung eine Beurteilung des Momentzustandes ermöglichen. Sind Langzeitmessungen notwendig, werden Absorptionsverfahren angewendet, d. h. die verunreinigte Luft wird durch Frittenflaschen oder Impinger gesaugt, unter Messung der durchgesaugten Luftmenge. Die Aufarbeitung dieser Proben erfolgt im Laboratorium. Es sei hier besonders auf die Bestimmung von Schwefeldioxid, Schwefelwasserstoff, Quecksilberdampf, Lösungsmitteldämpfe hingewiesen. Lösungsmitteldämpfe können beispielsweise in bestimmten hochsiedenden Lösungsmitteln absorbiert werden. Diese Methode hat den Vorteil, daß der fragliche Schadstoff gaschromatographisch bestimmt werden kann.

Direkt anzeigende, meist mit Schreibern verbundene Geräte existieren für Kohlenmonoxid, Stickoxide usw.

Für die Messung von staubförmigen Luftverunreinigungen werden gravimetrische Verfahren eingesetzt. Der Staub wird auf Filtern, in Flüssigkeiten, elektrostatisch oder in Zyklonsonden, je nach Anforderung an den Abscheidungsgrad, abgeschieden. Alle nach diesen Verfahren gewonnenen Proben müssen im Laboratorium aufgearbeitet werden. Bei den Festkörpern muß unterschieden werden nach fibrogenen Stäuben und Stäuben mit Giftwirkung. Zu den fibrogenen Stäuben zählen Quarz und Asbest. Für die Beurteilung der Staubsituation ist hier die Kenntnis der Korngröße



Abb. 1. Anlage eines Einstellraumes mit künstlicher Lüftung

notwendig. Eine Bestimmung erfolgt durch Sedimentationsanalysen. Bei Stäuben mit Giftwirkung wie Blei, Quecksilber wird die Konzentration dieses Schadstoffes nach klassischen chemischen Methoden oder auf physikalisch-chemischem Wege bestimmt. Zu den klassischen Verfahren zählen photometrische Methoden (Bildung von gefärbten Metallkomplexen). Einer der bekanntesten Komplexbildner ist das Dithizon. Die Polarographie findet Anwendung bei der Bestimmung von Schwermetallionen, ebenso die Atomabsorptionsspektrometrie. Röntgenographische Untersuchungen erfolgen besonders bei Mineralien, wo eine bestimmte Kristallstruktur maßgebend für die Gesundheitsschädigung ist.

#### 4. Beurteilung und Schutzmaßnahmen

Die Abteilung Unfallverhütung betrachtet es als notwendig, daß nicht nur gezielte Untersuchungen in den Betrieben durchgeführt werden, sondern daß die gesammelten Er-

fahrungen auch einer breiten Öffentlichkeit zugänglich gemacht werden. Periodisch erfolgen in den *Schweizerischen Blättern für Arbeitssicherheit* Veröffentlichungen über die systematischen Arbeiten auf diesem Gebiet.

Nachfolgend wird eine Auswahl von Sicherheitsmaßnahmen beim Auftreten von bestimmten Schadstoffen diskutiert.

In Autoreparaturwerkstätten und Einstellräumen kann durch den Austritt von Abgasen laufender Benzinmotoren eine Vergiftungsgefahr entstehen. Um zu verhindern, daß unzulässige Kohlenmonoxidkonzentrationen auftreten, muß die verunreinigte Luft abgesaugt und durch eine gleich große Menge Frischluft ersetzt werden. Die Bemessung einer Lüftung sowie die Lage von Saugöffnungen muß abgeklärt werden. Den Betriebsbedingungen, wie Erwärmen und Abstellen von Motoren, Probelauf usw., ist Rechnung zu tragen.

Abb. 1 zeigt die Anlage eines Einstellraumes mit künstlicher Lüftung, Abb. 2 die direkte Absaugung der Auspuffgase.

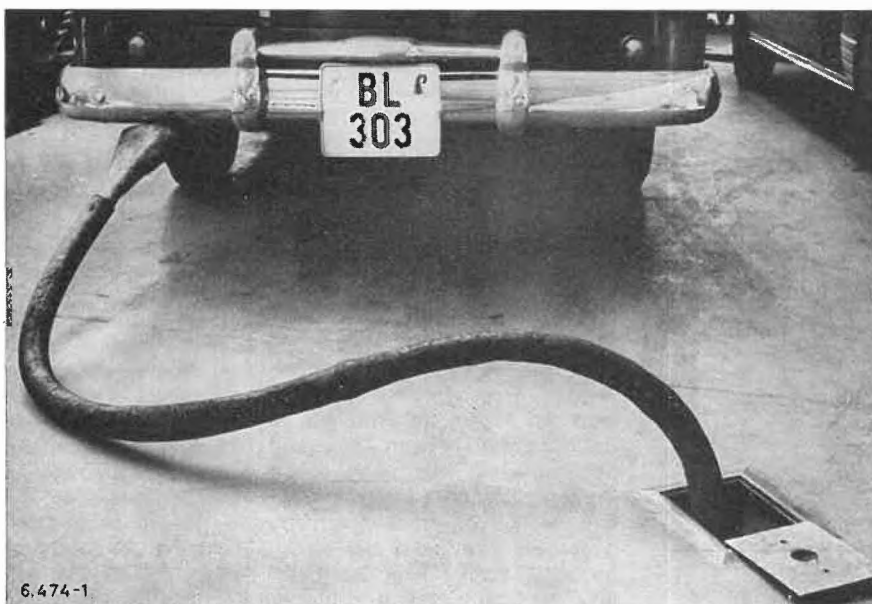


Abb. 2. Direkte Absaugung der Auspuffgase

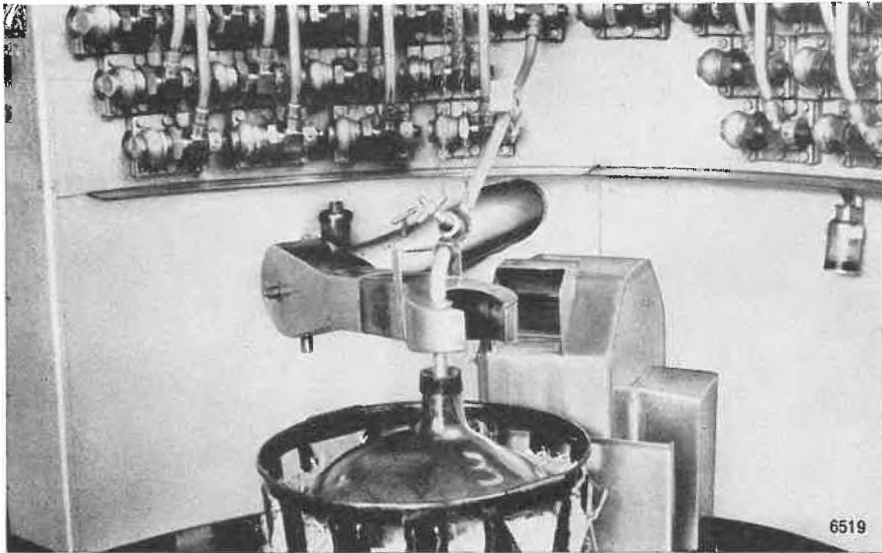


Abb. 3. Anlage zum Umfüllen von Lösungsmitteln

Bei der Verwendung von organischen Lösungsmitteln sind oft Maßnahmen zu treffen, die gleichzeitig vor Feuer- und Explosionsgefahr schützen. Die MAK-Werte aller organischen Lösungsmittel liegen weit unter den Explosionsgrenzen. Um zu verhindern, daß gesundheitsschädigende Dämpfe in die Arbeitsräume austreten können, läßt sich dies am wirksamsten durch die Verwendung geschlossener Apparate und Gefäße erreichen. Ist dies nicht zu vermeiden, so müßten mechanische Absaugungen angebracht werden. Es kann sich hier nicht um Raumventilationen, sondern in erster Linie um Absaugungen an den Entstehungsstellen handeln. Sind auch derartige Maßnahmen nicht möglich, so müssen geeignete persönliche Atem-

schutzgeräte zur Verfügung stehen. Bestimmte Probleme entstehen immer wieder beim Umfüllen von Lösungsmitteln. Abb. 3 zeigt eine Anlage zum Umfüllen dieser Lösungsmittel. Die Dämpfe werden an der Entstehungsstelle abgesaugt. Im Zusammenhang mit den Lösungsmitteln sei auf die besondere Gefährlichkeit des Benzols hingewiesen, weil dieses Lösungsmittel auf die blutbildenden Organe einwirkt und zu schweren Erkrankungen führen kann. Eine besondere Gruppe von Lösungsmitteln stellen die halogenierten Kohlenwasserstoffe dar, welche in der Metallentfettung sowie bei der Kleiderreinigung eingesetzt werden. In Dampfform wirken sie narkotisch und können zu chronischen und akuten Schäden führen. Auch hier gelten die gleichen Vorschriften wie bei den organischen Lösungsmitteln. Abb. 4 zeigt einen automatischen Metallentfettungsapparat.

In chemischen Laboratorien, aber auch industriell, wird Quecksilber in großen Mengen verwendet. Infolge seines

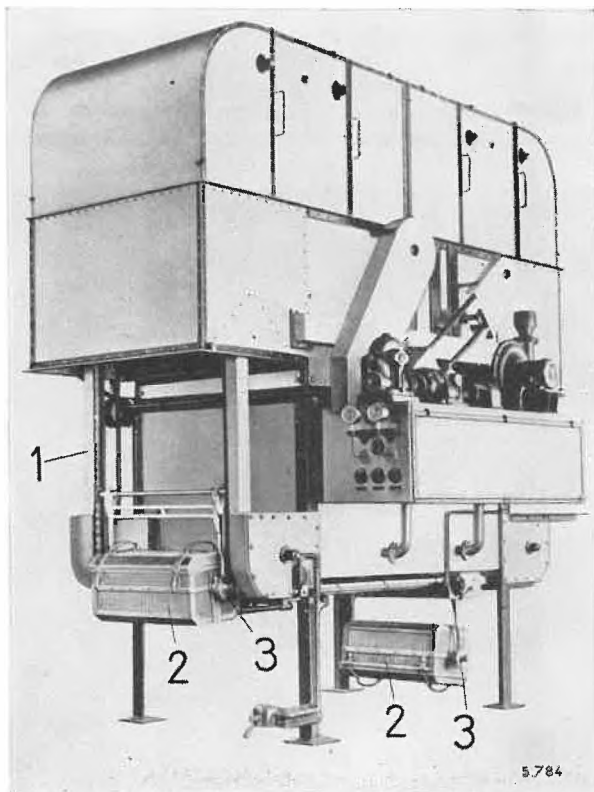


Abb. 4. Automatischer Metallentfettungsapparat



Abb. 5. Raum mit überdeckten Auffangkanälen

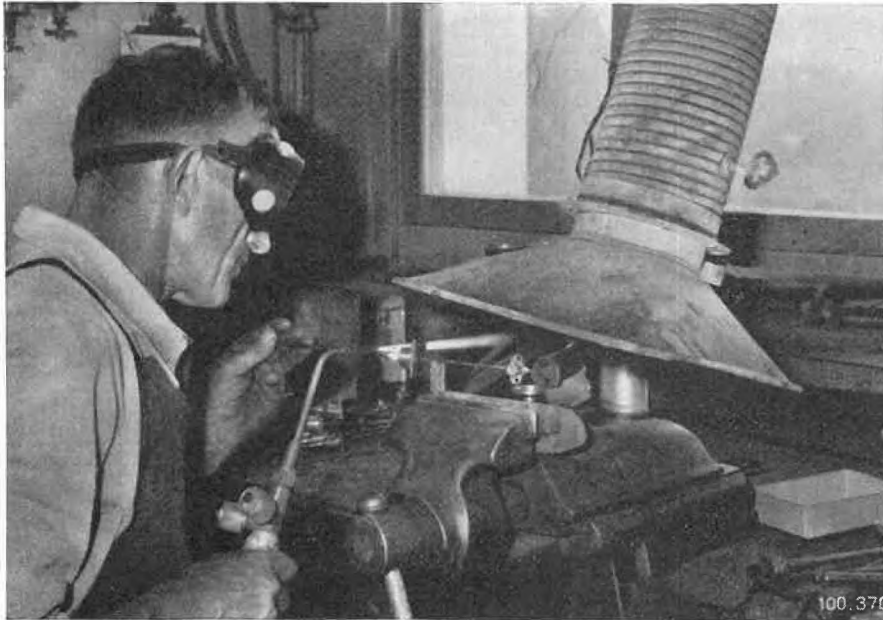


Abb. 6. Absaugeinrichtung beim Verschweißen von Thermometerfühlern

relativ hohen Dampfdrucks bei Zimmertemperatur können Sättigungskonzentrationen erreicht werden, welche bedeutend über dem MAK-Wert liegen. Es ist daher notwendig, Arbeiten mit Quecksilber in möglichst großen Räumen auszuführen, die keine schwer zugängliche Ecken und Winkel aufweisen, d. h. die gut gereinigt werden können. Die Raumtemperatur ist möglichst niedrig zu halten. Die Arbeitsräume sind mit glatten, fugenlosen Böden zu belegen. Behälter, die metallisches Quecksilber enthalten, müssen verschlossen sein oder, wenn dies nicht möglich ist, mit einer Sperrflüssigkeit überdeckt werden. Abb. 5 zeigt einen Raum mit überdeckten Auffangkanälen. Abb. 6 zeigt eine Absaugeinrichtung beim Verschweißen von Thermometerfühlern. Abb. 7 zeigt das Abfüllen von Quecksilber aus einem geschlossenen System.

Beim Umgang mit Blei oder Bleiverbindungen gelten folgende Vorschriften: Verwendung geschlossener Apparaturen, Absaugeinrichtung, gute Reinigungsmöglichkeit. Hierbei ist noch auf die persönliche Hygiene hinzuweisen.

Durch entsprechende Arbeitsweise soll die Aufnahme von Blei durch die Verdauungsorgane verhindert werden. Daher ist Essen, Trinken und Rauchen in Räumen, in denen mit Blei gearbeitet wird, untersagt. Dem Personal ist die Möglichkeit zu geben, sich nach Arbeitsschluß zu waschen. Abb. 8 zeigt einen Reduktionsofen, welcher in einer Absaughaube untergebracht ist. Da der Rauch nur unvollständig erfaßt wird, ist das Personal zusätzlich durch Feinstaubfiltermasken zu schützen.

Zur Bekämpfung von Erkrankungen durch fibrogene Stäube, wie Quarz und Asbest, sind Absaugungen an den Entstehungsstellen, Raumlüftungen einerseits und eine Anpassung von Arbeitsverfahren andererseits unumgänglich.

Die Abbildungen 9 und 10 zeigen Beispiele, was für Maßnahmen getroffen werden müssen.

Die aufgeführten Beispiele beleuchten, was für Anstrengungen von den Betrieben unternommen werden müssen

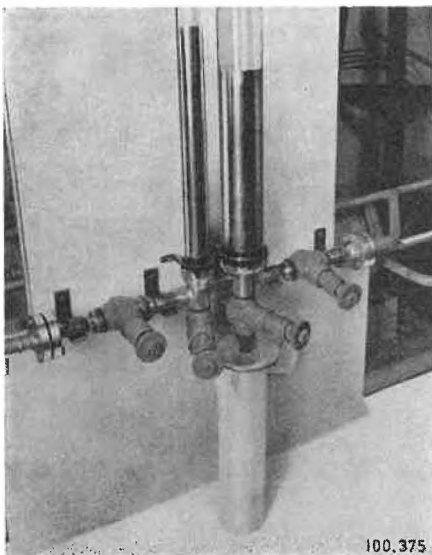


Abb. 7. Abfüllen von Quecksilber aus einem geschlossenen System



Abb. 8. Reduktionsofen mit Absaughaube

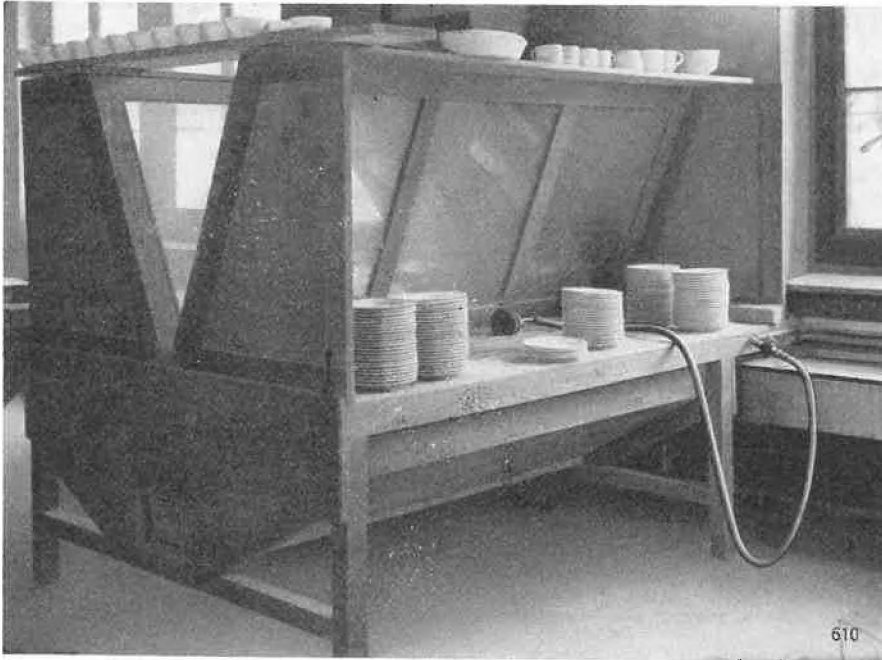


Abb. 9. Absaugkapelle beim Verputzen von keramischem Material

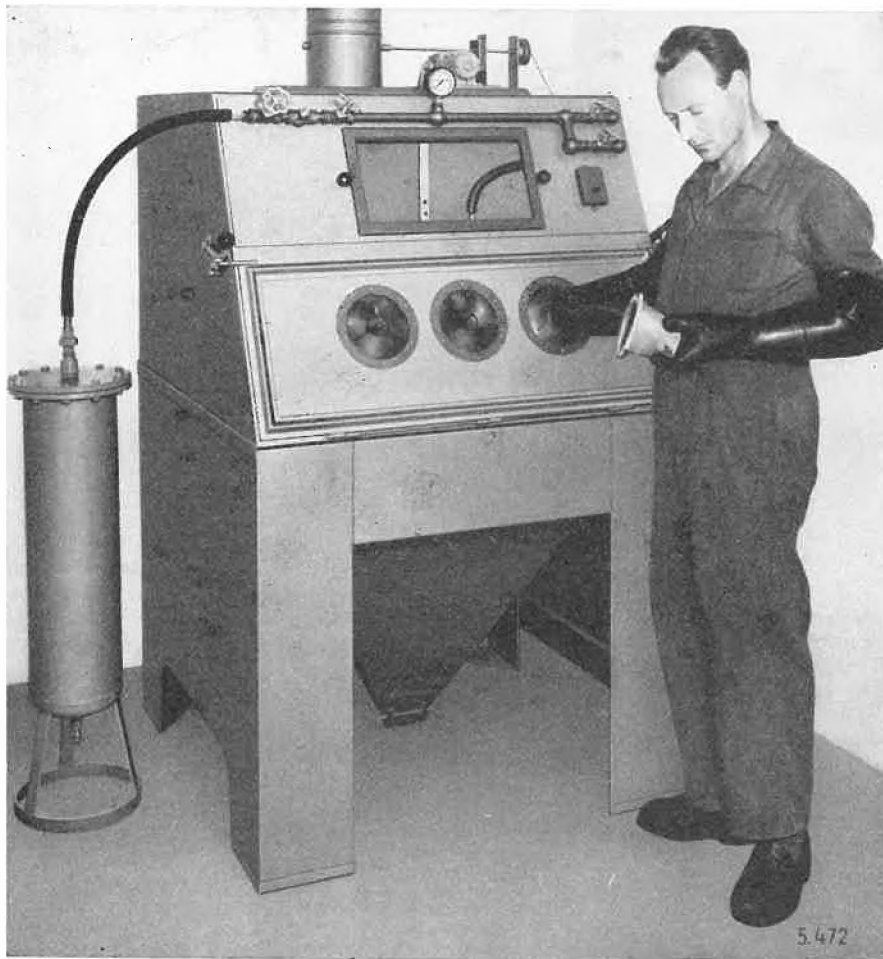


Abb. 10. Geschlossene Sandstrahlanlage

zur Verhütung von beruflichen Erkrankungen durch chemische Stoffe und im weiteren Sinne auch zur Verbesserung der Luftqualität in Arbeitsräumen. Anerkannte Wissenschaftler postulieren für Luftverunreinigungen den Wert Null. Die Lüftungsindustrie soll dadurch angespornt werden, neue Methoden der Luftreinigung zu studieren. Man muß sich jedoch im klaren darüber sein, daß vorläufig mit Arbeitsgrenzwerten, wie dies die MAK-Werte darstellen, gearbeitet werden muß. Diese der Realität entsprechenden Arbeitsunterlagen sind von den Betroffenen ernst zu nehmen und werden von den Organen der Unfallverhütung mit Überzeugung vertreten.

### Literatur

- H. Oettel, Die Handhabung der MAK-Werte durch den Sicherheitstechniker, *Sichere Arbeit* 20 (1967) Nr. 2
- D. Henschler, MAK-Werte, Probleme der Aufstellung und Anwendung, *Zbl. Arbeitsmedizin* 1972/8
- D. Stöfen, Die sowjetische Toxikologie, ihre Probleme und ihre Bedeutung für den Westen, *Chemiker-Ztg./Chem. Apparatur/Verfahrenstechn.* 93 (1968) Nr. 24
- H. J. Weigmann, Meßgeräte zur automatischen Überwachung von Luftverunreinigungen an Arbeitsplätzen, *Z. ges. Hygiene u. Grenzgeb.* 78 (1973) Heft 1 (Januar)
- Walter R. Burri, Vergiftungs- und Explosionsgefahren in Autoreparaturwerkstätten und Einstellräumen, *Schweiz. Bl. Arbeitssicherheit* 1964, Nr. 64 (November), Schweizerische Unfallversicherungsanstalt Luzern
- A. Chavanel, Grubengas und andere explosive Gase bei unterirdischen Arbeiten im Tiefbau, *Schweiz. Bl. Arbeitssicherheit* 1967, Nr. 84 (November), Schweizerische Unfallversicherungsanstalt Luzern
- E. Sutter und K. Huber, Sauerstoffmangel als Unfallursache in Untertagebauten, *Schweiz. Bl. Arbeitssicherheit* 1973, Nr. 111 (Januar), Schweizerische Unfallversicherungsanstalt Luzern



## Unfallverhütungsvorschriften – Notwendigkeit, Nutzen, Grenzen

Von W. Hartmann \*

### 1. Einleitung

«Für den Laien wird es – wie auf anderen Rechtsgebieten – immer schwieriger, im Gestrüpp der Einzelvorschriften die elementaren rechtlichen Grundsätze der Prophylaxe, ihre Zusammenhänge und ihre gegenseitigen Abhängigkeiten aufzudecken. Sie zu kennen, ist aber eine erste Voraussetzung für eine zweckmäßige Organisation des Arbeitnehmerschutzes. Sie nicht zu kennen, kann die Verantwortlichen teuer zu stehen kommen und recht unangenehme Folgen haben.»

Obiger Hinweis ist einer Arbeit von R. Schaetti «Grundsätzliches über die rechtlichen Verantwortlichkeiten auf dem Gebiete der Verhütung von Unfällen und Berufskrankheiten»<sup>1</sup> entnommen. Er zeigt zweierlei:

- Hans R. Meyer, Tri- und Perchloräthylenvergiftungen, *Schweiz. Bl. Arbeitssicherheit* 1957, Nr. 9 (Juli), Schweizerische Unfallversicherungsanstalt Luzern
- Walter R. Burri, Gefahren beim Verlegen von Bodenbelägen aus Linoleum, Gummi, Plastik usw., *Schweiz. Bl. Arbeitssicherheit* 1958, Nr. 17 (September), Schweizerische Unfallversicherungsanstalt Luzern
- W. Heß, Schutzmaßnahmen bei der Verarbeitung von Niederdruckharzen, *Schweiz. Bl. Arbeitssicherheit* 1959, Nr. 22 (Juli), Schweizerische Unfallversicherungsanstalt Luzern
- E. Ruckstuhl, Schutz vor Gesundheitsschäden beim Umdrucken, *Schweiz. Bl. Arbeitssicherheit* 1961, Nr. 35 (Mai), Schweizerische Unfallversicherungsanstalt Luzern
- E. Ruckstuhl, Benzol, ein tödliches Blutgift, *Schweiz. Bl. Arbeitssicherheit* 1962, Nr. 45 (Juli), Schweizerische Unfallversicherungsanstalt Luzern
- W. Heß, Schutz vor Gesundheitsschäden beim Kleben von Metallen, *Schweiz. Bl. Arbeitssicherheit* 1963, Nr. 52 (Mai), Schweizerische Unfallversicherungsanstalt Luzern
- V. Kälin, Sicherheit beim Umgang mit organischen Lösungsmitteln, *Schweiz. Bl. Arbeitssicherheit* 1968, Nr. 86 (März), Schweizerische Unfallversicherungsanstalt Luzern
- E. Heppner, Die Bleivergiftung und ihre Verhütung, *Schweiz. Bl. Arbeitssicherheit* 1960, Nr. 30 (November), Schweizerische Unfallversicherungsanstalt Luzern
- E. Reber, Quecksilber und seine Gefahren, *Schweiz. Bl. Arbeitssicherheit* 1963, Nr. 56 (November), Schweizerische Unfallversicherungsanstalt Luzern
- B. Marti, Gesundheitsgefährdung beim Verarbeiten und Verwenden tropischer Hölzer, *Schweiz. Bl. Arbeitssicherheit* 1970, Nr. 97 (März), Schweizerische Unfallversicherungsanstalt Luzern
- E. Reber, Staubgefährdung bei der pulvermetallurgischen Verarbeitung von Metallkarbiden und Bindemetallen (Hartmetallen), *Schweiz. Bl. Arbeitssicherheit* 1972, Nr. 107 (Januar), Schweizerische Unfallversicherungsanstalt Luzern
- H. Günter, Staubabsaugung bei pneumatisch oder elektrisch angetriebenen Handwerkzeugen zur Verhütung der Silikose in der Natur- und Kunststeinindustrie sowie im Bauwesen, *Schweiz. Bl. Arbeitssicherheit* 1962, Nr. 47 (September), Schweizerische Unfallversicherungsanstalt Luzern
- E. Sutter, Staubmessungen beim Auftragen von Spritzbeton (Gunit) in Untertagebauten, *Schweiz. Bl. Arbeitssicherheit* 1970, Nr. 100 (September), Schweizerische Unfallversicherungsanstalt Luzern

Das schweizerische Vorschriftenwerk zur Unfallverhütung hat einen beachtlichen Umfang erreicht, aber auch eine Komplexität, welche die Übersicht erschwert. Die SUVA ist sich dieser Problematik wohl bewußt, schreibt sie doch an anderer Stelle<sup>2</sup>:

«Wie kaum je zuvor, hat die Technik in diesem Jahrhundert einen Aufschwung erfahren; denken wir nur an die Entwicklung der Motorisierung, der Automation und der Kernenergie. Alle Bereiche menschlichen Lebens und menschlicher Betätigung haben daraus Nutzen gezogen.

Der Fortschritt bringt aber auch Gefahren mit sich. So muß der Unfallschutz mit der Technik Schritt halten; er

<sup>1</sup> R. Schaetti, Grundsätzliches über die rechtlichen Verantwortlichkeiten auf dem Gebiete der Verhütung von Unfällen und Berufskrankheiten, *Schweiz. Bl. Arbeitssicherheit* 1972, Nr. 110 (Juli).

<sup>2</sup> 50 Jahre SUVA 1918–1968, Denkschrift der Schweizerischen Unfallversicherungsanstalt.

\* Dr. sc. techn. W. Hartmann, Privatdozent der ETH, 8401 Winterthur

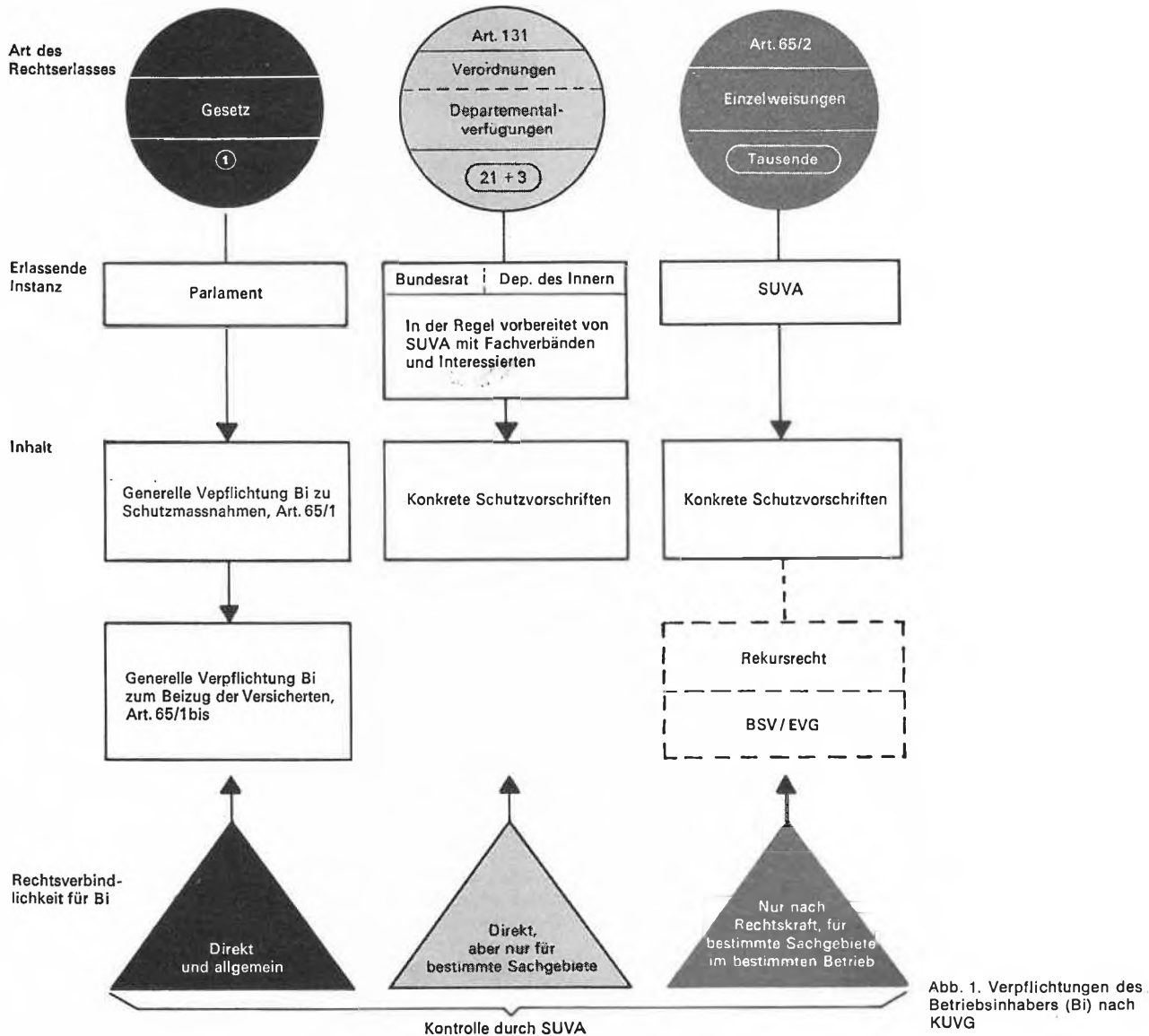


Abb. 1. Verpflichtungen des Betriebsinhabers (Bi) nach KUVG

darf ebensowenig stehen bleiben wie sie. Gewaltiger sind die Kräfte, die es zu bannen gilt, und größer ist der Tribut, den der Verlust eines Menschen fordert. Vermehrte Anstrengungen zum Schutze des Menschen drängen sich auf, um so höher ist ihr moralischer Lohn und ihr materieller Gewinn.

Ob diese Rechnung aufgeht? Man kann es nur hoffen. Die Technik ist der Triumph des Rationalen; ihr steht – als eine schwer definierbare Größe, die sich jeder Berechnung entzieht – das Irrationale im Menschen gegenüber. Immer wieder treten an die Stelle der überwundenen Gefahren neue, sichtbare und auch unsichtbare. Es scheint, daß die Unfallgefahr jedem technischen Fortschritt wie ein gespenstischer Schatten folgt.»

## 2. Notwendigkeit und Nutzen

Die Behörden stehen unter einem Sachzwang, das Vorschriftenwerk weiter auszubauen. Der Unfallverhütung gehört unter allen Aufgaben der SUVA der absolute Vorrang. Dies hat auch der Gesetzgeber betont, indem er die Bestimmungen über die Verhütung jenen über die Versicherungs voranstellte. Er hat dem Bundesrat das Recht ein-

geräumt, Verordnungen über die Verhütung von Unfällen und Berufskrankheiten zu erlassen, ferner der SUVA die Möglichkeit gegeben, durch Einzelweisungen Interventionen des öffentlichen Rechts vorzunehmen. Die zahlreichen Richtlinien der SUVA und die von der Anstalt anerkannten technischen Regelwerke privater Fachvereine sind zwar als solche nicht automatisch rechtsverbindlich, geben aber den Stand der Technik an, der in Artikel 65 KUVG und Artikel 6 Ar. G. als gesetzlicher Grundsatz stipuliert ist.

Verordnungen, Departementsverfügungen, Weisungen und Richtlinien dienen der Konkretisierung der im Gesetz an die Adresse der Betriebsinhaber gerichteten allgemeinen Verpflichtungen zur Verhütung von Unfällen und Berufskrankheiten. Ihre Notwendigkeit und ihr Nutzen sind somit offensichtlich. Ihre Grenzen werden jedoch oft übersehen. Sie zu kennen ist für erfolgreiche Unfallverhütung entscheidend wichtig.

## 3. Grenzen

Da das deutsche Vorschriftenwerk noch wesentlich umfassender ist als das schweizerische, können die Grenzen, welche diesem Konzept gesetzt sind, am deutschen Bei-

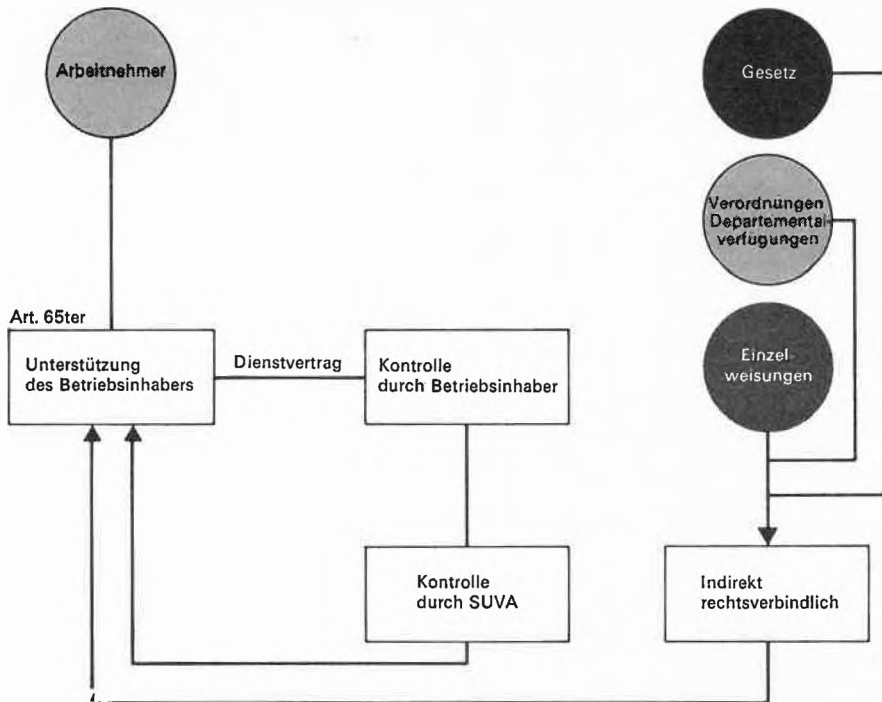


Abb. 2. Verpflichtungen des Arbeitnehmers nach KUVG

spiel am klarsten dargestellt werden. Über das deutsche Vorschriftenwerk schreibt O. Neuloh<sup>3</sup>:

«In einem Zeitraum von mehr als 50 Jahren haben die einzelnen Berufsgenossenschaften auf diesem Gebiet eine Tätigkeit entfaltet, die die Erwartungen aus der Zeit der Bismarckschen Sozialgesetzgebung weit übertrafen hat. Zum Beispiel bilden die zur Zeit geltenden Unfallverhütungs-Vorschriften für die Werke der Eisen- und Stahlindustrie ein Buch von rund 250 Seiten, das in allgemeine und spezielle Vorschriften für bestimmte Anlagen gegliedert ist ... Die Einhaltung der Vorschriften wird außer von den Beauftragten der Berufsgenossenschaften auch von den Beamten der Gewerbeaufsichtsämter überwacht. Als Ergebnis einer Gemeinschaftsarbeit deutscher Stellen in mehr als fünf Jahrzehnten bilden die Unfallverhütungsvorschriften heute ein Werk, dem die übrige Welt kaum Gleichwertiges entgegensetzen vermag.»

Was die Erfolge in der Unfallverhütung betrifft, so schreibt Neuloh:

«Aus dieser Fülle und Vollständigkeit von Vorschriften und Schutzeinrichtungen für Unfallverhütung sollte nach

den Erwartungen der Schöpfer des Unfallversicherungsgesetzes, der Arbeits- und Unfallschutzorganisation und der beteiligten Unternehmungen eine stetige Senkung der Unfallziffern eintreten. Diese Erwartung hat sich jedoch nur zeitweise erfüllt. Aus der nachstehenden Tabelle geht hervor, daß sich die Anzahl der gemeldeten Unfälle auf 1000 Versicherte im Trend ständig erhöht.»

Dieses negative Resultat hat H. Rebhahn<sup>4</sup> zu einer gründlichen Studie veranlaßt, die unter dem provozierenden Titel «Warum Unfallverhütungsvorschriften nicht befolgt werden» publiziert wurde. Der Verfasser kommt zum Schluß, daß die Überinformation zu einer Informationslücke geführt hat. Er postuliert deshalb, daß jedem Versicherten der für seinen Arbeitsplatz notwendige Auszug aus den Unfallverhütungsvorschriften zu geben sei. In diesem Auszug soll klar zu erkennen sein, welche Pflichten der Versicherte zu erfüllen hat – und welche technischen und organisatorischen Voraussetzungen die Betriebsleitung für das unfallfreie Arbeiten garantiert. Rebhahn erkennt, daß es mit einem einfachen Auszug aus den amtlichen Vorschriften nicht getan ist. Diese müssen vielmehr im Aufbau und in der Sprache um-

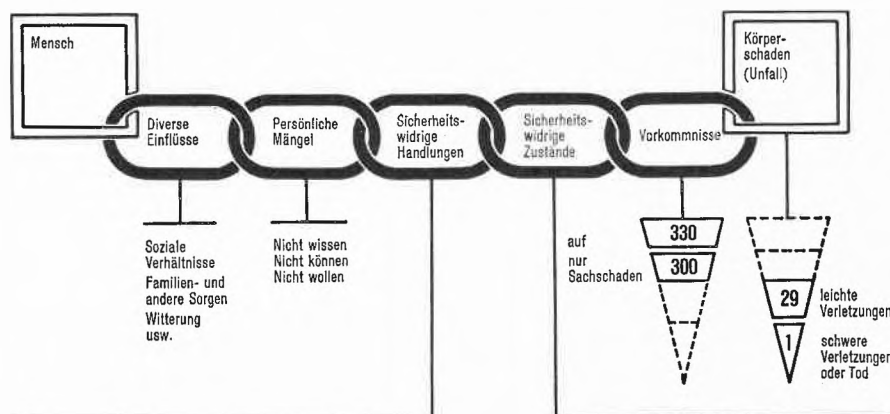


Abb. 3. Die Unfallkette

<sup>3</sup> O. Neuloh, *Der Arbeitsunfall und seine Ursachen*, Ring-Verlag, Stuttgart 1957.

<sup>4</sup> H. Rebhahn, *Warum Unfallverhütungsvorschriften nicht befolgt werden*, *Arbeitswiss.* 6 (1967) Nr. 6, S. 177-9.

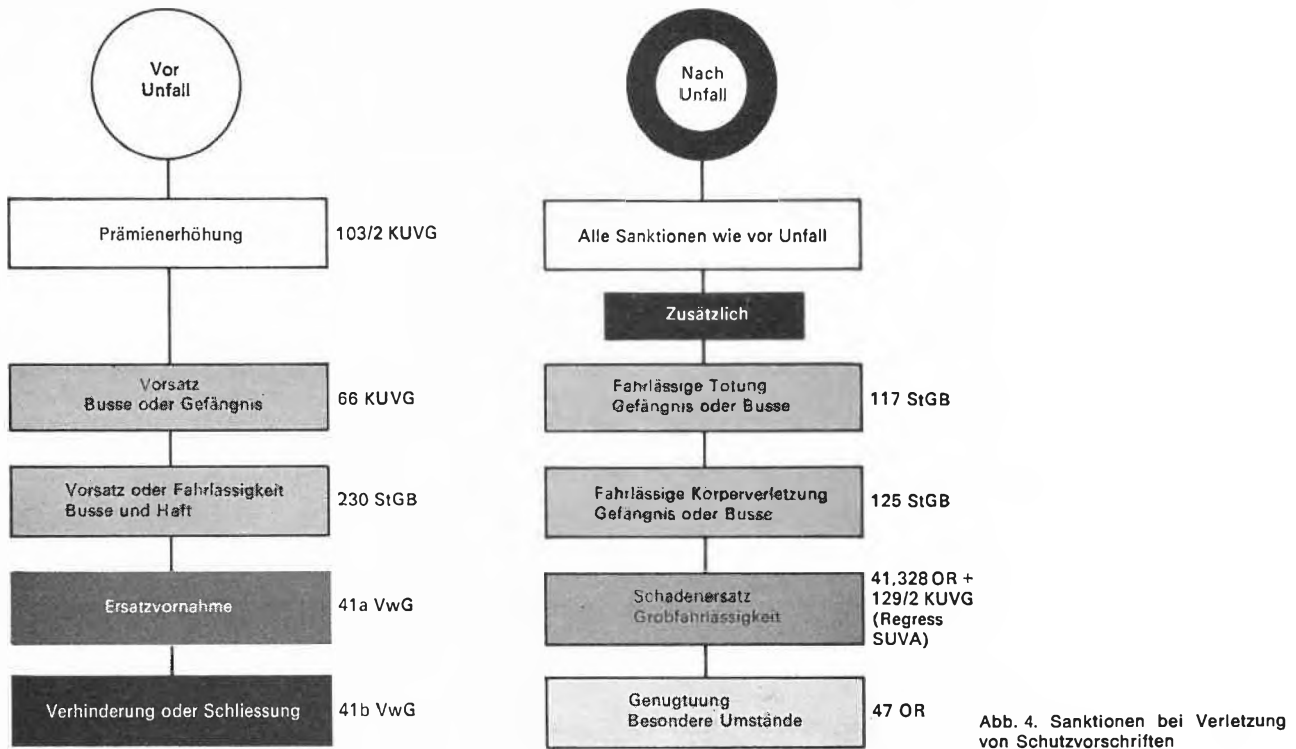


Abb. 4. Sanktionen bei Verletzung von Schutzvorschriften

gestaltet werden, damit der Arbeiter eine konkrete Anleitung zum Handeln erhält. Je nach Situation entsteht somit ein Merkblatt, eine Checklist oder eine eigentliche Arbeitssicherheitsanalyse, deren Ergebnis nachher in die Bedienungsvorschrift der Anlage eingebaut wird.

**4. Sicherheitstechnik**

Verordnungen des schweizerischen Bundesrates über die Verhütung von Unfällen und Berufskrankheiten und die dazu gehörenden Departementsverfügungen sind ebenso rechtsverbindlich wie das Gesetz selbst. An die Ausarbeitung solcher Vorschriften tritt die SUVA in der Regel erst dann heran, wenn sich die Erfahrungen über die Zweckmäßigkeit und Zumutbarkeit bestimmter Schutz-

maßnahmen auf breiter Basis gefestigt haben. Die SUVA muß in der Folge ihre Entwürfe zuerst mit den Berufs- und Fachverbänden diskutieren, um die verschieden gelagerten Interessen möglichst auf einen Nenner zu bringen. Die so bereinigten Entwürfe stellt sie dem Bundesrat zu, der durch Vermittlung des Bundesamtes für Sozialversicherung die Spitzenverbände anhört. Nochmals sind lange Verhandlungen nötig, bis die Sache zur Entscheidung reif ist.

Ihrem Wesen nach sind diese Vorschriften Minimalforderungen. Wer nur die Vorschriften erfüllt, darf nicht erstaunt sein, wenn auch die Resultate minimal sind. Wer Besseres anstrebt, muß mehr tun. Die Sicherheitstechnik erlaubt ein zielgerichtete, kostenwirksames Vorgehen. Es wird vorausgesetzt, daß seitens der Unternehmung die auf sie anwendbaren Unfallverhütungsvorschriften befolgt werden. Der nächste Schritt in der Sicherheitstechnik ist die

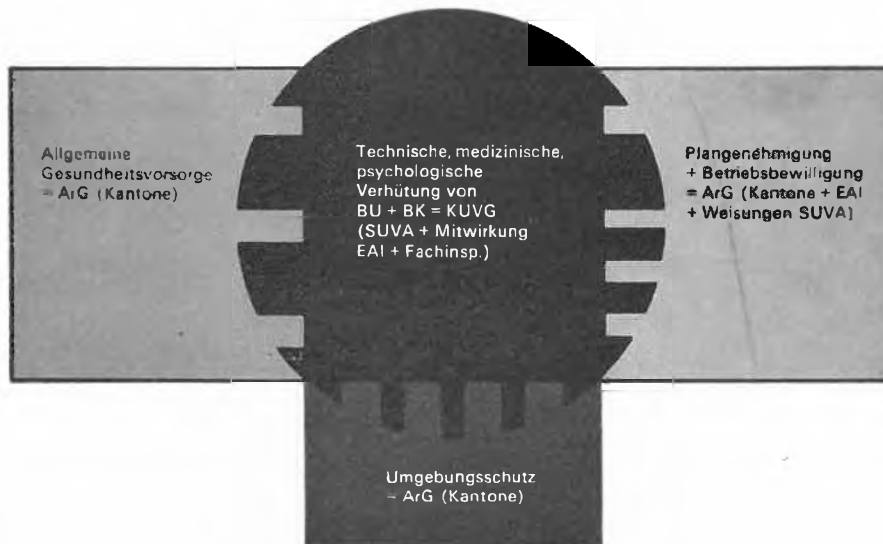


Abb. 5. Primat der Schutzvorschriften KUVG und ihre Kollisionsmöglichkeiten (hier beschränkt auf das Verhältnis zum Arbeitsgesetz)

Auswertung des Erfahrungsmaterials, die sich auf die gründliche Untersuchung jedes ärztlich behandelten Betriebsunfalles stützen muß. Wenn man sich bemüht, die Gründe für den Unfall und die «Gründe für die Gründe» herauszuarbeiten, so erhält man einen tiefen Einblick in die Sicherheitsprobleme, wie sie sich vom Arbeitsplatz aus gesehen darstellen. Gestützt auf diese Erkenntnisse kann man die Maßnahmen den eigenen spezifischen Verhältnissen anpassen. Man erhält zudem Unterlagen für saubere statistische Auswertungen, die der Geschäftsleitung als Führungsinstrument dienen können.

Es ist allerdings zu bedenken, daß Unfälle seltene Ereignisse sind. Je ernsthafter ein Unfall potentiell ist und je kleiner der dem Risiko ausgesetzte Personenkreis ist, um so weniger wissen wir aus der Erfahrung über jene Katastrophenpotentiale, die uns am wichtigsten sind. Im Extremfall muß man «nicht überlebende Risiken» kennen. Zur Bearbeitung solcher Probleme müssen die neuen Methoden der Systemsicherheitsanalysen zu Hilfe genommen

werden. Gerade die chemische Industrie wird diesen Zweig der Sicherheitstechnik vermehrt zur Hilfe ziehen müssen, um das steigende Katastrophenpotential besser in den Griff zu bekommen.

### Zusammenfassung

Unfallverhütungsvorschriften dienen der Konkretisierung der im Gesetz an die Betriebsinhaber gerichteten allgemeinen Verpflichtung zur Verhütung von Unfällen und Berufskrankheiten. Ihre Notwendigkeit und ihr Nutzen ist somit offensichtlich, ihre Grenzen werden aber oft übersehen. Durch ihren Umfang und ihre Komplexität geht die Übersicht verloren. Aus dem Überangebot an Information entsteht eine Informationslücke. Zudem stellen Vorschriften Minimalforderungen dar, ihre Befolgung kann deshalb auch nur minimale Resultate ergeben. Erst die Sicherheitstechnik ermöglicht ein zielgerichtetes kostenwirksames Vorgehen.

## Arbeiten schweizerischer Korrosionsspezialisten im Jahre 1972

Bereits seit 1970 veröffentlicht der Autor jährlich eine kurze Übersicht über die Aktivität von Korrosionsfachleuten in unserem Lande und orientiert in diesen Berichten auch über die schweizerische Beteiligung an den Arbeiten der Europäischen Föderation Korrosion (bisherige Berichte: *Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn.* 1970, Heft 4, S. 114, 1971, Heft 4, S. 115, und 1972, Heft 5, S. 177; *Schweiz. Bau-Ztg.* 1970, Heft 23, S. 515, 1971, Heft 15, S. 366, und 1972, Heft 17, S. 399; *Chimia* 1972, Heft 4, S. 208). Der vorliegende Bericht bildet ein weiteres Glied dieser Publikationsreihe. Die angegebenen Informationen entstammen den Antworten auf eine vom Verfasser durchgeführte Umfrage unter ihm bekannten Korrosionsspezialisten und den Sitzungsprotokollen der Schweizerischen Arbeitsgemeinschaft für Korrosionsfragen.

### I Schweizerische Arbeitsgemeinschaft für Korrosionsfragen

Diese Gemeinschaft wurde am 18. Januar 1972 anlässlich eines an der ETH in Zürich abgehaltenen Korrosions-Kolloquiums als eine lockere Gruppierung zur Förderung des Kontaktes zwischen schweizerischen Korrosionsfachleuten gegründet. Ein Vorstand wurde nicht gewählt. Für die laufenden Geschäfte sorgt aber ein Sekretariat, das zur Zeit unter der Leitung des Berichterstatters steht (Adresse: Prof. Dr. A. Bukowiecki, ETH, Sonneggstraße 3, 8006 Zürich).

Die erste Veranstaltung der neuen Arbeitsgemeinschaft war hauptsächlich organisatorischen Fragen gewidmet. Am Schluß orientierte Dr. J. Weber, Leiter des Korrosionslaboratoriums der Sulzer AG Winterthur, über seine gegenwärtigen Forschungsarbeiten.

Den Hauptteil der zweiten Veranstaltung, welche auf eine Einladung der Gebrüder Sulzer AG am 25. Oktober 1972 in Winterthur abgehalten wurde, bildeten zwei Vorträge der Korrosionsspezialisten dieser Firma nämlich:

- «Untersuchungen zum Einfluß von Schwefel und Phosphor auf die naßchemische Korrosion von Eisen, nichtlegierten und rostfreien Stählen, sowie Nickel und Kobalt», von Dr. P. Sürly (erscheint in der *Techn. Rdsch. Sulzer* 1973, Heft 1).
- «Sulfidbildung in Superlegierungen auf Nickelbasis», von Dipl. Ing. Chem. E. Erdös (wurde auch an der «Conference

on Gas Turbine Deposits and Corrosion» in London vorgetragen).

Die Diskussion über diese beiden Themen wurde von Dr. J. Weber geleitet. Die Teilnehmer dieser Tagung hatten auch die Gelegenheit, die Laboratorien für Hochtemperaturkorrosion der Firma Sulzer in Oberwinterthur sowie die Laboratorien für Korrosion und Korrosionsschutz der gleichen Firma in Winterthur zu besichtigen.

### II Kontakte mit der Europäischen Föderation Korrosion

In den leitenden Organen dieser Föderation war die Schweiz im Jahre 1972 nach wie vor durch zwei Personen vertreten: Dr. A. L. Saboz, BBC, im Direktionskomitee und Prof. Dr. A. Bukowiecki im Wissenschaftlichen Beirat.

Die Vertretung der Schweiz in den Arbeitsgruppen der Föderation wurde auf Vorschlag der Schweizerischen Arbeitsgemeinschaft für Korrosionsfragen wie folgt neu geregelt:

#### Arbeitsgruppe

Inhibitoren	PD Dr. H. Böhni (EMPA) und Dr. J. Weber (Sulzer)
Korrosionsschutz von Stahlkonstruktionen	Dr. M. Hochweber (EMPA)
Korrosion durch heiße Gase	E. Erdös (Sulzer) und Dr. M. Heise (BBC)
Korrosion in Kerntechnik	Dr. J. Weber (Sulzer) und Dr. M. Bodmer (BBC)
Physikalisch-chemische Prüfmethode	PD Dr. H. Böhni (EMPA) und PD Dr. R. Grauer (Alusuisse)
Prüfmethode der Spannungsrißkorrosion	Prof. Dr. F. Aebi (Gruppe für Rüstungsdienste, Thun) und Dr. P. Sürly (Sulzer)
Ausbildung	PD Dr. H. Böhni (EMPA) und Prof. Dr. A. Bukowiecki (ETH-Z)

Die Vollversammlung der Föderation fand diesmal in Basel, und zwar am Vortag des 8. Interfinish-Kongresses am 4. September 1972, statt. Im Rahmen dieser Veranstal-

ung hielt Prof. Dr. A. Bukowiecki einen Vortrag über das Thema «Beiträge zur Erforschung des Mechanismus der atmosphärischen Korrosion».

Die Föderation hat im Jahre 1972 unter dem Titel *Corrosion Education Manual* eine 27seitige Informationsbroschüre mit Angaben über die Ausbildungsmöglichkeiten im Korrosionsfach, über wichtigere Korrosionsbücher und Zeitschriften sowie über diesem Gebiet gewidmete Filme herausgegeben. Eine ausführliche Zusammenfassung in deutscher Sprache ist in *Oberfläche-Surface* 1972, Heft 9, S. 239–42, erschienen.

### III In der Schweiz gehaltene Vorträge über Korrosionsfragen

Die Vorträge der Herren Bukowiecki, Erdös und Süry wurden bereits in den Abschnitten I bzw. II erwähnt. Außerdem wurden noch die folgenden Vorträge, sämtliche im Rahmen des Kolloquiums für Materialwissenschaften an der ETH-Z, gehalten:

- am 23. 2. 1972 zwei Kurzvorträge von Dr. E. Längle und Dipl. Ing. F. Stalder (ETH-Z) über neue Ansichten betreffend Mechanismus des Korrosionsangriffes durch aggressive Salze;
- am 1. 11. 1972 ein Vortrag von Prof. Dr. R. Fichter (EMPA, Dübendorf), «Wasserstoffversprödung von Metallen»;
- am 8. 11. 1972 zwei Vorträge über Zinkstaubanstriche (praktische Erfahrungen und Mechanismus des Korrosionsschutzes), gehalten von E. V. Schmid (c/o G. Fey & Co., St. Margrethen) und von Dr. F. Theiler (ETH-Z).

### IV Publikationen schweizerischer Autoren

- E. Beyeler (W. Mäder AG, Killwangen), «Beschichtung metallischer Unterlagen, insbesondere von Öltanks (Korrosionsschutz)», *Schweiz. Maler- u. Gipsermeister-Ztg.* 1972 (März)
- H. Böhni (EMPA), «Probleme der Metallkorrosion», *Schweiz. Maschinenmarkt* 35 (1972)
- A. Bukowiecki (ETH-Z), «Beiträge zur Erforschung des Mechanismus der atmosphärischen Korrosion», *Oberfläche-Surface* 13 (1972) 219
- C. Dočkal (Sulzer), «Korrosionsverhalten von Implantatwerkstoffen für künstliche Gelenke», *Techn. Rdsch. Sulzer* 3 (1972) 219–32
- E. Erdös (Sulzer), «Posnjakit-Paralangit, ein Korrosionsprodukt des Kupfers», *Werkstoffe u. Korrosion* 23 (1972) 43
- E. Erdös und P. Brezina (Sulzer), «Thermoanalytische Untersuchungen an Ablagerungen in Gasturbinen und Dampfkesseln», *Thermal Analysis Vol. 2, Proceedings of the Third ICTA, Davos 1971*, Birkhäuser, Basel 1972 S. 725–46
- E. Erdös, M. Semlitsch und P. Felix (Sulzer), «Untersuchung von Oberflächenschutzschichten von Gasturbinenlegierungen», *Z. Werkstofftechn.* 3 (1972) 193–7
- P. Felix und E. Erdös (Sulzer), «CVD Silicium als Korrosionsschutz für die Beschauelung von stationären Gasturbinen», *Werkstoffe u. Korrosion* 23 (1972) 627–36
- R. Grauer (Alusuisse) und H. Kaesche, «Elektronenmikroskopische und elektrochemische Untersuchungen über die Passivierung von Zink in 0,1 M Natronlauge», *Corros. Sci.* 12 (1972) 617
- R. Grauer und P. Schindler, «Die Löslichkeitskonstanten der Zinkhydroxidchloride – ein Beitrag zur Kenntnis der Korrosionsprodukte des Zinks», *Corros. Sci.* 12 (1972) 405
- E. Längle (zur Zeit Technikum Rapperswil), 1. «Untersuchungen an öllöslichen Korrosionsinhibitoren für Heiz-

öltanks», *Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn.* 38 (1972) 39; 2. «Einfluß der Korrosionsmethode bei der Prüfung von Natriumchromat und -hexametaphosphat als Streusalz-Inhibitoren», *Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn.* 38 (1972) 227

- K. M. Oesterle (Küsnacht), «Struktur und Verhalten von Anstrichstoffen und festen Kunststoffen» (*Korrosionsschutz durch Anstrichfilme, neue Erkenntnisse in der Struktur und Verhalten IHV-Methode*), Fatipéc-Buch, 1972
- R. Petermann (Korrosionskommission), «Korrosion und Korrosionsschutz von Stahlbauteilen bei Betonkonstruktionen», *Schweiz. Bau-Ztg.* 90 (1972) Heft 5, SIA-Heft Nr. 1
- G. Pini und J. Weber (Sulzer), «Auswahl von Kühlwasserinhibitoren unter spezieller Berücksichtigung des Schutzes gegen Kavitation», *Chem. Rdsch.* 49 (1972) 1663
- P. Süry und P. Brezina (Sulzer), «Potentiostatisches Ätzen von Aluminiumbronzen», 3. Sonderdruck zur *Praktischen Metallographie* 1972, 95–104
- P. Süry (Sulzer) und H. R. Oswald, «On the Corrosion Behavior of Individual Phases present in Aluminiumbronzen», *Corr. Sci.* 12 (1972) 77
- P. Süry und J. Weber (Sulzer), «Beitrag zur Interpretation von Stromdichte-Nebenmaxima in potentiodynamischen Polarisationskurven von Chromstählen», *Werkstoffe u. Korrosion* 23 (1972) 112
- P. Süry und J. Weber (Sulzer), «Die Möglichkeiten der elektrochemischen Korrosionsprüfung bei der Materialauswahl im Apparatebau», *Chem. Rdsch.* 38 (1972) 1181
- K. Vögtli (PTT Bern, Abteilung Forschung und Entwicklung): 1. «Korrosionsgefahr durch Betoneisen», *Bull. SEV* 62 (1971) 1095; 2. Probleme der Bleikabelkorrosion (16. Mitteilung): «Das Verhalten von Kabeln mit Mänteln aus verschiedenen Bleiqualitäten und Aluminium gegenüber Gleich- und Wechselstrom-Beeinflussung», *Techn. Mitt. PTT* 10 (1972) 424 ff.
- J. Weber (Sulzer): 1. «Das Wasser als Kühlmedium», *Schweiz. Maschinenmarkt* 1972, 44–8 und 110–4; 2. «Korrosionen und Ablagerungen in Kühlsystemen – Ursachen und Bekämpfung», *Techn. Rdsch. Sulzer* 3 (1972) 219–32
- K. H. Wiedemann (Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung, Würenlingen), 3 interne Berichte: 1. Chemisches Verhalten und Entzündung von Magnesium und Magnesium-Legierungen» (*TM-ME-117*); 2. «Korrosionsverhalten von Zircaloy-2 in Kombination mit anderen Metallen in boriiertem Wasser» (*TM-ME-119*); 3. «Das Korrosionsverhalten von Baustahl BH 36 S in demineralisiertem Wasser ohne und mit Inhibitorzusatz, Teil II: Langzeitversuche» (*TM-ME-120*).

### V Laufende Forschungsarbeiten

Im Jahre 1972 wurden in der Schweiz sowohl in verschiedenen öffentlichen und Industrielaboratorien als auch an den Hochschulen zahlreiche Korrosionsfragen forschend bearbeitet. Dabei kamen, oft als Fortsetzung der bereits früher begonnenen Studien (vgl. hierzu die Berichterstattung des Vorjahres), einerseits einzelne, durch wässrige Elektrolytlösungen und nichtwässrige Flüssigkeiten hervorgerufene Korrosionen, andererseits aktuelle Probleme aus dem Gebiete der Hochtemperaturkorrosion zur Untersuchung. In den dem Berichtersteller zugegangenen Antworten auf seine Rundfrage wurden u. a. die folgenden neuen Themen genannt:

- Messung der Ribbildungsgeschwindigkeit bei Spannungsrißkorrosion;
- Sichtbarmachung von Korngrenzenausscheidungen in spannungskorrosionsanfälligen Aluminiumlegierungen (Dünnschnitten, Einsatz des Elektronenmikroskops);

- Entwicklung einer elektrochemischen Methode zur Untersuchung der Neigung von Spannstählen zur Wasserstoffversprödung;
- Einsatz eines Photoelektronenspektrometers zur Untersuchung von Oxidschichten;
- Kupferabtragende Wirkung von hochreinem Wasser bei hoher Durchfließgeschwindigkeit;
- Korrosionsverhalten von inhibierten Frostschutzmittel/Wasser-Gemischen in Heizkreisläufen;
- Ursachen von Korrosionsschäden an Kesselrohren, Kondensern und Vorwärmern; Passivierung von Kondenserohren mittels Eisensulfat.

## VI Korrosionsunterricht

Besondere Vorlesungen über die Probleme der Metallkorrosion und des Korrosionsschutzes wurden, wie im Vor-

jahr, an den beiden Eidgenössischen Technischen Hochschulen gehalten. Als Dozenten wirkten wiederum PD Dr. H. Böhni in Zürich und Dr. J. Weber in Lausanne.

## VII Ernennungen und Ehrungen

Herr Dr. H. Böhni hat sich an der ETH Zürich auf den 1. 4. 1972 für das Gebiet der Korrosion und des Korrosionsschutzes habilitiert. Seine Habilitationsstudie galt dem Thema «Über die Lochfraßkorrosion metallischer Werkstoffe».

Herrn PD Dr. R. Grauer (Alusuisse) wurde im Frühjahr 1972 für seine korrosionschemischen Arbeiten der Preis der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft mit der Alfred-Werner-Medaille verliehen.

Prof. Dr. A. Bukowiecki, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

# Wirtschaft

## Groß ist die Vielfalt der Schweizer Chemie

Im Rahmen einer letztes Jahr durchgeführten Meinungsumfrage hat die Hälfte der Befragten die Ansicht geäußert, «die schweizerische chemische Industrie sei weitgehend in der Region Basel konzentriert und in den übrigen Landesgebieten kaum vorhanden».

Die kürzlich (im September 1972) erstellte eidgenössische Industriestatistik erfordert eine wesentliche Berichtigung dieses eng mit dem Rhein verbundenen «Image»: Daraus geht hervor, daß die Chemie in Wirklichkeit eine Industrie von nationaler Bedeutung und Ausmaß ist, wobei Basel-Stadt – namentlich aufgrund seiner internationalen Tätigkeit – eine entscheidende, jedoch nicht exklusive Rolle spielt.

### ● Basel-Stadt: 3,8 % der Betriebe

Diese «nationale» Bedeutung der schweizerischen chemischen Industrie ergibt sich aus einigen spezifischen Daten: zu betonen wäre hier vor allem die geographische Verteilung ihrer 411 Betriebe: in dieser Hinsicht ist Zürich mit 83 Betrieben (20 %) als «Hauptstadt» der Chemie anzusehen; es folgen Aargau (13 %), Bern und Basel-Land (9 %), St. Gallen (7,2 %), Genf (4,8 %), Waadt und Tessin (4,3 %) und ... Basel-Stadt (3,8 %).

Betrachtet man die Anzahl Mitarbeiter, so ändert sich dieses Bild freilich, beschäftigen doch die 16 basel-städtischen chemischen Betriebe 28 413 Personen – das sind nicht weniger als 42 % des Gesamtpersonals dieses Industriezweiges.

Die übrigen 39 368 Mitarbeiter verteilen sich wie folgt auf das ganze Land:

Kanton	Anzahl Beschäftigte	% des Chemie-Personals
Zürich	5783	8,6
Basel-Land	5602	8,3
Aargau	5318	7,9
Bern	5079	7,5
Wallis	4979	7,4
Genf	2875	4,2
St. Gallen	1555	2,3
Waadt	1270	1,8
Graubünden	1205	1,7
Freiburg	1105	1,6
Luzern	1009	1,5

In den übrigen Kantonen sind noch weitere 3588 Mitarbeiter beschäftigt; allein Obwalden und Appenzell-Innerrhoden haben auf diesem Gebiet keine Tätigkeit aufzuweisen.

### ● Eine Industrie der Spezialitäten

Hört der Mann auf der Straße von Chemie sprechen, so ist er geneigt, sich große industrielle Komplexe vorzustellen. Auch hier stimmt das «Image» nur teilweise mit der Wirklichkeit überein: Die Hälfte des schweizerischen Chemie-Personals ist in 21 «multiaktiven» Betrieben beschäftigt, d. h. in Betrieben, deren Produktion sehr vielfältig ist. Die andere Hälfte arbeitet in spezialisierten Betrieben, deren Fabrikationsprogramm nur einige spezifische Produkte umfaßt, wie dies aus nachstehender Tabelle hervorgeht:

Produkte	Personal	Betriebe	% des Chemie-personals
Kosmetika, Riech- und Aromastoffe, Medikamente	12 875	132	19
Salze, Säuren, Grundstoffe	3 745	20	5,6
Farben, Lacke, Druckfarben	3 190	78	4,7
Seifen	2 507	31	3,7
Pulver-Sprengstoffe	2 266	12	3,3
Kunststoffe	1 841	12	2,7
Photochemie	1 543	8	2,3

### ● Eine Mehrheit kleinerer Betriebe

Im Volk herrscht die Meinung, daß alle Unternehmen der chemischen Industrie Riesengebilde sind, deren gigantische Dimensionen soziale und berufliche Kontakte verunmöglichen; auch diese Ansicht stimmt nicht mit der Wirklichkeit überein.

Es trifft wohl zu, daß 41 000 Mitarbeiter (60,5 % des Personals) in 18 Betrieben beschäftigt sind, die in der Statistik als «groß» bezeichnet werden (über 500 Personen); dabei darf man aber eines nicht vergessen: Die Geschäftsleitungen dieser Gesellschaften geben sich bei der Strukturierung ihrer Tätigkeiten größte Mühe, um jedem einzelnen Mitarbeiter die Möglichkeit zur persönlichen Entfaltung zu bieten.

Die kleineren und mittleren Betriebe sind in der Mehrzahl (246 bis 50 Mitarbeiter – 151 von 50 bis 500 Mitarbeiter); zusammen beschäftigen sie 26 600 Personen. In diesem Zusammenhang ist hervorzuheben, daß 50 % der chemischen Industriebetriebe (211) zwischen 10 und 50 Arbeitnehmer beschäftigen, was die Tatsache bestätigt, daß diese Industrie auch in dieser Beziehung von den traditionellen Strukturen unseres Landes nicht abweicht.

#### ■ Exporte in der Höhe von 87 000 Franken pro Mitglieder

Eines ist klar: Unter dem Gesichtspunkt «Unternehmen und Personal» hat die chemische Industrie für unser Land nur eine mittlere Bedeutung, etwa wie die Uhrenindustrie (69 000 Angestellte) und die Textilindustrie (57 000). Für die Gesamtheit unserer Wirtschaft aber spielt sie eine erst-rangige Rolle, ist sie doch eine der Stützen unseres Außenhandels, also unseres Wohlstandes; dies beweist die Gegenüberstellung einiger Zahlen: Die 67 781 Mitarbeiter der chemischen Industrie (die nur 2,2 % der berufstätigen

Bevölkerung oder 7,9 % des in der Industrie beschäftigten Personals ausmachen) konnten 1972 22,5 % der schweizerischen Exporte (5,9 Milliarden Franken) für sich buchen, das sind Fr. 87 045.– pro beschäftigte Person (nationaler Durchschnitt der Exportindustrien: Fr. 36 154.– pro beschäftigte Person).

In dieser Beziehung beeinflusst die chemische Industrie unseren Wohlstand entscheidend: Sie allein hat unserer Handelsbilanz 1972 einen Aktivsaldo von 2465 Millionen Franken eingebracht, die übrigen «unsichtbaren» Einkünfte wie Dividenden, «Royalties», Zinsen nicht mitgerechnet, die die Chemie ebenfalls unserer Zahlungsbilanz als Aktivum in die Waagschale warf – und von denen man weiß, daß sie nicht unbedeutend waren.

Schließlich, um die Bedeutung unserer chemischen Industrie richtig zu würdigen, darf der Hinweis auf die weltweite Ausstrahlung unseres Landes in wissenschaftlicher und technischer Hinsicht dank der Chemie unterstrichen werden – auch diese Tatsache ist nicht zu verachten.

Infochemie

## Mitteilungen aus Industrie und Handel

### Besondere Druckmessungen

Soweit Meßstoffe flüssig oder gasförmig sind und Werkstoffe wie Cu-Legierungen, Stahl und Chrom-Nickel-Stahl 1.4571 nicht angreifen, sind bei mäßigen Meßstofftemperaturen die gebräuchlichen Druckmeßgeräte mit Rohrfeder-, Plattenfeder- oder Kapselfedermeßwerk einsetzbar.

Sind Werkstoffe zäh oder dickflüssig oder greifen vorgenannte Werkstoffe an, so sind Druckmeßgeräte mit Plattenfedermeßwerk einzusetzen, die mit offenem Unterflansch und einer meßstoffbeständigen Vorlage vor dem Meßglied ausgerüstet sind; z. B. Tantal, Teflon oder Reinsilber. Wegen der großen Temperaturempfindlichkeit und der Beschränkung des Anzeigebereiches bis 25 bar (in Sonderfällen bis 40 bar) sind die Einsatzmöglichkeiten dieser Geräte jedoch beschränkt.

Wenn aber bei zähen, dickflüssigen, aggressiven und erhitzten Meßstoffen Drücke gemessen werden müssen, so werden ausschließlich Rohrfeder-Druckmeßgeräte mit Druckmittler angewendet, die, entsprechend den Einbauverhältnissen, als Stab- oder Flanschfühler angeboten werden, wobei die Fühler direkt an das Meßgerät angebaut oder (insbesondere bei hohen Meßstofftemperaturen oder großer Strahlungswärme an der Meßstelle) mit Fernleitung ausgerüstet sind. Die Meßstofftemperatur darf 350 °C und unter Umständen auch 400 °C betragen. Bei Anzeigebereichen von 0...1 bar bis 0...1600 bar sind die Druckmesser mit Druckmittler bei den entsprechenden Gehäusevarianten praktisch für jeden Anwendungsfall (z. B. Papierindustrie, chemische Industrie, Lebensmittelindustrie, insbesondere Milchwirtschaft, Erdölindustrie, Schiffsbau usw.) einsetzbar in neutraler oder aggressiver Umgebungsluft, in trockenen oder nassen Räumen, bei normalen oder rauen Betriebsverhältnissen. Der Grad der Verunreinigung des Meßstoffes beeinträchtigt die Druckmessung keinesfalls, nur darf der Druckfühler nicht durch Feststoffe beschädigt werden. Druckstöße, die den Skalenendwert nicht übersteigen, werden durch Einbau geeigneter Drosselelemente weitgehend eliminiert. An der Meßstelle auftretende Vibrationen (nicht Druckschwankungen des Meßstoffes) sind meistens Ursache des Ermüdungsbruchs des Meßgliedes und des Verschleißes aller beweglichen Bauteile.



Diesem Umstand wird begegnet durch Füllung des Meßgerätegehäuses mit Dämpfungsflüssigkeit einschließlich des Einbaus verschließbarer Zeigerwerke mit Dämpfungsflügel. Außer der Schmierwirkung der Flüssigkeit an allen bewegten Teilen verringert die Dämpfungsflüssigkeit die Amplitude des Meßgliedes (verursacht durch Pulsation des Meßstoffes oder Vibration an der Meßstelle) und damit die des Meßgerätezeigers. Die Restamplitude des Zeigers beeinträchtigt die Ablesung des Meßwertes kaum.

Ein Beispiel für erfolgreichen Einsatz von Druckmittlern ist in der Papierindustrie gegeben (siehe Bild).

Cellulosebrei, aggressiv in seiner chemischen Aufbereitung bei einer Konsistenz von 6 % Stoffanteil, stellt an die Druckfühler hohe mechanische Anforderungen; nichtmetallische Fühler würden einen zu hohen Abrieb haben und nach kurzer Zeit ausfallen. Jeweils zwei Fühlerdruckmesser sind an die Mahlaggregate und Sortierer am Ein- und Aus-

fluß angebaut. Die angezeigte Druckdifferenz zwischen Ein- und Ausfluß gibt Aufschluß über die Funktion der Maschinen.

Wegen der relativ hohen Luftfeuchte und der Beschmutzungsgefahr durch Papierbrei muß das Meßgerätegehäuse dicht und korrosionsbeständig sein, damit das Meßwerk in seiner Funktion nicht beeinträchtigt wird.

Die durch die Maschinen verursachten Vibrationen hoher Frequenz können dem Meßwerk – dank der Dämpfungsflüssigkeit im Meßgerätegehäuse – nicht schaden, zumindest wird der Verschleiß auf ein Minimum reduziert.

Der Fühler, der direkt mit dem aggressiven Meßstoff Cellulosebrei beauftragt wird, ist aus nichtrostendem und säurebeständigem Stahl Werkstoff Nr. 1.4571.

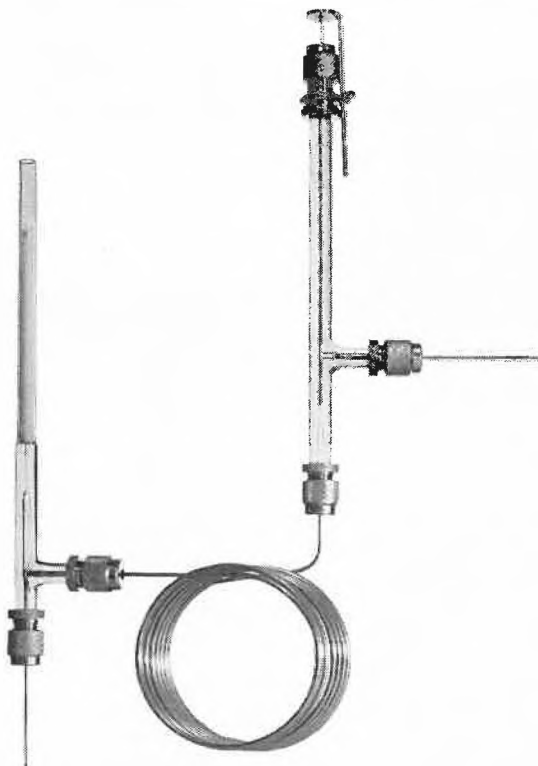
Haenni & Cie AG, CH-3303 Jegenstorf  
Haenni & Cie mbH, Postfach 500529, D-7000 Stuttgart 50

### Die Schweizerische Sprengstoff-Fabrik AG in Dottikon (SSF)

hat soeben ihre Hydrierkapazität verdoppelt und wird ab Frühjahr 1973 u. a. über zwei Großhydrieranlagen mit je 4000 Liter Inhalt verfügen. Die Apparate sind für einen Druck bis 40 atü und eine Temperatur bis 200 °C ausgelegt. Dottikon stellt bekanntlich organische Zwischenprodukte für die Verwendung in der Pharma-, Farbstoff-, Agro-, Riechstoff- und Photochemikalien-Industrie her und besitzt langjährige Erfahrung auf dem Gebiet der katalytischen Hydrierung, Nitrierung, Salpetersäure-Oxydation, Natriumkondensation, Ringschlüsse, Veresterungen usw. Kürzlich wurden nach eigenen Verfahren u. a. folgende Zwischenprodukte neu hergestellt und auf den Markt gebracht: 2-Aminonicotinsäure, 6-Chlor-*m*-kresol, 4-Chlor-2-nitrobenzoesäure, 4-Isopropylanilin, 8-Methylcyclohexanon, 4-Phenylcyclohexanol, Tyramin. SSF

### Spritzen für Chromatographie

Die SGE-Inlet-Splitters wurden in erster Linie konstruiert, um den vielfältigen Bedürfnissen dort entgegenzukommen,



wo mit Kapillarkolonnen gearbeitet wird. Es stehen zwei separate Inlet-Systeme für fast alle handelsüblichen Gaschromatographen zur Verfügung.

Das Outlet-Splitter-System erlaubt die gleichzeitige Anwendung von zwei unabhängigen Detektoren oder ermöglicht das Sammeln verdünnter Probenkomponenten unter volle Kontrolle über die Fraktionen, die dem Detektor zugeführt werden.

Beide, die Inlet- und Outlet-Systeme, haben kontinuierlich variable Split-Einstellung und eine glatte innere Beschaffenheit ohne Totvolumen. Die Rohr-zu-Rohr-Verbindungen sind mit Glaslock® versehen, und zur Installation an Kapillarsysteme stehen vielfältige, zum Teil auch Glas-zu-Glas-Verbindungen zur Verfügung.

Digitana AG, Gertrudstraße 24, 8003 Zürich

## Notizen

### Dosisgrenze für biologische Wirkungen

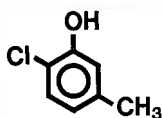
Jüngste theoretische Überlegungen lassen den Schluß zu, daß es auch für die biologische Wirksamkeit von Fremdstoffen im menschlichen Körper eine Grenze geben muß. Darüber berichtete kürzlich Professor Dr. Henschler, Würzburg, in einem Vortrag vor der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte in München. Es können sogar entgegen früherer Meinungen auch für irreversible (krebserzeugende und erbverändernde) Wirkungen Schwellenwerte bestimmt werden. Die Berechnung fußt auf folgender Deduktion: die Grenze der biologischen Wirksamkeit von Spurenelementen liegt bei etwa  $10^4$  Atomen/Zelle. Diese Elemente wirken über hochspezifische Reaktionsorte. Fremdstoffe haben nach Kenntnis der biologischen Wirkungsmechanismen aber außerdem stets noch unspezifische Reaktionsorte, und zwar um so mehr, je reaktionsfähiger sie sind. Das wurde auch bei den Carcinogenen bewiesen. Hieraus kann abgeleitet werden, daß selbst bei Fremdstoffen eine Mindestzahl von Molekülen vorhanden sein muß, um eine biologische Wirkung hervorzurufen. Sie ist allerdings bei Fremdstoffen größer anzunehmen als bei Spurenelementen. Ein Mensch von 70 kg Gewicht besitzt etwa  $6 \times 10^{13}$  Zellen. Daraus läßt sich die Wirkungsschwelle für hochwirksame Carcinogene ableiten. Sie liegt bei Molekülzahlen zwischen  $10^{13}$  und  $6 \times 10^{13}$ . Die Berechtigung für einen Vergleich der biologischen Wirkung von Spurenelementen und Fremdstoffmolekülen ist zwar nicht abstrakt beweisbar, jedoch lassen die theoretischen Grundlagen von Biochemie und Toxikologie den Analogieschluß als akzeptabel erscheinen. ips

### Grenzwerte für Kohlenmonoxid

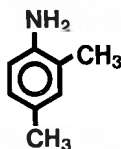
Grenzwerte für die Luftverschmutzung durch Kohlenmonoxid, das in beträchtlichem Maße aus den Auspuffrohren unserer Autos, aus Industrieschlotten und häuslichen Kaminen ausgestoßen wird, hat kürzlich die Arbeitsgruppe «Wirkung von Kohlenmonoxid auf den Menschen» der Kommission Reinhaltung der Luft des Vereins Deutscher Ingenieure (VDI) verabschiedet. Die Arbeitsgruppe hat damit das Fazit aus den Ergebnissen eines VDI-Kolloquiums vom Herbst 1971 gezogen. Hinter den Grenzwerten, die auch die anfälligeren Teile der Bevölkerung – Kinder, Kranke, Alte und Schwangere – vor Gesundheitsschäden schützen sollen, steht die Autorität von in- und ausländischen Wissenschaftlern vieler Disziplinen. Im Mittel soll danach die Konzentration von Kohlenmonoxid je Kubikmeter Luft über 30 Minuten hinweg 50 mg, über 1 Stunde 40 mg und über 12 Stunden hinweg 10 mg nicht überschreiten dürfen. VDI

## ORGANISCHE ZWISCHENPRODUKTE

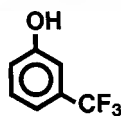
für  
Farbstoffe  
Pharmazeutika  
Agrochemikalien  
Riechstoffe  
Photochemikalien



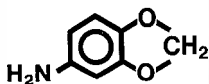
**6-Chlor-m-kresol**



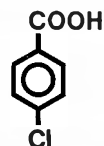
**2,4-Xylidin 99%**  
und alle übrigen Isomeren



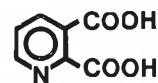
**α, α, α-Trifluor-m-kresol**  
m-Hydroxybenzotrifluorid



**3,4-Methylenedioxyanilin**



**p-Chlorbenzoesäure**



**Pyridin-2,3-dicarbonsäure**  
Chinolinsäure

Bitte verlangen Sie unsern Katalog

**SCHWEIZ.  
SPRENGSTOFF-FABRIK AG  
DOTTIKON**



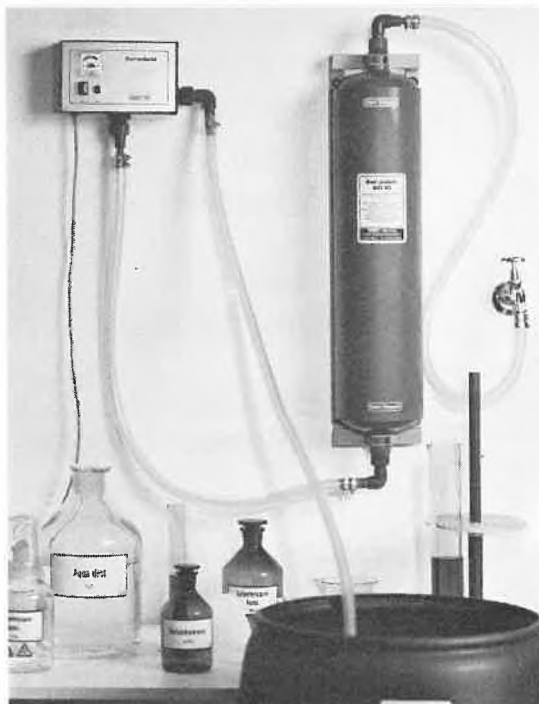
60 Jahre SSF 1913 – 1973

CH - 5605 Dottikon/Schweiz  
Telefon 057/4 05 55 · Telex 52 694 fasex ch

# Chemisch reines Wasser

schneller und billiger als Aqua dest. mit

## SERADEST - Ionenaustauscher



SERADEST SD 1100  
Druckfester Mischbett-Vollentsalzer (Wand-  
modell) mit Leitwertmesser, Patrone austauschbar

- Jederzeit schnell und billig frisches, destillatgleiches Wasser verfügbar
- Energieverbrauch kaum messbar, daher erhebliche Betriebskosten-Senkung
- Keine Regenerierarbeit, erschöpfte Patrone einfach einsenden
- Hohe Reinwasserqualität bis zu einer Leitfähigkeit von  $0,1 \mu\text{ S/cm} = 10 \text{ Megohm/cm}$
- Permanente Kontrolle des Reinwassers durch Leitwertmessgerät
- Wand- und Standgeräte lieferbar

**Verlangen Sie unseren Prospekt**

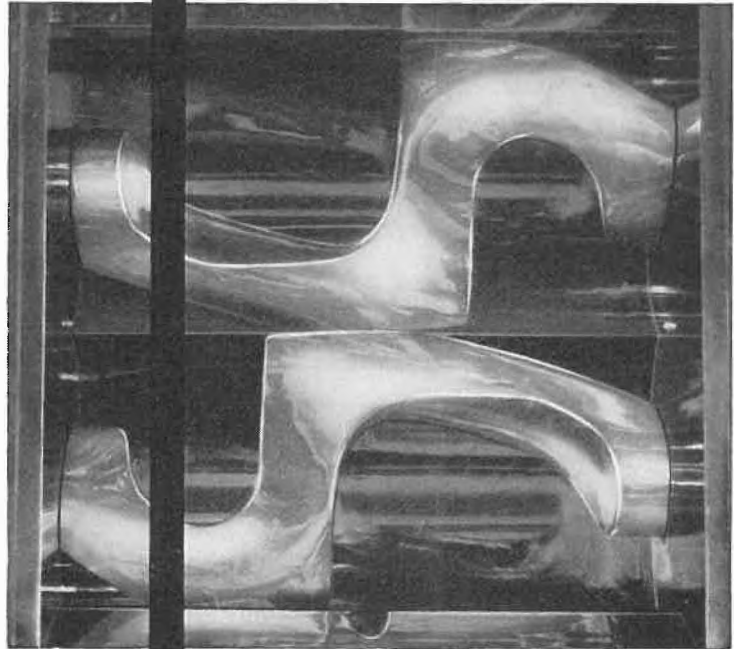
E. Renggli AG,  
Fabrik für Laboratoriumseinrichtungen,  
CH-6343 Rotkreuz, Tel. 042 64 14 14

**renggli**

th 14. 9. 1

# MEILI

## Misch + Knetmaschinen



**Lödige-  
Mischer**

**Lenart-  
Reibmischer**

**Brucks-  
Dragée-Kessel**

auch diese Maschinen gehören zu  
unserem Verkaufsprogramm

Besuchen Sie uns an der  
Achema, Halle 8, Stand J 19

Diese Maschinen sind unsere grosse Spe-  
zialität. Unser Fabrikationsprogramm um-  
fasst Grössen von 0,1 bis 4000 Liter, mit 0,5  
bis 800 PS Antriebsleistung. Wir kennen die  
Probleme der Industrie und finden techni-  
sche und wirtschaftliche Lösungen.

**FRITZ MEILI MASCHINENFABRIK ZÜRICH**

Telephon 01/330285 Grubenstrasse 35 8045 Zürich (Schweiz)



**ADMIRAL hat genau das Richtige für jeden,  
der mit einem Mikroskop arbeitet.**

Vom einfachen Schülerinstrument bis zum Hochlei-  
stungs-Forschungsmikroskop. ADMIRAL-Mikroskope  
zeichnen sich aus durch:



- grösste Qualität
- höchste Präzision
- guten Preis
- erstklassigen Service
- grosses Zubehörprogramm

Verlangen Sie die detaillierte Dokumentation!  
Generalvertretung für die Schweiz:  
Gujer, Meuli + Co., Postfach, 8953 Dietikon.

# pH-Werte digital ablesen

ermüdet nicht und schliesst Interpretations- und Parallaxefehler aus



Aus unserem Programm:

**Modell E 532**

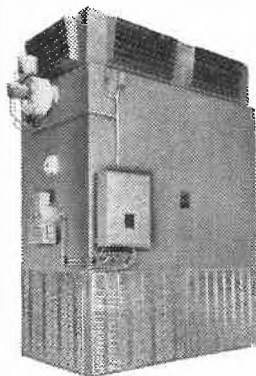
Fr. 1750.-

METROHM AG  
9100 Herisau/Schweiz  
Tel. 071/5118 84



## THERMOBLOC-

Warmluftheizgeräte



Der THERMOBLOC wird von der weltbekanntesten Firma WANSON hergestellt und ist ein Produkt jahrzehntelanger Erfahrung in der Wärmetechnik. WANSON hat mit dem THERMOBLOC die ersten direktgefeuerten Warmluftgeräte auf den Markt gebracht. Heute stehen in der ganzen Welt über 100 000 THERMOBLOC im Einsatz. Leistungen von 25 000–3 000 000 kcal/h finden Sie in unserem Programm.

**THERMOBLOC,**  
**der Pionier der Warmluftheizgeräte**

Lassen Sie sich unverbindlich durch einen unserer Techniker oder Ingenieure beraten.

**Weitere Produkte von Wanson:**  
VAPORAX – Dampfkessel  
THERMOPAC-Heißölkessel  
STEAMBLOC-Dreizug-Dampfkessel

**Schnellmann Ing. AG, 8057 Zürich**

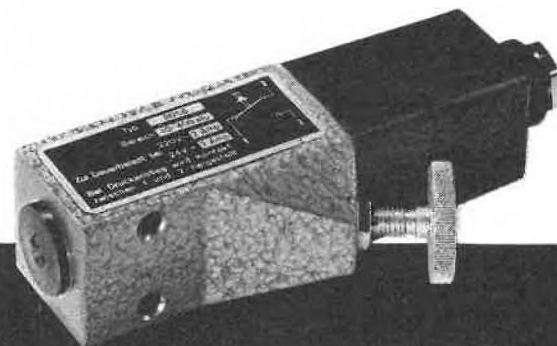
Industrie-Wärmetechnik, Schaffhauserstr. 57, Tel. 01 26 67 51  
Succursale: 43, chemin des Fleurettes, 1007 Lausanne,  
Tel. 021 26 42 55



**Einstellbare Druckschalter**

für Schalldrücke von 0,2–400 atü

NEU: mit Steckverbindung.



**BIBUS**  
& CO

Bibus & Co., 8126 Zumikon ZH Geissacher 8  
Telefon 01/89 38 11

A new indispensable work of reference in Inorganic Chemistry

# COMPREHENSIVE INORGANIC CHEMISTRY

6000 pages (approx) 245mm(9<sup>5</sup>/<sub>8</sub>")x168mm(6<sup>5</sup>/<sub>8</sub>")

- The most modern and authoritative standard reference work and literature guide to Inorganic Chemistry

Compiled under the editorial control of

**J C Bailar Jr**    **H J Emeléus FRS**  
**† Sir Ronald Nyholm FRS**    **A F Trotman-Dickenson**

- Written by 71 of the world's most eminent research workers, industrial practitioners and teachers in chemistry.
- Easy retrieval – each volume has an individual subject index and the fifth volume contains a master index to the entire work.

#### Contributors:—

E W Abel <i>PhD, DSc, FRIC</i>	S H Eberle <i>PhD</i>	J A Lee <i>BSc, PhD</i>	J Rydberg <i>DSc</i>
C J Adams <i>MA, DPhil</i>	E A V Ebsworth <i>DSc, FRIC</i>	J O Liljenzin <i>tekn Dr</i>	M Schmidt <i>PhD</i>
S Ahrland <i>PhD</i>	D A Everest <i>PhD, FRIC, AMINN</i>	S E Livingstone <i>DSc, FSTC</i>	B L Shaw <i>BSc, PhD</i>
B J Aylett <i>MA, PhD</i>	R D Goodenough <i>BSc</i>	K M MacKay <i>PhD</i>	W Siebert <i>BSc, PhD</i>
K W Bagnall <i>DSc, FRIC</i>	J C Green <i>PhD</i>	P G Mardon <i>MA</i>	F O Sladky <i>PhD</i>
A J Banister <i>PhD</i>	M L H Green <i>BSc, PhD</i>	J A C Marples <i>MA</i>	K C Smith <i>BSc, FRIC</i>
N Bartlett <i>DSc</i>	N N Greenwood <i>PhD, ScD, FRIC</i>	A G Massey <i>DSc</i>	J D Smith <i>MA, PhD</i>
O F Beumel Jr <i>PhD</i>	W P Griffith <i>PhD, DSc</i>	G W C Milner <i>DSc, FRIC, AInstP</i>	V A Stenger <i>DSc</i>
D J M Bevan <i>PhD</i>	P Hagenmuller <i>DSc</i>	T Moeller <i>PhD</i>	N R Thompson <i>BSc, PhD</i>
D C Bradley <i>PhD, DSc</i>	W A Hart <i>PhD</i>	D Nicholls <i>PhD, ARIC</i>	P Thornton <i>BSc, PhD</i>
D Brown <i>PhD, DSc</i>	A K Holliday <i>DSc, FRIC</i>	T A O'Donnell <i>PhD, DSc</i>	A D F Toy <i>PhD</i>
R J H Clark <i>PhD, DSc, FRIC</i>	G Hughes <i>BSc, PhD</i>	R D Peacock <i>PhD, DSc</i>	N I Tucker <i>BSc, PhD</i>
A H Cockett <i>BSc</i>	B F G Johnson <i>BSc, PhD</i>	G Phillips <i>ARIC</i>	J J Turner <i>MA, PhD, FRIC</i>
J A Connor <i>PhD</i>	K Jones <i>PhD</i>	P E Potter <i>BSc, PhD</i>	R C Vickery <i>DSc</i>
R Davis <i>BSc, PhD</i>	C Keller <i>PhD</i>	P Powell <i>MA, DPhil, FRCO</i>	K Vrieze <i>PhD</i>
R M Dell <i>BSc, PhD</i>	R D W Kemmitt <i>PhD</i>	J E Prue <i>MA, DPhil</i>	K Wade <i>PhD, DSc</i>
M F A Dove <i>MA, PhD</i>	D L Kepert <i>PhD</i>	E G Rochow <i>PhD</i>	S M Walker <i>BSc, PhD</i>
A J Downs, <i>MA, PhD</i>		C L Rollinson <i>BSc, PhD</i>	T P Whaley <i>PhD</i>

Publication Price £165.00/\$388.50.

Please write to address most convenient for a full colour twenty page descriptive brochure.

Published by Pergamon Press Ltd, Headington Hill Hall, Oxford OX3 0BW

Distributed in the Western hemisphere by Compendium Publishers, Maxwell House, Fairview Park, Elmsford NY 10523, USA



**5. Internationales Farbensymposium**

24. bis 28. September 1973 im großen Festsaal der Schweizer Mustermesse in Basel

**PROGRAMM****Montag, 24. September 1973**

- F. SONDHEIMER, University College London:  
Nonbenzenoid Aromatic  $\pi$ -Electron Systems\*
- E. VOGEL, Universität Köln:  
Aromatizität und Geometrie bei 14-Annulenen
- P. SKRABAL, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich:  
Sind Benzoazaannulene aromatisch?
- K. HAFNER, Technische Hochschule Darmstadt:  
Neue heterozyklisch konjugierte  $\pi$ -Elektronen-Systeme
- W. JENNY, Universität Bern und CIBA-GEIGY AG, Basel:  
Synthese und Eigenschaften nichtebener aromatischer und heteroaromatischer Systeme
- R. ZAHRADNIK, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag:  
 $\pi$ -Elektronensysteme mit offener Valenzschale\*
- S. HÜNIG, Universität Würzburg:  
Neuartige Radikalsalze
- H. PRINZBACH, Universität Freiburg im Breisgau:  
 $\sigma$ -Bishomobenzol-Systeme
- U. WILD, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich:  
Farbe von Molekülen im angeregten Zustand
- CH. RÜCHARDT, Universität Freiburg im Breisgau:  
Die Reaktion aromatischer Diazoniumsalze mit Nitrit-Ionen

**Dienstag, 25. September 1973**

- R. ANLIKER, CIBA-GEIGY AG, Basel:  
Chemie der optischen Aufheller\*
- H. HARNISCH, Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:  
Über die Chemie der 5-Phenyl-2-benzimidazolyl-furan-Aufheller
- W. KOCH, SANDOZ AG, Basel:  
Neue Synthesen intensiv fluoreszierender Cumarinderivate
- J. KELEMEN, CIBA-GEIGY AG, Basel, und A. SIEGRIST, Universität Fribourg und CIBA-GEIGY AG, Basel:  
Zur Stokeschen Verschiebung polarer Stilbenderivate
- E. GANZ, H. LÖLIGER, H. R. STADELMANN und R. F. ZÜRCHER, CIBA-GEIGY AG, Basel, und Universität Basel:  
Fluoreszenz und Aufhelleffekt
- E. FISCHER, The Weizmann Institute of Science, Rehovot:  
Photochromic Compounds\*
- J. METZGER, Université de Provence, Marseille:  
Relations entre Structure et Propriétés photochromes d'une Série de Spirobenzopyrannes benzothiazoliniques

\* Hauptvorträge. Die übrigen Referate sind Originalmitteilungen

- H. BALLI, Universität Basel:  
Synthese und thermoreversible Photobleichung modifizierter Styrylfarbstoffe
- G. GLEITER, Technische Hochschule Darmstadt:  
Photochromism of Oxygen and Nitrogen Analogues of Thiathiophthenes
- W. HERBST, SANDOZ AG, Basel:  
Kinetik von Photochromiereaktionen in Substraten

**Mittwoch, 26. September 1973**

- K. H. SCHÜNDEHÜTTE, Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:  
Zyklische Azoniumverbindungen \*
- E. HEINRICH, Cassella Farbwerke Mainkur AG, Frankfurt am Main:  
Wasserunlösliche Azofarbstoffe aus 6-Hydroxy-2-pyridonen
- G. HEGAR, CIBA-GEIGY AG, Basel:  
Eine neuartige Azokupplung auf 6-Hydroxy-2-pyridone
- F. JONES, The University of Leeds:  
Morphological and Structural Aspects in Dye Preparation and Use
- A. WICK, CIBA-GEIGY AG, Basel:  
Zur Carbazolierung von Anthrimiden in Aluminiumchloridschmelzen

**Donnerstag, 27. September 1973**

- R. PRICE, Imperial Chemical Industries Ltd., Manchester:  
Some Aspects of the Chemistry of Metal Complex Dyestuffs \*
- F. L'ÉPLATTENIER, CIBA-GEIGY AG, Basel:  
Herstellung von makrozyklischen Metallkomplexen durch Template-Reaktionen
- E. DALTROZZO, Technische Universität München:  
Farbe und Potentialkurvenverlauf bei unsymmetrischen Chelaten
- F. FEICHTMAYR, Badische Anilin- und Sodafabrik AG, Ludwigshafen:  
Nitrierung und Sulfierung von Anthrachinon – Modellbetrachtungen zur Isomerenverteilung
- T. SOMLO, J. MURPHY und J. KELEMEN, CIBA-GEIGY AG, Basel:  
Zur Isomerenverteilung bei der elektrophilen Substitution mehrkerniger Aromaten
- F. KEHRER, SANDOZ AG, Basel:  
Neuere Entwicklungen in der Chemie organischer Pigmentfarbstoffe \*
- B. L. KAUL, SANDOZ AG, Basel:  
New Heterocyclic Colouring Matters Based on Dichloromaleic Acid Derivatives
- K. HUNGER und O. SCHERER, Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt-Hoechst:  
Zur dreidimensionalen Röntgenstrukturanalyse von Azopigmenten
- F. SCHEFCZIK, Badische Anilin- und Sodafabrik AG, Ludwigshafen:  
Farbstoffsynthesen mit Isochinolonen
- J. VON DER CRONE, CIBA-GEIGY AG, Basel:  
Isoindolinonpigmente

**Freitag, 28. September 1973**

- H. ZOLLINGER, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich:  
Interdisziplinäre Aspekte des Farbsehens beim Menschen \*
- S. L. BONTING, University of Nijmegen:  
Photochemistry of Vision
- W. PFLEIDERER, Universität Konstanz:  
Neue, ungewöhnliche Pteridin-Pigmente
- C. H. EUGSTER, Universität Zürich:  
Neues über Blatt- und Blütenfarbstoffe

H. MUSSO, Technische Universität Karlsruhe:  
Farbstoffe des Fliegenpilzes

H. KUHN, Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, Göttingen:  
Farbstoffe als Funktionsmodelle\*

P. FROMHERZ, Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, Göttingen:  
Organisierter Molekülverband als molekularer Lichtschalter

D. MÖBIUS, Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, Göttingen:  
Wechselwirkung von organisierten Molekülverbänden mit Silberbromid

R. STEIGER, CIBA-GEIGY Photochemie, Fribourg:  
Farbstoffe als spektrale Sensibilisatoren

O. RIESTER, Agfa-Gevaert AG, Leverkusen:  
Empfindlichkeitserhöhende Hilfskörper bei der spektralen Sensibilisierung von  
Halogensilberschichten

**Wissenschaftliches  
Komitee des  
Symposiums**

Prof. Dr. H. BALLI, Universität Basel  
Prof. Dr. A. S. DREIDING, Universität Zürich  
Dr. J. DRUEY, CIBA-GEIGY AG, Basel  
Prof. Dr. C. A. GROB, Universität Basel  
Prof. Dr. W. JENNY, Universität Bern  
Dr. O. ISLER, Hoffmann-La Roche, Basel  
Dr. G. SCHETTY, CIBA-GEIGY AG, Basel  
Dr. E. STEINER, CIBA-GEIGY AG, Basel  
Dr. H. von TOBEL, SANDOZ AG, Basel  
Prof. Dr. H. ZOLLINGER, ETH Zürich

**Kosten**

Mitglieder des SchV Fr.120.–  
Nichtmitglieder Fr.180.–

Auskünfte: Sekretariat des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Falkenstrasse 12, CH-8008 Zürich (Tel. 01 329069).



## Der Preis 1972 des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Der aus dem Wilhelm-Buser-Fonds gespiesene Preis wurde am 2. Mai 1973 anlässlich des I. Internationalen Symposiums über Säulen-Flüssigchromatographie des Schweizerischen Chemiker-Verbandes in Interlaken

**Herrn Dr. Kurt Grob**

mit der Laudatio

für seine hervorragenden experimentellen Beiträge zum Einsatz von Glas-Dünnschichtkapillarsäulen in der Gas-Chromatographie organischer Verbindungen

verliehen.

Der Preisträger besuchte mit dem Ziel, Theologie zu studieren, die Kantonsschule Winterthur, wandte sich aber dann dem Studium der Chemie an der ETH-Z zu. 1947 schloß er dieses Studium mit einer durch die ETH-Medaille ausgezeichneten Dissertation bei Professor Frey-Wyßling über Biochemie der Tabakfermentation ab. Dr. Grob führte die Forschungsarbeiten auf dem Gebiete der Tabakfermentation weiter und kam dadurch zu einem fruchtbaren Kontakt mit der Firma F. J. Burrus & Cie in Boncourt, die auch seine späteren Forschungsarbeiten auf dem Gebiete der Analytik großzügig unterstützte.

Die ersten Versuche gaschromatischer Rauchanalysen gehen auf das Jahr 1959 zurück. 1964 ersetzten Glaskapillaren diejenigen aus Metall. Im gleichen Jahr erhielt der seit 1949 an der Kantonsschule Zürich wirkende Forscher ein eigenes gas-chromatographisches Laboratorium. Neben

seiner Lehrtätigkeit betrieb er mit großer Beharrlichkeit und Erfolg moderne analytische Forschung und erhielt 1965 von der Universität Zürich einen ständigen Lehrauftrag für Gas-chromatographie-Kurse.

1968 erfolgte die Habilitation für organische Chemie an der Universität Zürich. Trotz verlockender Angebote aus der Industrie und Universitäten in den Vereinigten Staaten ist Dr. Grob seiner fruchtbaren Tätigkeit in Zürich, die sich auf die Lehrtätigkeit an der Kantonsschule, die ihm sehr am Herzen liegt, und seinen Forschungsarbeiten über Applikationstechniken, vor allem CG/MS-Kombination und Ultrasprengmethodik, z. B. an Trinkwassern, aufteilt, treu geblieben.

Seit vielen Jahren hat er in seiner Gattin, die sich hauptsächlich mit der Herstellung und Weiterentwicklung der Kapillarsäulen beschäftigt, eine äußerst wertvolle Stütze.

**Neues Mitglied**

Prof. Dr. Hans Arm, Institut für organische Chemie der Universität Bern, Postfach 89, 3000 Bern 9.

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

---

**Chronik****Ehrungen**

**Otto-Naegeli-Preis.** Der alljährlich verliehene Otto-Naegeli-Preis, die bedeutendste schweizerische Auszeichnung auf dem Gebiete der medizinischen Forschung, wurde vom Stiftungsrat des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung Prof. Dr. Hans R. Mühlemann, Professor für Kariologie und Parodontologie an der Universität Zürich, zuerkannt. Neben der von ihm entwickelten Methode der Zahnbeweglichkeitsmessung hat der Preisträger auch neue Fluoride mit karieshemmender Wirkung entwickelt.

**NASA-Medaille.** Prof. Dr. J. Geiß, Direktor des physikalischen Instituts der Universität Bern, ist von der amerikanischen Weltraumbehörde NASA mit der Medaille für außerordentliche wissenschaftliche Leistungen ausgezeichnet worden. Professor Geiß erhielt die Medaille als Leiter der Forschergruppe, die das schweizerische Sonnenwind-Compositions-Experiment entwickelt und ausgewertet hat. Wie es in der Laudatio heißt, führten die Analysen, der Apollo-11-, -12-, -14-, -15- und -16-Sonnenwindsegel zur ersten eindeutigen Information über die Element- und Isotopenhäufigkeit im solaren Wind. Die Resultate vertiefen das Verständnis für die Dynamik der Sonnenkorona, und sie sind äußerst wichtig für die detaillierte Interpretation der in Meteoriten und im Mondmaterial eingefangenen Gase.

**Geburtstag**

Am 2. Mai feierte Prof. Dr. Th. Wagner-Jauregg, Vizedirektor und Leiter der Forschungsabteilung der Siegfried AG, Zofingen, seinen 70. Geburtstag.

**Ernennungen**

Universität Freiburg. Der Freiburger Staatsrat ernannte Dr. rer. nat. Franzpeter Emmenegger zum außerordentlichen Professor für anorganische Chemie.

Universität Zürich. Prof. Dr. Walter Max Meier, Extraordinarius für Kristallographie, insbesondere Kristallchemie, wurde auf den 1. April 1973 zum Ordinarius befördert.

Technikum Winterthur. Dietrich P. Lendorff, dipl. math., wurde als Hauptlehrer gewählt.

Schweizerisches Institut für Nuklearforschung. Der Bundesrat hat Dr. Wilfred Hirt, dipl. Physiker, zum wissenschaftlichen Berater beim Schweizerischen Institut für Nuklearforschung ernannt. Beim gleichen Institut wurde PD Dr. Florian Scheck, zur Zeit wissenschaftlicher Adjunkt, zum wissenschaftlichen Berater befördert.

Ciba-Geigy AG. PD Dr. med. Dieter Müller, im Bereich Toxikologie/Pathologie der Pharma-Forschung tätig und Leiter der Gruppe Experimentelle Pathologie, wurde zum außerplanmäßigen Professor an der Medizinischen Fakultät der Universität Freiburg im Breisgau ernannt.

**Rücktritt**

Am 31. März 1973 ist Dr. Werner Zünti aus der Direktion des Eidgenössischen Instituts für Reaktorforschung (EIR) ausgeschieden und vorzeitig in den Ruhestand getreten. Zusammen mit Dr. Fritzsche, der vor zwei Jahren zurücktrat, leitete er das Institut in Würenlingen seit der Gründung bis zum Frühjahr 1972. Dr. Zünti wird sein breites Wissen jedoch in beratender Funktion weiterhin der Institutsleitung zur Verfügung stellen.

**Gestorben**

Am 13. April 1973 ist unerwartet in seinem 71. Lebensjahr Willy Gertsch-Bretscher, ehemaliger Vizedirektor der J. R. Geigy AG, Basel, gestorben. Der Verstorbene stand zuletzt der Finanzabteilung der früheren J. R. Geigy AG vor und hat dem Unternehmen während seiner mehr als 30jährigen Mitarbeit überaus wertvolle Dienste geleistet.

† **Robert Wizinger**

Kurz vor seinem 77. Geburtstag verschied in Basel Robert Wizinger-Aust, emeritierter ordentlicher Professor der Universität Basel und Honorarprofessor der Universitäten Bonn und Freiburg im Breisgau. Robert Wizinger wurde am 28. April 1896 im lothringischen Vic-sur-Seille als Sohn eines Württembergers und einer Lothringerin geboren. Er studierte an den Hochschulen von Stuttgart, Tübingen und Karlsruhe Chemie und promovierte im Jahre 1924 bei Paul Pfeiffer in Bonn, wo er sich 1927 auch habilitierte und 1934 zum außerordentlichen Professor ernannt wurde. Unter dem Druck der ihn immer mehr bedrängenden nationalsozialistischen Diktatur emigrierte Professor Wizinger mit seiner Familie im Jahre 1937 in die Schweiz. Hier setzte er vorerst als Extraordinarius am Institut des Nobelpreisträgers Paul Karrer in Zürich seine Lehrtätigkeit fort, bis ihm im Jahre 1947 ein persönliches Ordinariat für Farbstoffchemie und verwandte Gebiete und zugleich die Leitung des damals neugeschaffenen Institutes für Farbenchemie an der Universität Basel übertragen wurde. Der Verstorbene hatte sich als Dozent und Wissenschaftler einen hervorragenden Namen geschaffen. Über die Tätigkeit und die Persönlichkeit Robert Wizingers orientiert Heft 9



6. Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie  
4. Treffen für Chemie (Vortragsreihen)  
10. bis 14. September 1974 in Basel

der *Chimia* 20 (1966), welches ihm zur Emeritierung und zum 70. Geburtstag gewidmet war.

Professor Wizinger entfaltete besonders nach dem Zweiten Weltkrieg als Präsident von drei weltweiten Hilfswerken eine segensreiche philanthropische Tätigkeit. Für die bewundernswerte Hilfe an Notleidende in den vom Krieg heimgesuchten Ländern wurde er im März vergangenen Jahres von Papst Paul VI. zum Ritter des Ordens vom heiligen Gregorius ernannt. Nur einige Monate später verlieh ihm Bundespräsident Heinemann das Große Verdienstkreuz der Bundesrepublik Deutschland.

## Berichte Informationen

### Gründung der Arbeitsgemeinschaft schweizerischer Messesellschaften

Am 10. April 1973 versammelten sich in Basel Vertreter der Messesellschaften von Basel, Bern, Genf, Lausanne, St. Gallen und Zürich, um mit der Unterzeichnung der Statuten die Arbeitsgemeinschaft schweizerischer Messesellschaften zu gründen. In einigen Fällen erfolgte der Beitritt unter Vorbehalt der Genehmigung durch die zuständigen Organe (Verwaltungsrat oder Generalversammlung).

Die in der Rechtsform eines Vereins konstituierte Arbeitsgemeinschaft bezweckt,

- gegenüber Behörden, Verbänden und Wirtschaft sowie gegenüber anderen interessierten Kreisen im In- und Ausland für gemeinsame Interessen als Einheit auftreten zu können,
- die Herausgabe eines gemeinsamen Messekalenders,
- die gegenseitige Koordination der Tätigkeitsgebiete und rationellere Gestaltung der Werbung, insbesondere durch gemeinsame Aktionen im allgemeinen Interesse des Messeplatzes Schweiz,
- das gemeinsame Studium aller Fragen, die sich durch die Entwicklung auf wirtschaftlicher Ebene im allgemeinen und auf dem Messe- und Ausstellungssektor im besonderen ergeben,
- die Förderung des allgemeinen Ansehens der Schweiz, insbesondere des Ansehens ihrer Wirtschaft und namentlich der Exportwirtschaft.

Im Rahmen dieser Zielsetzung ist namentlich auch an eine gegenseitige Abstimmung der Messedaten und -themen sowie an eine enge Zusammenarbeit zur Organisation neuartiger Messen gedacht, für welche die gleichzeitige Benützung mehrerer Messeplätze angezeigt erscheint.

### Schlußfolgerungen der Europaratskonferenz der Umweltminister

Wien, 28. bis 30. März 1973

Umweltminister und hohe Beamte aus 23 europäischen Staaten\*, die in Wien vom 28. bis zum 30. März zu einer vom Europarat einberufenen Konferenz zusammengekommen sind, haben eine Grundsatzklärung sowie drei Resolutionen ausgearbeitet: die Umweltplanung innerhalb eines umfas-

senden Raumplanungssystems; die Erhaltung der Pflanzen- und Tierwelt sowie wissenschaftlich interessanter Landstriche; Öffentlichkeits- und Erziehungsarbeit. Eine vierte Entschließung empfiehlt dem Europarat die Einberufung einer zweiten Konferenz der Umweltminister in Brüssel im Jahre 1975 und einer dritten Konferenz zu einem späteren Zeitpunkt in der Schweiz. Das Protokoll der Konferenz wird später veröffentlicht werden.

### Härter als Stahl

Die Fachgruppe Festkörperchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker veranstaltete gemeinsam mit dem Verein Österreichischer Chemiker am 5. und 6. April in Lindau eine Tagung über die Eigenschaften und Anwendungen von Hartstoffen.

Dem Laien kaum geläufige Metalle tauchen hier auf, so etwa das Titan, das in der Erdoberfläche immerhin rund zehnmal so häufig vorkommt wie die Kohle, oder das schon in der Bibel erwähnte Zirkonium und das mit ihm verschwistert auftretende Hafnium, von dem das Pfund für Preise um 500 DM gehandelt wird. Alle diese Metalle sind aber nicht als solche härter als Stahl, sondern erst in Verbindung mit dem Element Kohlenstoff, oder, wie der Chemiker sagt, in Form ihrer Carbide. Diese wiederum bilden kleine Kristalle, die durch ein weiteres Metall zum eigentlichen Hartstoff «zusammengeleimt» werden müssen, damit das Ganze bei der hohen Beanspruchung, der es in der Praxis unterliegt, nicht auseinanderbricht.

Man sieht daraus, daß es sich bei den Hartstoffen um Werkstoffe handelt, deren Komponenten in einem sehr ausgewogenen Verhältnis stehen müssen und deren Entwicklung viel intensive und mühsame Forschungsarbeit erfordert. Hartstoffe sind aber nicht nur ihrer Härte wegen für die Technik interessant. Sie besitzen meist auch eine sehr große Korrosionsbeständigkeit und können daher als Baumaterial für Apparateile dienen, die aggressiven Flüssigkeiten oder Dämpfen ausgesetzt sind. Und neuerdings hat man sogar gefunden, daß sie offenbar auch einen Prozeß zu beschleunigen vermögen, den man als «kalte Verbrennung» bezeichnen könnte und der zum Wunschtraum eines jeden gehören muß, der in einer reinen Umwelt leben möchte: Während man zur Erzeugung elektrischer Energie in unseren Kraftwerken heute noch den Umweg über das Feuer, d. h. über die Wärmeenergie, geht, mit allen Abgasproblemen, die das zur Folge hat, wird bei der «kalten Verbrennung» elektrische Energie direkt aus den Brennstoffen gewonnen. Bei den amerikanischen Flügen zum Mond hat man dieses Prinzip zur Versorgung der Apollo-Kapseln mit elektrischer Energie genutzt. Seine technische Verwirklichung so billig zu machen, daß es auch für irdische Verhältnisse im großen Stil praktikabel wird, ist eines der Ziele, über das sich die Hartstoffchemiker auf ihrer Lindauer Tagung unterhielten.

G D Ch

### Inrescor, Schwerzenbach

Wir entnehmen der Tagespresse: Die Inrescor Aktiengesellschaft für industrielle Forschung und Strahlenschutz in Schwerzenbach (ZH) stellt ihren Betrieb infolge mangelnder Aufträge auf 1. August 1973 ein. Etwa 40 Personen werden damit in der Firma ihre Arbeitsstelle verlieren; ein größerer Teil des Personalbestandes soll aber von den beteiligten Aktionärsfirmen in ihre eigenen Forschungsabteilungen übernommen werden. An der Firma sind Oerlikon Bühler Holding AG, Zürich, Heberlein Holding AG, Wattwil, und Lonza AG, Basel, beteiligt.

\* 16 Mitgliedsstaaten des Europarats: Österreich, Belgien, Zypern, Dänemark, Frankreich, Bundesrepublik Deutschland, Island, Irland, Italien, Luxemburg, Niederlande, Norwegen, Schweden, Schweiz, Türkei, Vereinigtes Königreich sowie Beobachter aus Finnland, Griechenland, Liechtenstein, Portugal, Rumänien, Spanien, Jugoslawien.

## Veranstaltungen

### Inland

Basler Chemische Gesellschaft. 17. Mai: Prof. Dr. F. Mc-Capra (School of Molecular Sciences, University of Sussex), Progress in Chemiluminescence and Bioluminescence. – 7. Juni: Prof. Dr. W. Kirmse (Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum), Aliphatische Diazonium-Ionen, ihre Vorstufen und Produkte (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität).

Berner Chemische Gesellschaft. 25. Mai: Frau PD Dr. G. Henrici-Olivé (Monsanto Research S.A., Zürich), Ligandeneinflüsse bei Übergangsmetall-Katalysatoren. – 8. Juni: PD Dr. H. Gamsjäger (Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern), Säure- und Base-Katalyse bei O-Austauschreaktionen zwischen Oxyanionen und Wasser. – 15. Juni: Dr. J.-C. Courvoisier (Institut Battelle, Genève), Surface physics as a tool to investigate heterogeneous catalysis (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des anorganisch-chemischen Instituts der Universität).

Chemische Gesellschaft Freiburg. 29. Mai: Professor Y. E. Rhodes (State University of New York), Participation by Cyclopropane in Solvolytic Reactions of Alcylic Derivative-Corner or Edge-Alkylation. – 19. Juni: Professor B. Willhalm (Firmenich S.A., Genève), Probleme bei der Kupplung GC-MS-Computer (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal der Chemischen Institute der Universität).

Chemische Gesellschaft Zürich. 16. Mai: Dr. J. Gosteli (Ciba-Geigy AG, Basel), Thema offen. – 30. Mai: Professor J. M. Prausnitz (Department of Chemistry and Engineering, University of California, Berkeley), One hundred Years of Van der Waals Theory – Applications of Statistical Thermodynamics to Vapor-Liquid Equilibria in Fluid Mixtures. – 6. Juni: Prof. Dr. Hanns Fischer (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), Magnetische Resonanz und Photochemie (jeweils 18.15 Uhr im großen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität Zürich). – 20. Juni: Paul-Karrer-Vorlesung in der großen Aula der Universität Zürich.

Chemisches Kolloquium der Universität Zürich. 29. Mai: Professor L. Merlini (Istituto di Chimica Organica, Politecnico, Mailand), Oxygen heterocycles by oxidation of ortho-alkenyl phenols. – 4. Juni: Professor T. Kametani (Tohoku University, Aobayama, Sendai, Japan), Total Synthesis of Some Isoquinoline Alkaloids by Photolysis and Thermolysis. – 12. Juni: Professor H. Keßler (Institut für organische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt), Experimentelle Belege für die planare Inversion (jeweils 17.00 Uhr im Hörsaal 102 der Chemischen Institute der Universität Zürich).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles – Section Chimie. 16. Mai: Professor Dietrich Schulte-Frohlinde (Abteilung Strahlenchemie, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr), Free Radical Chemistry of Alcohols, Sugars and Components of Nucleic Acids. – 30. Mai: G. V. Jeffreys (Chef du département de Génie chimique de l'Université de Aston à Birmingham), Studies of the Drying of Drops. – 13. Juni: Professor G. C. Wood (Institute of Science and Technology, Corrosion and Protection Centre, Manchester), The Broad Spectrum of Corrosion and Protection Problems (à 17 h 30 dans l'auditoire XII de l'Ecole de Chimie et de Physique de l'Université de Lausanne).

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich. 24. Mai: Dr. P. Stucki (IBM, Forschungslaboratorium, Rüschlikon),

Digitale Bildverarbeitung mit Hilfe des Computers. – 7. Juni: Dr. J. Kuhl (Carl Zeiß, Forschungsgruppe, Oberkochen), Anwendungen von Farbstofflasern (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal 22 f, Clausiusstraße 25).

### 6. Arbeitstagung der Schweizerischen Gesellschaft für Lebensmittelhygiene (SGLH)

Thema: Schimmelpilze und Hefen als Verderbniserreger von Lebensmitteln  
Zeit: Freitag, den 2. November 1973  
Ort: Gottlieb-Duttweiler-Institut, Park im Grüene, Rüschlikon ZH

#### Referenten:

- Prof. Dr. E. Müller, Institut für Spezielle Botanik der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich: «Was sind Schimmelpilze und Hefen?»  
Prof. Dr. H. K. Frank, Direktor der Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelrisikohaltung, Karlsruhe: «Toxische Stoffwechselprodukte von Schimmelpilzen»  
Dr. H. U. Daepf, Obstverband, Zug: «Schimmelpilze und Hefen als Verderbniserreger von Getränken»  
Prof. Dr. S. Windisch und Dr. I. Neumann-Duscha, Institut für Gärungsgewerbe und Biotechnologie, Berlin: «Hefen als Verderbniserreger von Süßwaren unter Berücksichtigung osmophiler Hefen»  
Dr. G. Spicher, Bundesforschungsanstalt für Getreideverarbeitung, Detmold: «Schimmelpilze in Getreide und Cerealien»  
Dr. H. J. Mohs, Zentrallaboratorium der Großeinkaufsgesellschaft Deutscher Konsumgenossenschaften, Hamburg: «Nachweis von Schimmelpilzen und Hefen in Lebensmitteln»

Auskunft und Voranmeldung: Sekretariat der SGLH, Postfach 228, CH-8035 Zürich

### Ausland

#### Interplas 73

The International Plastics Exhibition in Europe for 1973  
Olympia, London, 20–29 June

Informations: ITF-Iliffe Exhibitions Limited, Commonwealth House, New Oxford Street, London WC1A 1PB (England)

#### International Symposium

##### Ambident Reactivity of Conjugated Systems

Meeting held under the auspices of The Perkin Division of the Chemical Society

University of Salford  
10th to 12th September, 1973

Informations: Dr. P. W. Hickmott, Department of Chemistry, University of Salford, Salford M5 4WT (England)

#### IUPAC International Symposium: Macromolecules

Aberdeen, 10 to 14 September, 1973

Informations: Dr. John F. Gibson, The Chemical Society, Burlington House, London W1V 0BN

#### The Oil & Colour Chemists' Association's 25th (Silver Jubilee) Exhibition

21 to 24 May, 1973

Empire Hall, Olympia, London

Informations: Oil & Colour Chemist's Association, 967 Harrow Road, Wembley (Middlesex, England)

## Bücher

**Photoelectron Spectroscopy.** Chemical and Analytical Aspects. Von A. D. Baker und D. Betteridge. International Series of Monographs in Analytical Chemistry, Vol. 53. Herausgegeben von R. Belcher und H. Freiser. X + 180 Seiten. Pergamon Press, Oxford 1972. Gebunden £ 6.50.

Die vorliegende Monographie bezweckt, auf kleinem Raum die grundlegenden Prinzipien, die instrumentellen Bedingungen, die Methoden der Deutung und den praktischen Anwendungsbereich der Photoelektronen-Spektroskopie (PE-Spektroskopie) dem Uneingeweihten in gut und rasch verständlicher Form beizubringen. Der Untertitel sowie das Inhaltsverzeichnis verraten, daß dabei weniger der Spektroskopiker als vielmehr der analytische Chemiker angesprochen werden soll. Wie werden die Autoren diesem zweifellos vorhandenen Wunsch breiter Kreise gerecht? – Die ersten drei Kapitel (50 Seiten) enthalten viel Wissenswertes über Prinzipielles, Technisch-Apparatives und Theoretisches in leicht genießbarer Form, gewürzt mit vielen Literaturzitate. Dasselbe gilt für Kapitel 7, wo andere Arten der Elektronenspektroskopie kurz beschrieben werden. – Kapitel 5 und 6 a bis d schildern auf 25 Seiten die Interpretation und die analytische Anwendung der ESCA-Methode. Hierbei werden auch neuere kritische Ansichten über deren Problematik (Stichworte: interner Standard, Linienbreiten, Bandenüberlappung, Dekonvolutionierung, Oberflächenaufladung, Reinheit der Probe, usw.) erwähnt. – Das Verhältnis zwischen erstmals zusammengefaßten und bereits schon in früheren Werken diskutierte Fakten ist ausgewogen; die im Anhang geführten Tabellen der Ionisationspotentiale der Elemente bilden eine handliche Ergänzung. Im ganzen gesehen kann an diesem Kondensat ein erster schneller Einblick in die ESCA-Technik gewonnen werden. – Einige Sorgen bereiten die Kapitel 4 und 6 e bis h (50 Seiten), die die Interpretation sowie die analytische Bedeutung der UV-PE-Spektroskopie zum Inhalt haben, denn viele verwirrenden, ja unrichtigen Aussagen und Zitate sind hier vorzufinden. So ist es unklar, warum Doppelbindungs- $\pi$ -Orbitale von Kohlenwasserstoffen unter «nicht-bindende» Orbitale eingereiht werden (S. 93), oder warum die beobachtete Wechselwirkung zwischen solchen «considerable implications for analytical chemists» habe (S. 93). Als weiteres Beispiel wird 1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]-octan angeführt, wo eine Wechselwirkung der einsamen N-Elektronen «across the ring» vorliegen soll (S. 66). Den Spektren von Heteroanalogen des Cyclopentadiens wird entnommen, daß diese Verbindungen «truly aromatic» seien (S. 80). Alarmierend ist eine Bemerkung über Brombenzol, dessen PE-Spektrum eine Differenzierung zwischen den einsamen Halogen-Elektronenpaaren von  $\pi$ - und  $\sigma$ -Symmetrie aufzeigt, «despite the free rotation of the bromine atom» (S. 78)! Solche Aussagen, wie etwa die letzte über einen «Propellercharakter» des Broms in Brombenzol, bilden eine große Gefahr für den theoretisch unerfahrenen Chemiker und müssen deshalb herausgestrichen werden. – Eine ähnliche Warnung gilt für den Analytiker beim Lesen des mit Spannung erwarteten Kapitels über analytische Anwendungen der UV-PE-Spektroskopie. So sind die «Korrelationsdiagramme» auf S. 135, 136 in keiner Weise zu vergleichen mit solchen aus anderen spektroskopischen Verfahren, wo relativ «klare» Meßgrößen wie chemische Verschiebungen, Schwingungsfrequenzen oder Fragmentmassen als vertikale Striche auf einer Abszisse zu Vergleichszwecken aufgetragen werden. Da es praktisch keine Gruppenfrequenzen in der UV-PE-Spektroskopie gibt, sind diese Korrelationsdiagramme eher mit der «Fingerprint»-Region eines IR-Spektrums zu vergleichen. Dies ist für den Eingeweihten auch nicht weiter erstaunlich; sind doch die Ionisationspoten-

tiale über das Koopmanssche Theorem mit den Hartree-Fock-Orbitalenergien verbunden. Die dazugehörigen Orbitale sind aber in der Regel sehr stark delokalisiert, d. h. sie zeigen keine ausgeprägte Lokalisierung an funktionellen Gruppen. Angesichts der Komplexität eines PE-Spektrums für Ionisationspotentiale größer als etwa 13 eV (vgl. z. B. S. 138) ist es auch erstaunlich, mit welcher Sicherheit die Autoren die Bandenlagen im Bereich 13 bis 20 eV angeben haben. Auf eine größere Problematik bei quantitativen Messungen, so etwa bei der Analyse von Mischungen, wird wohl hingewiesen; der generelle Unterton ist aber sehr optimistisch und zukunftsgläubig gestimmt. Solches könnte im Leserkreis zu unberechtigten Hoffnungen (und Anschaffungen) führen; es sei daher klar festgehalten, daß nach Meinung des Gros der UV-PE-Spektroskopiker diese Technik keine analytische Zukunft besitzt. (Die gleichen Schlußfolgerungen wurden von P. C. Meier in seiner Dissertation *Beitrag zum Einsatz der Photoelektronen-Spektroskopie mit UV-Anregung in der Strukturanalytik organischer Verbindungen*, ETH, Frühling 1973, erzielt.) E. Haselbach

**Water. A Comprehensive Treatise**, Vol. 1: The Physics and Physical Chemistry of Water. Herausgegeben von F. Franks. XX + 596 Seiten. Plenum Press, New York/London 1972. Gebunden.

Trotz der großen Bedeutung des Wassers in unserer Umwelt beherrschen wir die Physik und die physikalische Chemie dieser Substanz nur teilweise; vor allem fehlt uns ein Verständnis für das intermolekulare Verhalten der Wassermoleküle. In vier Bänden soll eine comprehensive wissenschaftliche Enzyklopädie über die Physik und Chemie des Wassers als Flüssigkeit und als Kristallhydrat und von wäßrigen Lösungen, von Elektrolyten und Nicht-Elektrolyten herausgegeben werden. Im vorliegenden ersten Band haben verschiedene Autoren ein umfangreiches Datenmaterial über das H<sub>2</sub>O-Molekül in allen Aggregatzuständen (thermodynamische, spektroskopische, elektrische, optische und akustische Eigenschaften) zusammengetragen. Das Auftreten und die Verteilung des Wassers und die Rolle von Wasser als Lösungsmittel in Lebensprozessen werden im einführenden Kapitel von Franks kurz zusammengefaßt. Der Beitrag des Wassers auf molekularer Ebene in Lebensprozessen – z. B. die Stabilisierung der Doppel-Helix durch Wasser – ist noch kaum untersucht. Struktur und Spektren des Wassermoleküls sowie verschiedene Strukturmodelle für Wasser und die Theorie der Wasserstoffbrücke in Wasser werden ausführlich behandelt. Weitere Kapitel sind den thermodynamischen, hydrodynamischen, dielektrischen und statisch-mechanischen Eigenschaften des Wassers sowie der Streuung von Röntgenstrahlen und Neutronen durch Wasser gewidmet. – Das vorliegende Buch ist eine moderne und umfangreichere Version des vor 33 Jahren erschienenen Werks von Dorsey (*Properties of Ordinary Water Substance*, Reinhold, New York 1940, reprinted 1968). Das Buch wendet sich vor allem an Physiker und chemische Physiker. Wer eine mehr anwendungsorientierte Zusammenfassung über Struktur und thermodynamische und Transportprozesse des Wassers benützen möchte, sei auf das von Horne herausgegebene Buch *Water and Aqueous Solutions* (Wiley/Interscience, New York 1972) verwiesen.

Werner Stumm

**Chemie und Technologie der Düngemittelherstellung.** Von A. Schmidt. 368 Seiten. Verlag Hüthig, Heidelberg 1972. Gebunden DM 45,-.

Die rapide wachsende Nachfrage hat in den letzten Jahren zu einer weltweiten Steigerung der Düngemittelproduktion geführt. Neuentwickelte Maschinen erlaubten eine Vervielfachung von Anlagekapazitäten und brachten zum

Teil eine Verlagerung nach neuen Rohstoffen und die Verdrängung bekannter Produktionsverfahren durch eine neue Technologie mit sich. Der Autor hält sich in seinem gut fundierten Werk bewußt an die modernen Entwicklungen; veraltete Produkte und Herstellungsverfahren werden nur noch kurz gestreift oder nicht mehr erwähnt. Das Buch vermag in der deutschsprachigen Fachliteratur eine empfindliche Lücke auszufüllen. – Auswahl und Darstellung des Stoffes zeigen deutlich, daß der Autor über eine langjährige Praxis in der Düngerindustrie verfügt. Es werden zuerst die modernen Verfahren zur Herstellung der wichtigsten Ausgangsstoffe (Ammoniak, Salpetersäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure) beschrieben. Im folgenden werden die heute wichtigen Einzeldünger (Stickstoff-, Phosphor- und Kalidünger) mit einer guten Auswahl von Herstellungsverfahren aufgeführt. Die in allen Ländern an Bedeutung zunehmenden Mehrnährstoffdünger sowie die Entwicklungstendenzen beim Einsatz von Flüssigdüngern finden gebührende Beachtung. Das Werk schließt mit einem Überblick über Konditionierung, Lagerung und Verpackung der Düngemittel. – Als kleiner Mangel kann aufgeführt werden, daß die heute sehr wichtigen Probleme des Umweltschutzes, die bei den besprochenen Verfahren auftreten (z. B. Gasemissionen bei der Salpetersäureherstellung und beim Phosphataufschluß, Gewässerverunreinigung), kaum erwähnt werden. Das Buch ist dank seiner umfassenden Darstellung der modernen Chemie und Technologie der Düngemittel für Fachleute sehr wertvoll. Es dürfte aber auch viele interessierte Leser aus anderen Gebieten (Maschinen- und Apparatebau, Verfahrenstechnik, Agraringenieure usw.) finden.

W. Zollinger

**The Aromatic Sextet.** Von E. Clar. X + 128 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Broschiert £ 1.50.

Kekulé's Entdeckung der Benzolstruktur (1865) bildete den Beginn der Bearbeitung eines Gebietes, das sich als außerordentlich fruchtbar und anregend für weitere Teile der organischen Chemie erwies. Neben dem ebenfalls von Kekulé stammenden Postulat der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs (1858) kommt wohl nur noch eine weiteren Erkenntnis, die im 19. Jahrhundert gewonnen wurde, eine vergleichbare Bedeutung zu, nämlich der Asymmetrie des Kohlenstoffs (van't Hoff, 1874). Trotz dieser unbestrittenen Leistung Kekulé's wird heute die Frage, was man unter dem Begriff der Aromatizität verstehen soll, verschieden beantwortet. Der Titel des vorliegenden kleinen Werkes von Eric Clar, der selbst große Verdienste hat um die Synthese polyzyklischer aromatischer Sechsringverbindungen, deutet die Wichtigkeit der  $6\pi$ -Elektronen des Benzols an, einer Erkenntnis, die im wesentlichen auf E. Hückels « $4n + 2$ -Regel» (1931) basiert. Clar baut auf diesem Sextett einen Formalismus auf, der sich ausschließlich mit der «Aromatizität» von polyzyklischen alternierenden Aromaten, angefangen beim Naphthalin, befaßt. Seine Darstellung ist außerordentlich einseitig: So erfährt der mit der Literatur nicht vertraute Leser nicht, daß sich 1970 über ein Dutzend erstklassige Forscher an einem Symposium in Jerusalem (dessen Vorträge und Diskussionsbemerkungen publiziert wurden) in eingehendster, dem Begriff «Symposium» in bester Weise charakterisierender Art um eine Klärung dessen bemühten, was man unter «aromatisch» verstehen soll (oder kann). Die bestimmt wichtigste, grundsätzlich neue Klasse von Aromaten, die Annulene, wurden nicht besprochen (der Name Sondheimer erscheint nur einmal, zudem nicht im Zusammenhang mit Annulenen!). Es ist außerordentlich bedauerlich, daß der echte Glanz, der mit dem Namen Clars im Zusammenhang mit dem Aufbau «klassisch» polyzyklischer Aromaten verbunden ist, durch diese Darstellung getrübt wird.

H. Zollinger

**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.

Die Theorie des Ladungsaustausches von vorwiegend atomaren Systemen wird hier für den Nichtspezialisten klar und übersichtlich dargelegt. Es wird vor allem versucht, durch die Beschreibung relevanter Methoden und Näherungsrechnungen in dem bestehenden Durcheinander des Fach-Jargons Einheitlichkeit zu gewinnen. Für den Außenstehenden wird damit der Überblick wesentlich rascher erreicht. Der Autor will weder die Methoden kritisch vergleichen noch eine detaillierte, vollständige Review geben, sondern vielmehr die Prinzipien der Methoden erläutern und (mit etwa 30 Seiten) die Querverbindung zu einigen experimentellen Daten herstellen. Es ergibt sich daraus eine praktische Einführung (das Buch wird auch als Textbook empfohlen) und ermöglicht ein relativ rasches Vordringen zu den Originalarbeiten der Fachzeitschriften. Vor allem die Definitionen der recht unterschiedlichen Begriffe verschiedener Forschungsgruppen erleichtern das rasche Verständnis (dem Buch folgt ein gutes Sachregister). Es ist vor allem die Sprache des Physikers. Die Theorien behandeln praktisch ausschließlich einfachste atomare Systeme. Die Teilchenenergien werden wohl beschränkt auf nicht-relativistische Geschwindigkeiten, aber das für Chemiker interessante Gebiet der thermischen und epithermischen Energien ist kaum berücksichtigt. Trotz dem allgemeinen Titel «Theory of Charge Exchange» wird der Chemiker über Charge-Transfer-Reaktionen oder allgemein über Austauschprozesse bei Ionen-Molekülreaktionen keine Information finden. Das Buch ist vorwiegend für den praktischen Physiker geschrieben. Diese Feststellung schmälert in keiner Weise den Wert des Buches. Im Gegenteil, es sollte Grundlage sein für theoretisch interessierte Chemiker, deren Anliegen es ist, verbindliche Aussagen für komplexere chemische Systeme zu erarbeiten. R. E. Bühler

**Das Selbstverständnis von Naturwissenschaftlern in der Industrie.** Ergebnisse einer Befragung promovierter Industriechemiker. Herausgegeben von Jenö Kurucz. 228 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1972. Broschiert DM 29,-.

In einer thematisch klar gegliederten Schrift werden die Ergebnisse einer von der Wissenschaftlichen Gesellschaft der saarländischen Universität finanziell unterstützten soziologischen Untersuchung promovierter Industriechemiker in der Bundesrepublik Deutschland wiedergegeben. In Kapitel I befaßt sich der Herausgeber, Kurucz, mit theoretischen Überlegungen sowie der Begriffs- und Hypothesenbildung. Wanczek behandelt in Kapitel II Anpassung und Anpassungsschwierigkeiten von Hochschulchemikern in der Industrie. Die Kapitel III und IV (Verfasser: Kurucz) setzen sich mit der Meinung der Befragten in bezug auf Auslesemechanismen und Einstellung zur Unternehmenseite (Standortproblem) auseinander. Kurucz diskutiert dann die Erfolgserwartungen (Kapitel V), und in Kapitel VI stellt Ochs die Beziehung zum politischen Bewußtsein und Berufsethos her. Der Anhang enthält Tabellen, insbesondere auch das Fragenleitschema, die Wiedergabe eines Sachgesprächs mit einer Unternehmungsleitung, Anmerkungen und ein sehr nützliches Sachregister. – Es erstaunt, daß das vom Herausgeber um Mitarbeit (Freistellen von Chemikern für die Befragung) angesprochene chemische Großunternehmen sich wohl für die Forschungsergebnisse interessierte, dem Projekt jedoch keine Hilfe gewähren wollte. Es begründete seine Absage mit dem neuerdings «aggressiven» Verhalten der Industriechemiker, ein Phänomen, das die Unternehmensleitung nicht voll verstehe. Die Untersuchung wurde dann mit Unterstützung des Verbandes an-

gestellter Akademiker der chemischen Industrie (VAA) durchgeführt; 118 Chemiker aus dem Großunternehmen und zwei kleinen Firmen beteiligten sich daran. – Vorab sei festgehalten, daß *Erfolgserwartungen und Leistungsbe-  
wußtsein*, eminente Bestandteile des Selbstverständnisses, d. h. des Bildes, das sich der Chemiker von seiner Stellung im Unternehmen macht, bei allen Befragten mehr oder minder stark vorhanden sind, insbesondere auch bei den jüngeren Jahrgängen. Deshalb gelingt den meisten die Anpassung an die Industrie. Der Chemiker, so Wanczek, erwirbt an der Universität eindimensionale *Leistungstüchtigkeit*; die zweidimensionale, nämlich auch Führungsaufgaben lösen zu können, werde im Chemiestudium weder ausgebildet noch benötigt. Im Hinblick auf das Ergebnis eines Legespiels, wonach von neun *erfolgsrelevanten Eigenschaften* im Bewußtsein der Teilnehmer mit Abstand «Führen können» und «Kaufmännisches und technischnaturwissenschaftliches Denken miteinander verbinden können» an erster bzw. zweiter Stelle stehen, fragt es sich, ob es richtig ist, an der Universität die zweidimensionale Leistungstüchtigkeit zu vernachlässigen; der Berichterstatter jedenfalls ist der Meinung, daß ein Ergänzungstudium in Unternehmensführung und/oder Wirtschaft für den angehenden Industriechemiker notwendig ist. – Der Chemiestudierende wird mit Befriedigung vernehmen, daß sich rund 80 % der befragten Industriechemiker vollständig (55,5 %) bis überwiegend (24,8 %) ihrer *wissenschaftlichen Qualifikation* entsprechend eingesetzt betrachten; auf Unterschiede in der Beurteilung je nach Lebensalter und Einsatz in Forschung und Entwicklung, Anwendungstechnik, Produktion, Fachbürokratie (Stabsstellen, Planung, Patentabteilung usw.) kann hier nicht eingegangen werden. – Überraschenderweise rangiert von fünf erstrebenswerten *Zielobjekten* im Bewußtsein der Teilnehmer an erster Stelle: «Den einzelnen Industriechemikern mehr Recht auf selbständiges, eigenverantwortliches Handeln einräumen»; die Ziele «Das Einkommen der Industriechemiker bis zur optimalen Obergrenze erhöhen» und «Die Aufstiegschancen verbessern, d. h. die Zahl der gegenwärtig gegebenen verlockenden Posten vermehren», stehen im 2. bzw. 4. Rang (Ermittlung ebenfalls durch Legespiel). – Das Standortproblem: Dem Fragebogen lag die These zugrunde, daß die Industriechemiker einen Standort als «*dritte Kraft*» zwischen den beiden mächtigen Blöcken: Arbeitgeber- und Arbeitnehmerseite, einnehmen; sie wurde von 96 % der Befragten geteilt. 36 % meinen, die «*dritte Kraft*» stehe der Arbeitnehmerseite näher; die Chemiker in Forschung und Entwicklung sowie Anwendungstechnik vertreten diese Auffassung stärker als diejenigen in Produktion und Fachbürokratie. Aber: Verständnis wird überwiegend weder von der Gewerkschaft noch von der SPD erwartet; drei Viertel der Befragten hingegen erhoffen Verständnis bei der FDP. – Die wenigen hier zitierten Beispiele aus der reichen Fülle hochinteressanter und erschöpfend kommentierter Daten müssen genügen. Der schweizerische Leser der Studie wird feststellen, daß die Verhältnisse in den Chemiefirmen unseres Landes in manchen Bereichen mit denjenigen in den deutschen Großunternehmen übereinstimmen; in anderen jedoch sind sie mehr oder weniger verschieden. Wir meinen z. B., daß die These der «*dritten Kraft*» hierzulande wenig diskutiert wird. Die Schrift muß weite Kreise interessieren, vorab die Unternehmensleitungen der chemischen Industrie, die naturwissenschaftlichen Fakultäten der Universitäten und nicht zuletzt die Chemiestudierenden selbst. Auch alle sich mit der Erforschung des Verhaltens der Intelligenz befassenden Stellen – wir denken hier nicht nur an Wissenschaftler, sondern auch an Behörden – werden aus der Studie großen Nutzen ziehen.

H. Eggenberger

**The Search for Organic Reaction Pathways.** By P. Sykes. XII + 247 pages. Longman, London 1972. £ 1.90

As the author points out himself, this modestly priced book is a complement to his successful *Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry* (3rd Edition). Consequently, he elaborates on the necessarily simplified principles previously expounded. The book is divided into four basic parts which deal with (i) kinetics, rates, order of reaction, and isotope effects; (ii) the commonplace intermediates; (iii) the stereochemical features of the more important reaction types, and lastly (iv) linear free energy relationships. – It is difficult to criticize such a good book, but one drawback is that it appears to be a little old-fashioned in that scarcely any reference is made to new ideas which have become current in recent years, for example little mention, if any, is made of orbital topology, or vinyl cations. Nevertheless, in view of the price, the clarity of the diagrams, and the indispensable nature of the pedagogical material the book is to be highly recommended. A beginning student in organic chemistry should buy it and read it as quickly as possible. C. W. Jefford

**Technik der Luftreinhaltung.** Von W. Knop, A. Heller und E. Lahmann. 2. Auflage. 490 Seiten. Verlag Kraubkopf, Mainz 1972. Plastikeinband DM 48,-.

Das vorliegende Buch behandelt die vielfältigen Probleme der Luftreinhaltungstechnik im Bereich der industriellen Produktionsverfahren. In den letzten Jahren sind auf diesem Gebiet wesentliche Fortschritte erzielt und zahlreiche neue Erkenntnisse gewonnen worden. Durch eine weitgehende Überarbeitung und Ergänzung der 1. Auflage aus dem Jahre 1965 ist es gelungen, dieser Entwicklung vollauf Rechnung zu tragen. – Die Technik der Luftreinhaltung wird in fünf Kapiteln behandelt. Ein erstes Kapitel gibt eine knappe Übersicht über die Rechtsquellen in der BRD nach dem Stand von 1970. Kapitel 2 behandelt die wichtigsten Emissionsquellen. Nach einigen begrifflichen Erläuterungen werden für verschiedenste industrielle Produktionsprozesse wesentliche Angaben über Ursachen der Abgasentstehung, über Art, Menge und Auswirkungen der jeweiligen Schadstoffe zusammengestellt. – Kapitel 3 behandelt die technischen Maßnahmen zur Verminderung der Luftverunreinigung. Der Reihe nach werden alle wichtigen trocken und naß arbeitenden Abgasreinigungsverfahren für gas- und staubförmige Abgaskomponenten praxisorientiert dargestellt. Anhand einiger Beispiele wird auf die Bedeutung der Emissionsverminderung durch Änderung der Herstellungsverfahren hingewiesen. Sodann werden die wesentlichsten Aspekte der atmosphärischen Ausbreitung besprochen. – Die Kapitel 4 und 5 befassen sich einerseits mit der Eigenüberwachung, andererseits mit der Überwachung der Luftgüte. Nebst den eigentlichen Meßverfahren für die Emissions- und Immissionsüberwachung werden die wesentlichsten Gesichtspunkte der Durchführung und Auswertung von Messungen eingehend behandelt. – Das vorliegende Buch ist reich illustriert, liefert sehr viel Datenmaterial und enthält einen umfangreichen Literaturnachweis. Es richtet sich nicht nur an Betriebsingenieure und Konstrukteure, sondern auch an die Genehmigungs- und Aufsichtsbehörde. B. Böhlen

## Zeitschriften

**Angewandte Chemie.** Herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Redaktion: H. Grunewald, O. Smrekar, G. Kruse. 6940 Weinheim/Bergstraße, Boschstraße 12. Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim/Bergstraße.

Nr. 5, 85. Jahrgang, Erstes März-Heft 1973: Carbokationen und elektrophile Reaktionen, G. A. Olah.

Nr. 6, 85. Jahrgang, Zweites März-Heft 1973: Polare Cycloadditionen, R. R. Schmidt. – Spektroskopische Eigenschaften organischer Azoverbindungen, H. Rau.

Nr. 7, 85. Jahrgang, Erstes April-Heft 1973: Chemie und Biosynthese der freisetzenen und hemmenden Hypothalamus-Neurohormone, K. Folkers und Mitarbeiter. – Quarzkristalle und ihre Farben, G. Lehmann und H. U. Bambauer. – Reparaturvorgänge an der Desoxyribonucleinsäure, J. Berndt.

**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. 5, 45. Jahrgang, März 1973: Wohin mit der Abwärme? P. Graßmann. – Betriebsverhalten von Blasensäulen-Kaskadenreaktoren, E. Blaß und W. Cornelius. – Untersuchungen zum Bodenwirkungsgrad unter besonderer Berücksichtigung der Flüssigkeitsvermischung, J. Stichlmair und E. Weißhuhn. – Experimentelle Untersuchungen zum Verstärkungsverhältnis von Rektifizierböden, W. Hübner und U. Schlünder. – Flüssigkeitsseitiger Stoffübergang in berieselten Füllkörperschüttungen, T. Yilmaz. – Entwicklung und Optimierung eines Hydrat-Verfahrens zur Meerwasserentsalzung, R. Rautenbach und P. Pennings. – Zustandsgleichungen für die Transporteigenschaften einiger fluider Stoffe, K. Lucas und K. Stephan. – Die effektive Wärmeleitfähigkeit durchströmter Kugelschüttungen bei mäßigen und hohen Temperaturen, P. Zehner und E. U. Schlünder. – Wärmeübergang in beheizten oder gekühlten Rohren mit Schüttungen aus Kugeln, Zylindern und Raschig-Ringen, F.-W. Hennecke und E. U. Schlünder. – Wärme- und Stoffaustausch bei der Kristallisation an gekühlten Flächen. Teil I: Versuchsanordnung und Ergebnisse bei ruhenden wäßrigen Lösungen, K. Wintermantel und W. Kast. – Optimierung von Schlitzdüsentrocknern auf Grund neuer Versuchsergebnisse über den Wärme- und Stoffübergang in solchen Apparaten, H. Martin und E. U. Schlünder. – Auslegung konvektiver Trockner mit Intergaskreislauf zur Trocknung lösungsmittelfeuchter Produkte, H. Roeder. – Geschwindigkeitsmessungen in turbulenten Vormischflammen nach dem Laser-Doppler-Verfahren, R. Kleine. – Gestaltung horizontaler Rohrbündel in Gas-Wirbelschichtreaktoren nach wärmetechnischen Gesichtspunkten, B. Neukirchen und H. Bienke. – Bestimmung des Impulsstromes bei Gaszerstäuberbrennern, R. Scholz und R. Jeschar. – Mathematisches Modell einer turbulenten Diffusionsflamme in einem zylindrischen Brennraum, R. Günther und R. Latsch. – Ausbildung von explosiblen Gaswolken bei Überdachtspannung und Maßnahmen zu deren Vermeidung, K. Heß, W. Leuckel und A. Stoeckel.

Nr. 6, 45. Jahrgang, März 1973: Druckverlust und Wärmeübergang bei der Verdampfung siedender Kältemittel im durchströmten Rohr, J. Bandel und E. U. Schlünder. – Zum regelungstechnischen Verhalten von Kreuzstromwärmeaustauschern, E. Bender. – Gleichzeitiger Wärme- und Stoffübergang im Kühlturm, W. D. B. von Wolfersdorff. – Stabilitätsverhältnisse bei Rieselfilmen, H. Coulon. – Zur Problematik der kontinuierlichen Vakuumtrocknung, A. Millioud und M. Rosch. – Messung lokaler Blasengrößenverteilungen in Gas/Feststoff-Wirbelschichten, J. Werther. – Fluidynamische Untersuchungen einer mehrstufigen Dreiphasenwirbelschicht, M. Schmidt. – Übergang von homogener zu

heterogener Fluidisation, P. M. Heertjes und J. Verloop. – Berücksichtigung der Volumenveränderlichkeit bei der Berechnung katalytischer Gasreaktionen in Fließbetten, W. Litz. – Agglomeration und Wandansatz bei Gas/Feststoff-Strömungen aufgrund elektrostatischer Aufladungen, K. Borho. – Desagglomeration organischer Farbpigmente in Scherströmungen hochzäher Flüssigkeiten, H. Reichert. – Kapillardruck und Zugfestigkeit von feuchten Haufwerken aus körnigen Stoffen, H. Schubert. – Die Zerstäubung von Flüssigkeit mit rotierenden Scheiben, E. Mehrhardt. – Ein neues digitales Verfahren zur Durchflußmessung, M. Heckle. – Ultrareine Fertigungsverfahren in der pharmazeutischen Industrie, H.-P. Hortig. – Moderne Anlageplanung unter Einsatz des Computers, E. Futterer. – Optimierungsrechnungen für den stationären Betriebszustand einer Rektifizierungskolonnen und Vergleich mit Betriebsergebnissen, P. Großhennig. – Optimierungsmethoden bei der Planung von Chemie-Anlagen, O. H. Machnig.

Nr. 7, 45. Jahrgang, April 1973: Beseitigung und Wiedergewinnung von SO<sub>2</sub> aus den Rauchgasen von Kraftwerken, N. Williams, G. Srinivasan und P. Wechselblatt. – Über den Einfluß der endlichen Porenlänge auf die Diffusion von Gasen durch poröse Stoffe, D. Hesse. – Rechenprogramme zur Bilanzierung von Anlagen, F. Kaufmann, U. Hoffmann und H. Hofmann. – The determination of enthalpies of sublimation by means of thermal conductivity manometers, C. G. de Kruif and H. A. J. Oonk. – Einfluß von Strombrechern auf die Rührerleistung, H. Brauer und D. Mewes. – Stoffübergang und Durchmischung in Blasensäulen-Reaktoren. Auswertung eines Kaskadenmodells nach der Relaxationsmethode, H. Hartig.

**Chemiker-Zeitung.** Chemie, Technische Chemie, Chemiewirtschaft. Redaktion: PD Dr. Klaus Maas, Dr. Heinz Möllinger, Prof. Dr.-Ing. Hermann Vollbrecht, Dipl.-Ing. Erik Zimmer. Verleger und Herausgeber: Dr. A. Hüthig, D-6900 Heidelberg.

Nr. 3, 97. Jahrgang, März 1973: Neue silicium- und stickstoffhaltige anorganische Ringsysteme, U. Wanagat. – Zur Chemie der Carbosilane, G. Fritz. – (Polyfluorphenyl)-silane und -siloxane, M. Weidenbruch. – Schwingungsspektren von Siliciumverbindungen, J. Coubeau. – Kernresonanzmessungen am Silicium-Isotop <sup>29</sup>Si, H. C. Marsmann. – Nomenklatur der anorganischen und organischen Siliciumverbindungen, E. Fluck. – Siliciummonoxid – Herstellung, Eigenschaften und sein Einsatz in der Aufdampftechnik, F. Stetter und M. Friz. – Bedeutung der thermodynamischen Daten von Siliciummonosulfid und Siliciumdisulfid, R. Rasch. – Technologie des Halbleitersiliciums, W. Dietze und A. Mühlbauer.

**verfahrenstechnik.** Unabhängige Zeitschrift für mechanische, thermische und chemische Verfahrenstechnik, Prozeß- und Anlagentechnik und Apparatebau. Herausgeber: Otto K. Krausskopf. Chefredaktion: Dr.-Ing. Hermann Kraußold. Verlag: Krausskopf-Verlag für Wirtschaft GmbH, D-6500 Mainz.

Nr. 3, 7. Jahrgang, März 1973: Hydrodynamik und Stoffaustausch in Kolonnen mit berieselter beweglicher Kugelschüttung, Teil II: Stoffaustausch, A. Pilar und Z. Palaty. – Optimale Gestaltung von Vakuumdestillationsanlagen zur Trennung thermischer und oxidationsempfindlicher Stoffe, H. Stage. – Kristallisation als Reaktion des Übersättigungsabbaus II. Teil, G. Matz. – Explosionsschutz durch Inertgas, G. Kurz.

## Forschung Wissenschaft

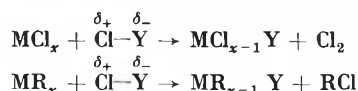
## Substitutionsreaktionen mit Halogen(+I)-Verbindungen\*

Von KURT DEHNICKE

Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn (BRD)

## Summary

Compounds of general formula Cl—Y (or Br—Y), in which Y is more electronegative than the halogen, undergo substitution reactions with many metal chlorides (bromides) and metal organyls:



The driving force of these reactions is the mutual neutralization of the oppositely charged chlorine species  $\text{Cl}^\oplus/\text{Cl}^\ominus$  or of  $\text{Cl}^\oplus/\text{R}^\ominus$ . By variation of the Y-component [e. g. Y =  $\frac{1}{2}\text{O}$ , F,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{N}_3$ , NCO,  $\text{C}(\text{CN})_3$ ], the way to a large number of substitution products is opened, which in several cases lead to further interesting compounds.

I. Reaktionen von ClF ( $\text{ClF}_3$ ,  $\text{BrF}_3$ )

Der Elektronegativitätsunterschied (nach PAULING)<sup>1</sup> zwischen Chlor und Fluor ( $\Delta_x = 1,0$ ) entspricht für die  $\overset{\delta_+}{\text{Cl}}-\overset{\delta_-}{\text{F}}$ -Bindung einer Cl—F-Polarisierung. Bei der Kombination mit Metallchloriden, in denen die Chloratome entgegengesetzt polarisiert sind ( $\overset{\delta_+}{\text{M}}-\overset{\delta_-}{\text{Cl}}$ ), besteht daher Veranlassung zum Ladungsausgleich, was zur Substitution eines Cl-Liganden gegen einen F-Liganden führt. Am Beispiel der Reaktion von ClF mit Antimonpentachlorid sei dies demonstriert:



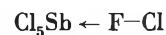
Eine Reihe definierter Fluoridchloride können auf diese Weise erhalten werden. Tabelle 1 gibt einen Überblick.

Über den möglichen Reaktionsmechanismus von Gl. (1) liegen keine Untersuchungen vor, doch kann der Primär-

Tabelle 1. Übersicht der nach (1) erhaltenen Fluoridchloride

Edukt	Produkt	Bemerkungen	Literatur
$\text{SbCl}_5$	$\text{SbFCl}_4$	Tetramer, Sb—F—Sb-Brücken <sup>8</sup>	2
$\text{SbCl}_5$ , $\text{SbFCl}_4$	$\text{SbF}_3\text{Cl}_2$	ionisch: $[\text{SbCl}_4]^\oplus$ $[\text{Sb}_2\text{F}_3\text{Cl}_2]^\ominus$ <sup>9</sup>	3
$\text{TiCl}_4$	$\text{TiF}_2\text{Cl}_2$	Wahrscheinlich über Ti—F—Ti-Brücken assoziiert	4
$\text{TiBr}_4$	$\text{TiF}_3\text{Br}$	Über $\text{TiF}_2$ -Ti-Brücken verknüpft (KZ = 6)	5
$\text{SnCl}_4$	$\text{SnF}_2\text{Cl}_2$	Nach Mößbauer-Spektrum <sup>10</sup> polymer, KZ = 6 für die Sn-Atome	6

schritt in einer Donator-Akzeptor-Wirkung vermutet werden:



In ganz analoger Weise wie ClF reagieren  $\text{ClF}_3$  und  $\text{BrF}_3$ . Über weitere Reaktionen zur Herstellung von Fluoridhalogeniden wurde zusammenfassend von WEIDLEIN<sup>7</sup> berichtet.

Verschiedene Fluoridchloride, insbesondere  $\text{SbF}_3\text{Cl}_2$ , sind technisch wichtige Fluorierungsmittel<sup>11</sup>. Die leichte Übertragung des Fluorids wird von verschiedenen Autoren<sup>3,6,9</sup> mit der gegenüber den reinen Fluoriden größeren Metall-Fluor-Bindungslänge in Zusammenhang gebracht. Das äußert sich schwingungsspektroskopisch in einer langwelligeren Verschiebung der Metall-Fluor-Valenzschwingungen, kristallographisch durch deutlich größere Bindungslängen. Am Beispiel der bemerkenswerten Struktur des  $\text{SbF}_3\text{Cl}_2$ , die als  $[\text{SbCl}_4]^\oplus$   $[\text{F}_4\text{ClSb}-\text{F}-\text{SbClF}_4]^\ominus$  aufzufassen ist<sup>9</sup>, soll das zusammen mit  $[\text{SbF}_2\text{Cl}_4]^\ominus$ <sup>12</sup> im Vergleich zu  $[\text{SbF}_6]^\ominus$  in Tabelle 2 veranschaulicht werden.

Tabelle 2. Zusammenstellung einiger Sb—F-Bindungslängen und Valenzschwingungsfrequenzen

$[\text{F}_4\text{ClSb}-\text{F}-\text{SbClF}_4]^\ominus$ <sup>9</sup> $r_{\text{Sb}-\text{F}}$ [Å]	$\nu_{\text{SbF}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	<i>cis</i> - $[\text{SbF}_2\text{Cl}_4]^\ominus$ <sup>12</sup> $\nu_{\text{SbF}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]		$[\text{SbF}_6]^\ominus$ <sup>13</sup> $r_{\text{SbF}}$ [Å]	$\nu_{\text{SbF}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
1,89 bis 1,96 (terminal)	655 } $A_1$	630, 612	$B_1$	1,78	660 $F_{1u}$
1,97 bis 2,02 (Brücke)					
	609 E	547	$A_1$		

\* Eingegangen am 6. März 1973.

<sup>1</sup> L. PAULING, *Grundlagen der Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1973.<sup>2</sup> K. DEHNICKE und J. WEIDLEIN, *Chem. Ber.* 98 (1965) 1087.<sup>3</sup> K. DEHNICKE und J. WEIDLEIN, *Z. anorg. allg. Chem.* 323 (1963) 267.<sup>4</sup> K. DEHNICKE, *Naturwiss.* 52 (1965) 660.<sup>5</sup> G. LANCE und K. DEHNICKE, *Naturwiss.* 53 (1966) 38.<sup>6</sup> K. DEHNICKE, *Chem. Ber.* 98 (1965) 280.<sup>7</sup> J. WEIDLEIN, *Z. Chem.* 9 (1969) 134.<sup>8</sup> H. PREISS, *Z. Chem.* 6 (1966) 350.<sup>9</sup> H. PREISS, *Z. anorg. allg. Chem.* 389 (1972) 254.<sup>10</sup> L. E. LEVCHUK, J. R. SAMS und F. AUBKE, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 43.<sup>11</sup> R. R. McNARY, *Amer. Pat.* 1934943 (1931).<sup>12</sup> U. MÜLLER, K. DEHNICKE und K. S. VORRES, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 30 (1968) 1719.<sup>13</sup> R. D. PEACOCK und D. W. A. SHARP, *J. Chem. Soc.* 1959, 2762.

Die SbCl-Bindungsabstände werden demgegenüber entsprechend verkürzt<sup>9</sup>. Die bekannten präparativen Vorschriften, wonach bei Fluorierungen mit SbF<sub>3</sub> etwas SbCl<sub>5</sub> «als Katalysator» zugefügt werden soll, lassen sich unter dem geschilderten Gesichtspunkt verstehen, wenn hierbei durch Ligandenaustausch ein partiell fluoriertes Antimonpentachlorid entsteht, das die eigentliche Fluorierung besorgt.

## II. Reaktionen des Cl<sub>2</sub>O

Der Elektronegativitätsunterschied zwischen Chlor und Sauerstoff ( $\Delta\chi = 0,5$ )<sup>1</sup> führt auch für die Cl-O-Bindung zu einer deutlichen Polarisierung in Richtung O-Cl. Für die Cl<sub>2</sub>O-Molekel besteht daher bei der Kombination mit Metallchloriden, in denen die entgegengesetzte Polarisierung M-Cl vorliegt, die Möglichkeit zum energetisch günstigen Polaritäts- (oder Redox-)ausgleich. Am Beispiel der Umsetzung mit Titan-tetrachlorid sei der Bruttoumsatz einer solchen Reaktion formuliert<sup>14</sup>:

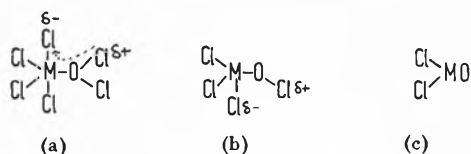


Die Folge ist eine Substitution zweier Chloridliganden gegen einen Sauerstoffliganden (Oxidchloridbildung) und das Entstehen von Chlor als Konsequenz des Cl/Cl-Ladungsausgleichs.

Die Struktur des Cl<sub>2</sub>O-Moleküls<sup>15</sup> läßt mit einem Cl-O-Cl-Bindungswinkel von 110,8° Donatorfunktionen des O-Atoms erwarten, die allerdings gegenüber dem H<sub>2</sub>O-Molekül (Bindungswinkel 104,5°) schwächer sein sollten, was sowohl eine Folge des größeren Bindungswinkels als auch auf sterische Gegebenheiten zurückzuführen ist. Wenngleich bisher keine Solvate des Cl<sub>2</sub>O mit Lewis-Säuren isoliert wurden, spricht für die Lewis-Basizität des Cl<sub>2</sub>O die Beobachtung, daß Reaktionen im Sinne von Gl. (2) mit Partnern, die nur über sehr geringe (SiCl<sub>4</sub>, GeCl<sub>4</sub>) oder keine Akzeptoreigenschaften (POCl<sub>3</sub>) verfügen, ausbleiben<sup>16</sup>. Dagegen finden Umsetzungen mit Metallchloriden, die ausgeprägte Akzeptoreigenschaften besitzen, ohne Komplikationen bei sehr schonenden Temperaturen statt.

Tabelle 3 gibt eine Übersicht.

Man kann den Primärschritt in einer Donator-Akzeptor-Wechselwirkung vermuten (a), deren Folge die in Pfeilrichtung angedeutete Induktion ist, die ihrerseits die



Polarisierung der entgegengesetzt geladenen Cl-Spezies verstärkt, was zur Hypochloritbildung (b) bzw. bei Wiederholung mit dem zweiten Cl-Atom der Hypo-

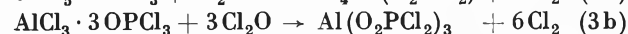
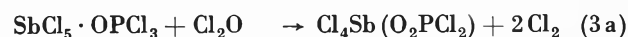
Tabelle 3. Überblick über die nach (2) zugänglichen Oxidhalogenide

Edukt	Produkt	Bemerkungen	Literatur
TiCl <sub>4</sub>	TiOCl <sub>2</sub>	Polymer, gelb	14
TiBr <sub>4</sub>	TiOBr <sub>2</sub>	Polymer, tiefgelb	17
ZrCl <sub>4</sub>	ZrOCl <sub>2</sub>	Ionisch-polymer	18
SnCl <sub>4</sub>	SnOCl <sub>2</sub>	Nach dem Mößbauer-Spektrum <sup>20</sup> sind beide Oxidhalogenide isostrukturell	19
SnBr <sub>4</sub>	SnOBr <sub>2</sub>	Polymer, violett	17
PbCl <sub>4</sub>	PbOCl <sub>2</sub>		
VOCl <sub>3</sub>	VO <sub>2</sub> Cl	Polymer, rotorange	22
TaCl <sub>5</sub>	TaOCl <sub>3</sub>	Polymer	23
PCl <sub>5</sub>	POCl <sub>3</sub>		24
SbCl <sub>5</sub>	SbOCl <sub>3</sub>	Polymer, Sb-O-Sb-Brücken	25
SbFCl <sub>4</sub>	SbOFCl <sub>2</sub>	Polymer, Sb-O-Sb-Brücken	26
MoCl <sub>5</sub> · POCl <sub>3</sub>	MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> · POCl <sub>3</sub>	Mo-O-Mo-Brücken, oktaedrisches Molybdän	27
MoCl <sub>5</sub>	MoOCl <sub>4</sub>		28

chloritgruppe zur Oxidchloridsynthese führt<sup>14</sup>. Tatsächlich läßt sich die Hypochloritstufe für die Reaktion von Cl<sub>2</sub>O mit CaCl<sub>2</sub> beweisen, bei der die Umsetzung auf der Stufe von (b) haltmacht<sup>29</sup>.

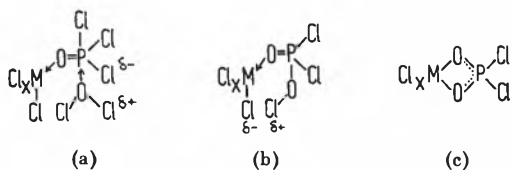
Die Anwendung von Modellgleichung (2) zur Präparierung von Oxidchloriden hat gegenüber herkömmlichen Verfahren den Vorteil, bei Zimmertemperatur abzulaufen, was die Herstellung temperaturempfindlicher Oxidchloride gestattet (PbOCl<sub>2</sub>, VO<sub>2</sub>Cl), das als Nebenprodukt entstehende Chlor verursacht keine Sekundärreaktionen, die Oxidchloride entstehen in hoher Reinheit. In begrenztem Umfang ist die Reaktion auch auf die Darstellung von Oxidbromiden anwendbar (TiOBr<sub>2</sub>, SnOBr<sub>2</sub>), wobei allerdings wegen der Komplikation von Cl/Br-Austausch bei fortschreitender Reaktion auf größere Ausbeuten verzichtet werden muß. Für Vergleiche zu anderen Oxidhalogenidsynthesen sei auf zusammenfassende Literatur verwiesen<sup>30</sup>.

Die beschriebenen Umsetzungen verlaufen ohne Nebenreaktionen nur beim Arbeiten ohne Lösungsmittel oder bei Anwesenheit unpolarer Lösungsmittel, wie CCl<sub>4</sub>. Benutzt man dagegen das stark solvatisierende Lösungsmittel POCl<sub>3</sub>, so reagiert dieses in kontrollierter Weise mit, wobei sich Dichlorphosphate bilden. Solche Reaktionen vollziehen sich nach den in den Gleichungen (3a bis b) formulierten Beispielen:



Für die Beurteilung des Reaktionsablaufes ist wichtig, daß in Lösungen von Metallchloriden in POCl<sub>3</sub> die Metalle, soweit sie Lewis-acid sind, mittels des O-Atoms der POCl<sub>3</sub>-Molekeln koordiniert sind<sup>31</sup>. Sie kommen daher für einen nukleophilen Angriff der Cl<sub>2</sub>O-Molekel nicht mehr in Betracht. Andererseits erinnern wir uns der Resistenz des POCl<sub>3</sub> gegenüber Cl<sub>2</sub>O, die auf das Fehlen von Akzeptoreigenschaften zurückgeführt wurde. Eine Folge der Donatorfunktion des O-Atoms am POCl<sub>3</sub> ist es aber offensichtlich, die Akzeptoreigenschaften am

P-Atom induziert, so daß die koordinierte POCl<sub>3</sub>-Molekel gegenüber Cl<sub>2</sub>O als Akzeptor wirksam wird (a)<sup>32</sup>. Hierfür spricht auch die Erniedrigung der PO-Valenzschwingungsfrequenz des freien POCl<sub>3</sub> (1295 cm<sup>-1</sup>) auf ~ 1270 cm<sup>-1</sup> in POCl<sub>3</sub>-Addukten<sup>33</sup>.



Durch anschließenden zweimaligen Ladungsausgleich  $\delta_+$   $\delta_-$  Cl/Cl kommt es zur Hypochloritbildung (b) und schließlich zum Entstehen des Dichlorphosphats (c)<sup>32</sup>.

Auf andere Methoden zur Herstellung von Dichlorphosphaten kann hier nicht eingegangen werden; man vergleiche hierzu<sup>34</sup>.

Das Entstehen von Dichlorphosphaten erkennt man IR-spektroskopisch an den beiden sehr intensiven PO<sub>2</sub>-Valenzschwingungen dieser Gruppe, die mit asymmetrischem Charakter bei etwa 1200 cm<sup>-1</sup>, mit symmetrischen bei ~1060 cm<sup>-1</sup> beobachtet werden. Eine weitere starke Absorption bei ~1270 cm<sup>-1</sup> zeigt solvatisiertes POCl<sub>3</sub> an, weitere Banden im Bereich 1050 bis 900 cm<sup>-1</sup> deuten auf terminal gebundene O-Atome von Metallen hin. Abb. 1 (a bis c) geben charakteristische Beispiele wieder.

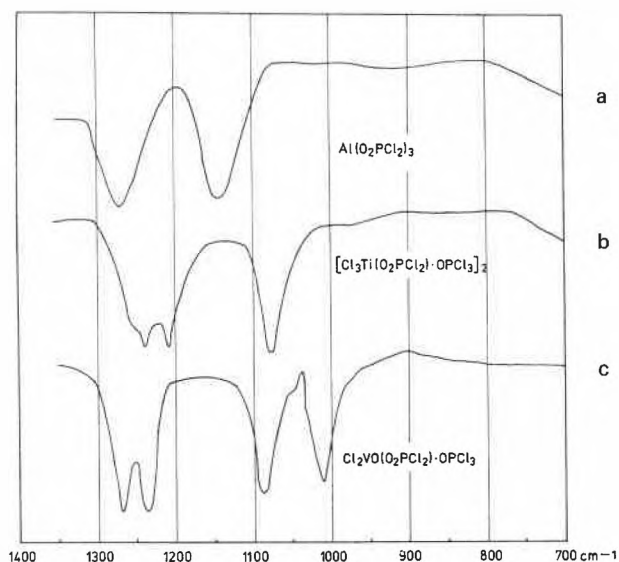


Abb. 1. IR-Spektren von Al(O<sub>2</sub>PCL<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (a), [TiCl<sub>3</sub>(POCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>PCL<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (b) und Cl<sub>2</sub>VO(O<sub>2</sub>PCL<sub>2</sub>) · POCl<sub>3</sub> (c) im Bereich der PO-Valenzschwingungen

Tabelle 4 gibt eine Übersicht der nach der Cl<sub>2</sub>O-Methode dargestellten Dichlorphosphate.

Das der Dichlorphosphatgruppe entgegengebrachte Interesse beruht u.a. auf den verschiedenen Koordinationsmöglichkeiten (I bis V)<sup>37, 27</sup>:

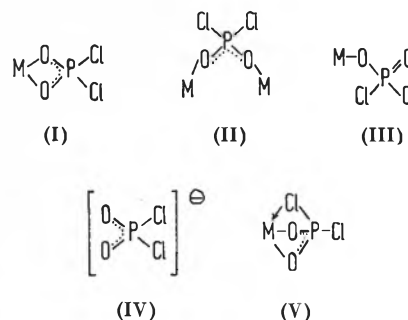


Tabelle 4. Zusammenstellung der nach Reaktion (3) erhaltenen Dichlorphosphate

Verbindung	Koordinationsart der PO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -Gruppe	Literatur
Be(O <sub>2</sub> PCL <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	IV	35
M(O <sub>2</sub> PCL <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	II	35
M = Al, Ga, In, Fe		
[Cl <sub>3</sub> Sb(O <sub>2</sub> PCL <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	II	36
Cl <sub>2</sub> VO(O <sub>2</sub> PCL <sub>2</sub> ) · POCl <sub>3</sub>	I	37
Tl(O <sub>2</sub> PCL <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	I	32
Bi(O <sub>2</sub> PCL <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> · POCl <sub>3</sub>	I	34

Man entnimmt Tabelle 4, daß die Dichlorphosphatgruppe bevorzugt als zweizähliger Ligand auftritt, was zu den offensichtlich bevorzugten M<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>-Achtringstrukturen führt. Es sei bemerkt, daß auch die nach anderen Verfahren erhaltenen Dichlorphosphate meistens zu Polymeren des Verknüpfungstyps II führen. Dagegen ist das Auftreten als einzähliger Ligand (III) auf wenige Beispiele beschränkt; zu erwähnen sind

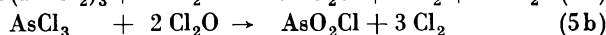
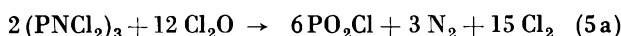
<sup>14</sup> K. DEHNICKE, *Z. anorg. allg. Chem.* 309 (1961) 266.  
<sup>15</sup> J. D. DUNITZ und K. HEDBERG, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 3108.  
<sup>16</sup> K. DEHNICKE, *Chem. Ber.* 97 (1964) 3358.  
<sup>17</sup> K. DEHNICKE, *Chem. Ber.* 98 (1965) 290.  
<sup>18</sup> K. DEHNICKE und K.-U. MEYER, *Z. anorg. allg. Chem.* 331 (1964) 121.  
<sup>19</sup> K. DEHNICKE, *Z. anorg. allg. Chem.* 308 (1961) 72.  
<sup>20</sup> H.-S. CHENG und R. H. HERBER, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 1315.  
<sup>21</sup> K. DEHNICKE, *Naturwiss.* 51 (1964) 535.  
<sup>22</sup> K. DEHNICKE, *Chem. Ber.* 97 (1964) 3354.  
<sup>23</sup> K. DEHNICKE, *Naturwiss.* 52 (1965) 58.  
<sup>24</sup> P. SPRING, *Bull. Acad. Sci. Belgique* 2 (1875) 39, 895.  
<sup>25</sup> K. DEHNICKE, *Z. anorg. allg. Chem.* 312 (1961) 237.  
<sup>26</sup> K. DEHNICKE und U. MÜLLER, *Z. Naturforsch.* 22b (1967) 263.  
<sup>27</sup> K. DEHNICKE und A.-F. SHIHADA, *Z. Naturforsch.*, im Druck.  
<sup>28</sup> L. DORN, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart, 1963; D. L. KEPERT, *The Early Transition Metals*, Academic Press, London 1972, S. 277.  
<sup>29</sup> W. v. TIESENHOLT, *J. prakt. Chem.* [2] 73 (1906) 316.  
<sup>30</sup> K. DEHNICKE, *Angew. Chem.* 77 (1965) 22.  
<sup>31</sup> I. LINDQUIST, *Anorganische und Allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen*, Band IV, Springer, 1963.  
<sup>32</sup> S. KAUFFMANN und K. DEHNICKE, *Z. anorg. allg. Chem.* 347 (1966) 318.  
<sup>33</sup> E. W. WARTENBERG und J. GOUBEAU, *Z. anorg. allg. Chem.* 329 (1964) 269.  
<sup>34</sup> A. KLOPSCH und K. DEHNICKE, *Z. Naturforsch.* 27b (1972) 1304.  
<sup>35</sup> H. MÜLLER und K. DEHNICKE, *Z. anorg. allg. Chem.* 350 (1967) 231.  
<sup>36</sup> K. DEHNICKE und R. SCHMITT, *Z. anorg. allg. Chem.* 358 (1968) 1.  
<sup>37</sup> A.-F. SHIHADA und K. DEHNICKE, *Z. Naturforsch.*, im Druck.

$(\text{CH}_3)_3\text{SiOP}(\text{O})\text{Cl}_2$ <sup>38</sup> und  $(\text{CH}_3)_3\text{GeOP}(\text{O})\text{Cl}_2$ <sup>39</sup> sowie Lösungen von  $\text{Nd}(\text{O}_2\text{P}(\text{Cl}_2)_3)_3$  in  $\text{POCl}_3$ , denen  $\text{ZrCl}_4$  als Koordinationskonkurrent der brückegebundenen  $\text{O}_2\text{P}(\text{Cl}_2)$ -Gruppen zugesetzt wurde<sup>40</sup>. Auch der Typ V, in dem die  $\text{PO}_2\text{Cl}_2$ -Gruppe als dreizähliger Ligand fungiert, scheint selten zu sein; er wurde bislang nur in dem polymeren  $\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{P}(\text{Cl}_2)) \cdot \text{POCl}_3$  gefunden<sup>27</sup>.

In den bisher beschriebenen Reaktionen des  $\text{Cl}_2\text{O}$  gelangte stets das eingesetzte Metallchlorid im Überschuß zur Anwendung. Benutzt man umgekehrt  $\text{Cl}_2\text{O}$  im Überschuß, so gelingt in manchen Fällen ein vollständiger Ersatz von Chlorid gegen Oxidsauerstoff. Interesse an solchen Reaktionen besteht im Hinblick auf die Darstellung von Oxidfluoriden, wie es am Beispiel des  $\text{TiOF}_2$  formuliert sei:

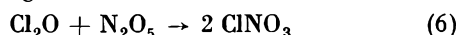


Die Reaktion läßt sich experimentell mühelos bewerkstelligen, indem das durch Überleiten von  $\text{Cl}_2$  über  $\text{HgO}$  erhaltene  $\text{Cl}_2\text{O}$  bei  $-20^\circ$  auf vorgelegtes Fluoridchlorid aufkondensiert und anschließend die Kühlung beseitigt wird, so daß das  $\text{Cl}_2\text{O}$  einige Zeit über der Probe am Rückfluß siedet ( $K_p \text{Cl}_2\text{O} = 3,8^\circ$ )<sup>4</sup>. Auf diese Weise erhält man außer  $\text{TiOF}_2$  auch  $\text{SbOF}_3$ <sup>41</sup> (aus  $\text{SbF}_3\text{Cl}_2$ ) und  $\text{SbO}_2\text{F}$ <sup>41</sup> (aus  $\text{SbFCl}_4$ ). Hingegen erwiesen sich  $\text{SnF}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Na}[\text{SbF}_2\text{Cl}_4]$  gegenüber  $\text{Cl}_2\text{O}$  als inert. In einigen Fällen führt auch die Anwendung überschüssigen Dichlormonoxides nicht zum vollständigen Cl/O-Austausch, was für die Darstellung der polymeren Oxidchloride  $\text{PO}_2\text{Cl}$ ,  $\text{AsO}_2\text{Cl}$  und  $\text{SbO}_2\text{Cl}$  von Bedeutung ist<sup>16</sup>:



### III. Reaktionen von $\text{ClONO}_2$

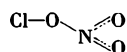
Chlornitrat entsteht durch direkte Vereinigung von  $\text{Cl}_2\text{O}$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  in langsamer Reaktion bei  $-78^\circ$ <sup>42</sup>:



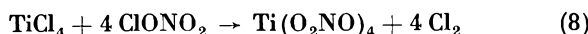
wobei die Kinetik verwickelt ist, da in diesem System hauptsächlich Reaktion von  $\text{NO}_2$  beobachtet wird, das aus  $\text{N}_2\text{O}_5$  entsteht<sup>43</sup>:



Nach dem IR-Spektrum<sup>44</sup> kommt der Molekel die Struktur



zu; für den flüssigen Zustand läßt die hohe Trouton-Konstante<sup>43</sup> von 25,1 auf Assoziation schließen. Die ausgeprägte  $\delta_+$   $\delta_-$ -Polarisierung<sup>42,44,45</sup> läßt Reaktionen mit Metallchloriden zu:



Über die auf diese Weise erhaltenen solvutfreien Nitrate, die meist bei  $-80^\circ$  entstehen, unterrichtet Tabelle 5.

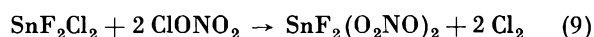
Tabelle 5. Übersicht über die nach Modellgleichung (8) erhaltenen Nitrate

Edukt	Produkt	Bemerkungen	Literatur
$\text{BCl}_3$	$\text{B}(\text{NO}_3)_3, \text{BONO}_3$	Leicht zersetzlich	45
$\text{AlCl}_3$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$		45
$\text{InBr}_3$	$\text{NO}_3^+[\text{In}(\text{NO}_3)_3]^-$ , $\text{In}(\text{NO}_3)_3, \text{InONO}_3$	Folgeprodukte durch Thermolyse	47
$\text{TiCl}_4$	$\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$	Leicht sublimierbar (KZ am Ti = 8) <sup>48</sup>	45
$\text{ZrCl}_4$	$\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$	Sublimierbar, isotyp mit $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$	46
$\text{SnCl}_4$	$\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$	Sublimierbar, Struktur <sup>54</sup> wie $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$	45
$\text{ThCl}_4$	$(\text{NO}_3^+)_2[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$ , $\text{Th}(\text{NO}_3)_4, \text{ThO}(\text{NO}_3)_2$	Folgeprodukte durch Thermolyse	47
$\text{VOCl}_3$	$\text{VO}(\text{NO}_3)_3$		45
$\text{CrO}_2\text{Cl}_2$	$\text{CrO}_2(\text{NO}_3)_2$		45
$\text{BrCl}$	$\text{BrNO}_3$	Struktur analog $\text{ClNO}_3$	45
$\text{JCl}_3$	$\text{J}(\text{NO}_3)_3$		45
$\text{JO}_3\text{JCl}_2$	$\text{JO}_3[\text{J}(\text{NO}_3)_2]$		45

Verbindungen mit sehr unpolaren Metall-Chlor-Bindungen bzw. koordinativ gesättigten Zentralatomen, wie  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiCl}_4$ <sup>45</sup> und  $\text{PtCl}_2$ <sup>49</sup>, reagieren nicht mit Chlornitrat.

Über zahlreiche andere Wege zur Präparierung von Metallnitrat sei auf die Zusammenfassungen von ADDISON *et al.*<sup>50</sup> verwiesen.

Eine für die Darstellung von Oxidfluoriden nützliche Variante besteht in der Reaktion von Chlornitrat mit definierten Fluoridchloriden, bei der gemäß der Elektro negativitätsverhältnisse die Fluoridliganden unberührt bleiben und zunächst Fluoridnitrate entstehen:



In einer zweiten Stufe lassen sich diese Fluoridnitrate thermisch zu Oxidfluoriden zersetzen:

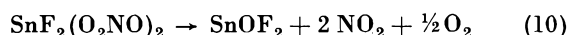


Tabelle 6 gibt eine Übersicht der auf diese Weise zugänglichen Fluoridnitrate und Oxidfluoride.

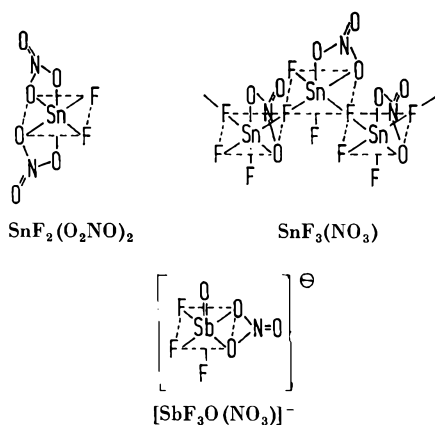
Tabelle 6. Reaktionsprodukte von Fluoridhalogeniden mit Chlornitrat

Edukt	Fluoridnitrat	Oxidfluorid	Bemerkungen	Literatur
$\text{SnF}_2\text{Cl}_2$	$\text{SnF}_2(\text{NO}_3)_2$	$\text{SnOF}_2$	Polymer, KZ am Zinn = 6	6
$\text{TiF}_3\text{Br}$	$\text{NO}_3^+[\text{TiF}_3(\text{NO}_3)_2]$	$\text{TiOTiF}_6$	Ionisch	5
$\text{AsF}_3\text{Cl}_2$	$\text{AsF}_3(\text{NO}_3)_2$	$\text{AsOF}_3$	Polymer	51
$\text{SbF}_3\text{Cl}_2$	$\text{SbF}_3(\text{NO}_3)_2$	$\text{SbOF}_3$	Polymer	52, 51
$\text{SbFCl}_4$	$\text{SbF}(\text{NO}_3)_4$	$\text{SbO}_2\text{F}$	Polymer	52, 51
$\text{Na}[\text{SbF}_2\text{Cl}_4]$	$\text{Na}[\text{SbF}_2(\text{NO}_3)_4]$	$\text{Na}[\text{SbO}_2\text{F}_2]$	Anion polymer	12
$\text{SnFCl}$	$\text{SnF}_3(\text{NO}_3)$	$\text{Sn}_2\text{OF}_6$	Polymer	52

In Abschnitt II war darauf hingewiesen worden, daß  $\text{Cl}_2\text{O}$  mit unpolaren Chloriden nicht reagiert; aus der glatt verlaufenden Umsetzung des  $\text{SnF}_2\text{Cl}_2$  mit Chlornitrat kann auf eine gegenüber  $\text{Cl}_2\text{O}$  größere Polarität der Cl-O-Bindung im Chlornitrat geschlossen werden.

C. C. ADDISON und Mitarbeiter<sup>50</sup> haben darauf aufmerksam gemacht, daß die Nitratogruppe in zahlreichen

Schwermetallnitraten als zweizähliger Ligand aufzutreten vermag, was für  $\text{Ti}(\text{O}_2\text{NO})_4$  zur Koordinationszahl 8 am Titanatom führt, wie die Kristallstrukturbestimmung zeigt<sup>48</sup>. Röntgenographisch konnten solche Strukturen auch für  $[\text{Co}(\text{O}_2\text{NO})_4]^{4-}$ <sup>53</sup> und  $\text{Sn}(\text{O}_2\text{NO})_4$ <sup>54</sup> sowie schwingungsspektroskopisch auch für  $\text{Zr}(\text{O}_2\text{NO})_4$ <sup>46</sup> nachgewiesen werden. Eine Reinterpretation der IR-Spektren einiger der in Tabelle 6 aufgeführten Fluoridnitratre läßt ebenfalls Schlüsse auf das Vorliegen chelatartig gebundener Nitratgruppen zu:

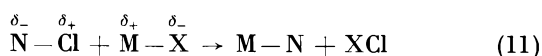


#### IV. Reaktionen mit N-Cl-Verbindungen

Bei gleich großen Werten der Elektronegativitäten von Stickstoff und Chlor ist für die N-Cl-Bindung *a priori* keine nennenswerte Polarität zu erwarten. Diese wird im Einzelfall von den am Stickstoff gebundenen Resten abhängen – die gegebenenfalls am  $\alpha$ -Atom gebundenen Reste sind für unsere Betrachtungen ohne Interesse. Die Beeinflussung der N-Cl-Bindung und damit ihre Polarität durch verschiedene Faktoren wurden von JANDER *et al.*<sup>55</sup> diskutiert. Danach sind zu berücksichtigen

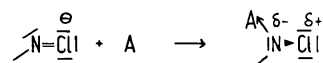
- Ladungseffekte durch freie Elektronenpaare am Stickstoff (und Chlor),
- induktive Effekte,
- Doppelbindungsanteile, die sowohl die  $\text{>N}=\overset{\ominus}{\text{Cl}}\text{-}$ -Polarisierung als auch eine  $\overset{\ominus}{\text{N}}=\overset{\oplus}{\text{Cl}}$ -Polarisierung ermöglichen, sowie
- die Hybridisierung am N-Atom.

Für die hier interessierenden Substitutionsreaktionen des allgemeinen Typs,



sind die unter a) bis d) genannten Einflüsse zwar wichtig, doch nicht allein ausschlaggebend. So wurde die für den Ablauf von Reaktion (11) notwendige «Umpolung» einer N-Cl-Bindung des Typs  $\text{>N}=\overset{\ominus}{\text{Cl}}$  in  $\overset{\delta_+}{\text{N}}-\overset{\delta_-}{\text{Cl}}$

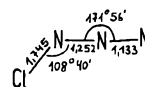
durch den Primärschritt einer Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am N-Atom mit einem Lewis-Akzeptor A erreicht<sup>56</sup>:



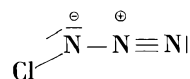
Die Einschätzung des Erfolgs einer Umsetzung nach (11) hängt somit nicht allein von dem primär vorliegenden ( $\delta^+$ )-Charakter am Chloratom ab, sondern auch von dem Ausmaß der Wechselwirkung des N-Atoms mit dem Lewis-Akzeptor. Ein typisches Beispiel hierfür ist das im folgenden zu besprechende Chlorazidmolekül.

#### a) Reaktionen des Chlorazids

Das  $\text{ClN}_3$ -Molekül ist nach dem IR-Spektrum<sup>57</sup> in Argon-Matrix sowie nach dem Mikrowellenspektrum<sup>58</sup> als gewinkeltes Molekül (Symmetrie  $C_s$ ) mit im wesentlichen  $sp^3$ -Hybridisierung am  $\alpha$ -N-Atom anzusprechen:

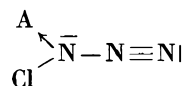


Die Struktur läßt somit eine formale Bindungsbeschreibung wie folgt zu:

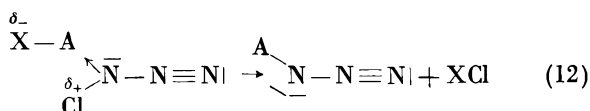


Für eine Wechselwirkung mit einem Lewis-Akzeptor kommt daher praktisch ausschließlich das  $\alpha$ -N-Atom in Betracht:

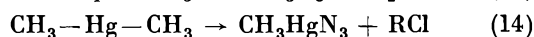
- M. SCHMIDT, H. SCHMIDBAUR und A. BINGER, *Chem. Ber.* 93 (1960) 872.
- M. SCHMIDT, H. SCHMIDBAUR und I. RUIDISCH, *Angew. Chem.* 73 (1961) 408.
- C. Y. LIANG, E. J. SCHIMITSCHEK und J. A. TRIAS, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 34 (1972) 1098.
- K. DEHNICKE und J. WEIDLEIN, *Z. anorg. allg. Chem.* 342 (1966) 225.
- M. SCHMEISSER, W. FINK und K. BRÄNDLE, *Angew. Chem.* 69 (1957) 780; M. SCHMEISSER, *Inorg. Synthesis* 9 (1967) 127.
- H. MARTIN, *Angew. Chem.* 70 (1958) 97.
- K. BRÄNDLE, M. SCHMEISSER und W. LÜTTKE, *Chem. Ber.* 93 (1960) 2300.
- M. SCHMEISSER und K. BRÄNDLE, *Angew. Chem.* 73 (1961) 388.
- J. WEIDLEIN, U. MÜLLER und K. DEHNICKE, *Spectrochim. Acta* 24A (1968) 253.
- M. SCHMEISSER und G. KÖHLER, *Angew. Chem.* 77 (1965) 456.
- C. D. GARNER und S. C. WALLWORK, *J. Chem. Soc. (A)* 1966, 1496.
- J. STRÄHLE und K. DEHNICKE, unveröffentlicht.
- C. C. ADDISON und N. LOGAN, *Adv. Inorg. Chem. & Radiochem.* 6 (1964) 71; C. C. ADDISON und D. SUTTON, *Progr. Inorg. Chem.* 8 (1967) 195.
- K. DEHNICKE und J. WEIDLEIN, *Z. anorg. allg. Chem.* 342 (1966) 225.
- J. WEIDLEIN und K. DEHNICKE, *Chem. Ber.* 98 (1965) 3053.
- F. A. COTTON und J. G. BERGMANN, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 2941; *Inorg. Chem.* 5 (1966) 1208.
- C. D. GARNER, D. SUTTON und S. C. WALLWORK, *J. Chem. Soc. (A)* 1967, 1949.
- K. HÖHNE, J. JANDER, K. KNUTH und D. SCHLEGEL, *Z. anorg. allg. Chem.* 386 (1971) 316.
- K. DEHNICKE, *Angew. Chem.* 79 (1967) 253.
- D. E. MILLIGAN und M. E. JACOX, *J. Chem. Physics* 40 (1964) 2461.
- R. L. COOK und M. C. L. GERRY, *J. Chem. Physics* 53 (1970) 2525.



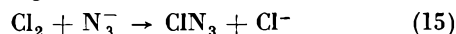
Der hierdurch ausgelöste induktive Effekt hat eine Positivierung am Cl-Atom zur Folge, was die Voraussetzung ist für eine anschließende Sekundärreaktion des Cl mit einem an A gebundenen Liganden X, dessen negative Polarisierung durch den erwähnten induktiven Effekt noch verstärkt wird<sup>56</sup>:



Zwei praktische Beispiele sind in den folgenden Reaktionen formuliert:



Man kann solche Umsetzungen präparativ nutzen, wenn man die sehr einfache Chlorazidsynthese<sup>59</sup> anwendet, bei der man mit Stickstoff verdünntes Chlor in wässrige Natriumazidlösung einleitet und dafür Sorge trägt, daß keine Druckschwankungen auftreten, die zur Explosion des gasförmigen Chlorazids führen:

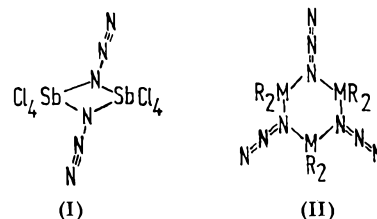


In Tabelle 7 sind die nach den Beispielen der Reaktionen (13) und (14) zugänglichen Azide zusammengestellt.

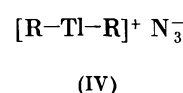
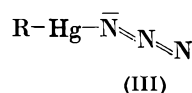
Tabelle 7. Zusammenstellung der nach (13) und (14) zugänglichen Azide

Edukt	Produkt	Bemerkungen	Literatur
$\text{BCl}_3$	$\text{BCl}_2\text{N}_3$	Trimer, explosiv	60
$\text{BBr}_3$	$\text{BBr}_2\text{N}_3$	Darstellung aus $\text{BrN}_3$ , trimer, explosiv	60
$\text{TiCl}_4$	$\text{TiCl}_3\text{N}_3$	Polymer, explosiv	59
$\text{SnCl}_4$	$\text{SnCl}_2\text{N}_3$	Polymer, explosiv	59
$\text{VOCl}_3$	$\text{VOCl}_2\text{N}_3$	Explosiv	59
$\text{VCl}_4$	$\text{VCl}_3\text{N}_3$	Struktur unbekannt, explosiv	61
$\text{TaCl}_5$	$\text{TaCl}_4\text{N}_3$	Dimer	62
$\text{SbCl}_5$	$\text{SbCl}_4\text{N}_3$	Dimer, geringe Explosionsneigung	63
$\text{CrO}_2\text{Cl}_2$	$\text{CrO}_2\text{ClN}_3$	Explosiv	
$\text{MoCl}_5$	$\text{MoCl}_4\text{N}_3$	Explosiv, nicht isoliert	64
$\text{WCl}_6$	$\text{WCl}_5\text{N}_3$	Explosiv, nicht isoliert	64
$\text{R-Hg-R}$	$\text{R-Hg-N}_3$	Monomere Moleküle, nur beim längeren Erhitzen explosiv	
( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_7, i\text{-C}_3\text{H}_7, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9, \text{cyclo-C}_3\text{H}_5, \text{cyclo-C}_5\text{H}_9, \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$ )			
$\text{R-Cd-R}$	$\text{R-CdN}_3$	Polymer, geringe Explosionsneigung	67
( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ )			
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-CdCH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCdN}_3$	Tetramer, geringe Explosionsneigung	67
$\text{R-Zn-R}$	$\text{RZnN}_3$	Polymer, explosiv	68
( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$ )			
$\text{AlR}_3$	$\text{R}_2\text{AlN}_3$	Trimer, nicht explosiv	69, 70
( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ )			
$\text{GaR}_3$	$\text{R}_2\text{GaN}_3$	Trimer, nicht explosiv	70, 71
( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ )			
$\text{InR}_3$	$\text{R}_2\text{InN}_3$	Dimer, nicht explosiv	70
( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ )			
$\text{TlR}_3$	$\text{R}_2\text{TlN}_3$	Ionisch, nicht explosiv	70
( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ )			
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{AlClN}_3$	Trimer	72
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlF}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{AlFN}_3$	Nichtisoliertes Zwischenprodukt	72

Die aufgeführten Azide neigen vielfach zu Assoziationen, die eine Folge von Überschusselektronen am  $\alpha$ -N-Atom der  $\text{N}_3$ -Gruppe und Elektronenmangel am Metall sind. Beispiele sind das einen zentrosymmetrischen  $\text{Sb}_2\text{N}_2$ -Ring bildende Tetrachloroantimonazid (I) bei dem nach der Kristallstrukturbestimmung<sup>73</sup> die  $\beta$ - und  $\gamma$ -N-Atome oberhalb und unterhalb der Ringebene liegen (Molekülsymmetrie  $C_{2h}$ ). Eine interessante Struktur weist auch das ebenfalls dimere Tetrachlorotantalazid  $[\text{Cl}_4\text{TaN}_3]_2$  auf, das zwei Formeleinheiten in der



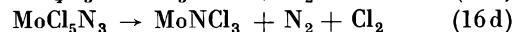
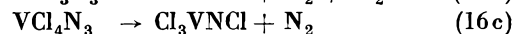
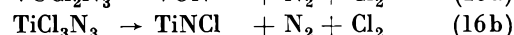
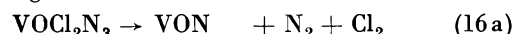
Elementarzelle enthält, von denen die eine der Struktur von (I) entspricht, bei der anderen  $\beta$ - und  $\gamma$ -N-Atome jedoch in der  $\text{Ta}_2\text{N}_2$ -Ringebene liegen (Molekülsymmetrie  $D_{2h}$ )<sup>62</sup>. Andere Beispiel stellen die planare Ringe (Symmetrie  $D_{3h}$ ) bildenden Dialkylaluminium- und -galliumazide<sup>69-71</sup> (II) dar, bei denen offenbar durch die Ringbildung eine erstaunliche thermodynamische Stabilisierung erfolgt. Die reizvolle Strukturvielfalt der Azide offenbart sich weiterhin in den monomeren Moleküle bildenden Alkylquecksilberaziden<sup>65,66</sup> (III), die zur Punktgruppe  $C_s$  gehören, sowie in den ionischen Spezies wie



Diäthylthalliumazid (IV), in dessen mit  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  isoelektronischem Kation die freie Drehbarkeit der  $\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppen durch den festen Zustand behindert ist<sup>70</sup>.

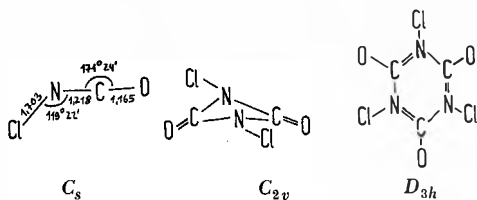
Zur Orientierung über andere Methoden zur Darstellung von Aziden sowie über ihre Strukturen sei auf zusammenfassende Artikel verwiesen<sup>74,75</sup>.

Neben dem den Aziden entgegengebrachten strukturellen Interesse verdienen auch einige Folgereaktionen der Azide Aufmerksamkeit, die zu verschiedenen Nitridverbindungen führen, wie in den folgenden Beispielen nur kurz angemerkt werden kann<sup>59,61,64</sup>:



#### b) Reaktionen des Chlorisocyanats

Die Verbindung  $\text{CINCO}$  ist als Monomeres, Dimeres und Trimeres bekannt. Die Ergebnisse der mit Hilfe von Elektronenbeugungsmessungen<sup>76</sup> und Mikrowellenspektren<sup>77</sup> am  $\text{CINCO}$  ermittelten Struktur sowie die schwingungsspektroskopisch bestimmten Molekülsymmetrien von  $(\text{CINCO})_2$ <sup>78</sup> und  $(\text{CINCO})_3$ <sup>79</sup> sind wie folgt:



Die Struktur von ClNCO weist eine große Ähnlichkeit mit der des ClN<sub>3</sub> auf, so daß Umsetzungen im Sinne von Gl. (11) vorauszusagen sind. An zwei Beispielen ist das mit Erfolg geprüft worden<sup>80</sup>:



Methylquecksilberisocyanat bildet – wie CH<sub>3</sub>HgN<sub>3</sub> – monomere Moleküle, die am N-Atom gewinkelt sind C<sub>s</sub><sup>80</sup>. Abb. 2 gibt das Schwingungsspektrum mit den wichtigsten Zuordnungen wieder.

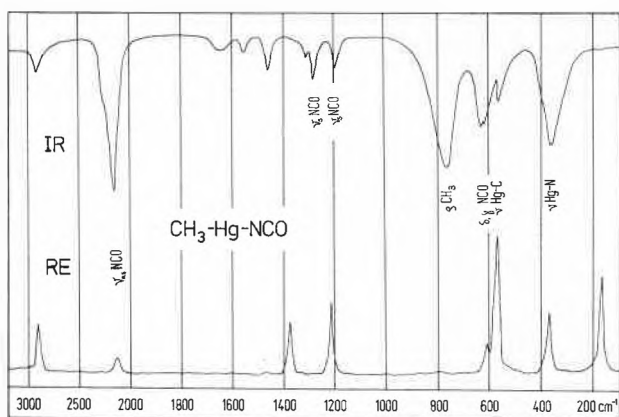


Abb. 2. Schwingungsspektrum von CH<sub>3</sub>HgNCO

Der Ablauf dieser Reaktionen weist zwar auf einen deutlich ausgeprägten (δ+)-Charakter des Chloratoms hin, doch beobachtet man eine gegenüber ClN<sub>3</sub> abgeschwächte Reaktionsfreudigkeit. Man kann dafür den merklich größeren Cl-N-C-Bindungswinkel verantwortlich machen, der einer sp<sup>2</sup>-Hybridisierung nahekommt, wodurch die Bildung eines primären Adduktes erschwert wird.

Während über entsprechende Substitutionsreaktionen des dimeren Chlorisocyanats bisher keine Untersuchungen vorliegen, ist das leicht zu handhabende Trimere («Trichlorcyanursäure») zahlreichen Substitutionen zugänglich. Dabei fällt auf, daß im wesentlichen nur ein Cl-Atom substituierbar ist, während der Versuch einer zweifachen Substitution auf Schwierigkeiten stößt. Die Gründe hierfür sind im einzelnen noch zu klären. Die folgenden Reaktionen geben zwei typische Beispiele wieder:

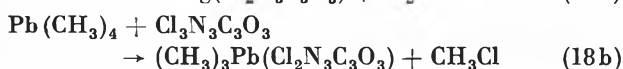
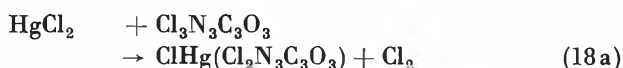
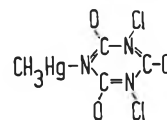


Tabelle 8 gibt eine Übersicht der bisher bekannten Reaktionsprodukte. Die Verbindungen sind weiße, in praktisch allen organischen Lösungsmitteln schwer lösliche Festkörper, die keine definierten Schmelzpunkte zeigen.

Tabelle 8. Ergebnisse von Substitutionsreaktionen des (ClNCO)<sub>3</sub>

Edukt	Produkt	Literatur
HgCl <sub>2</sub>	ClHg(Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> C <sub>3</sub> O <sub>3</sub> )	81
HgCl <sub>2</sub>	Hg(Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> C <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	81
CH <sub>3</sub> HgCl	CH <sub>3</sub> Hg(Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> C <sub>3</sub> O <sub>3</sub> )	81
AsCl <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> As(Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> C <sub>3</sub> O <sub>3</sub> )	81
SnCl <sub>4</sub>	Cl <sub>2</sub> Sn(Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> C <sub>3</sub> O <sub>3</sub> )	81
SnCl <sub>4</sub>	Cl <sub>2</sub> Sn(Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> C <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	81
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Sn(Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> C <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	81
POCl <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> OP(Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> C <sub>3</sub> O <sub>3</sub> )	81
Pb(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Pb(Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> C <sub>3</sub> O <sub>3</sub> )	81

Von Interesse ist ein Vergleich der Schwingungsspektren des planaren (ClNCO)<sub>3</sub>-Moleküls mit dem des mit einer CH<sub>3</sub>Hg-Gruppe substituierten Derivats. Da kein Alternativverbot feststellbar ist, wie es für einzelne Klassen des der Punktgruppe D<sub>3h</sub> angehörenden (ClNCO)<sub>3</sub>-Moleküls gilt, andererseits aber die charakteristischen Ringschwingungen nach der Substitution im wesentlichen unverändert wiedergefunden werden, darf man auf einen Erhalt der Planarität des Ringes schließen<sup>81</sup>:



Auffällig ist die langwellige Verschiebung der N-Cl-Valenzschwingungen (insbesondere der Gegentakt-schwingung):

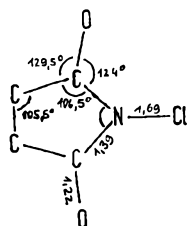
- <sup>59</sup> K. DEHNICKE, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27 (1965) 809.
- <sup>60</sup> P. I. PAETZOLD, M. GAYOSO und K. DEHNICKE, *Chem. Ber.* 98 (1965) 1173.
- <sup>61</sup> J. STRÄHLE und K. DEHNICKE, *Z. anorg. allg. Chem.* 338 (1965) 287.
- <sup>62</sup> J. STRÄHLE, *Z. anorg. allg. Chem.* (im Druck).
- <sup>63</sup> U. MÜLLER und K. DEHNICKE, *Z. anorg. allg. Chem.* 350 (1967) 113.
- <sup>64</sup> K. DEHNICKE und J. STRÄHLE, *Z. anorg. allg. Chem.* 339 (1965) 171.
- <sup>65</sup> K. DEHNICKE und D. SEYBOLD, *J. Organometal. Chem.* 11 (1968) 227.
- <sup>66</sup> A.-F. SHIHADA und K. DEHNICKE, *J. Organometal. Chem.* 26 (1971) 157.
- <sup>67</sup> H. MÜLLER und K. DEHNICKE, *Bol. Soc. Chil. Chim.* 19 (1972) 17.
- <sup>68</sup> H. MÜLLER und K. DEHNICKE, *J. Organometal. Chem.* 10 (1967) P 1.
- <sup>69</sup> J. MÜLLER und K. DEHNICKE, *Z. anorg. allg. Chem.* 348 (1966) 261.
- <sup>70</sup> J. MÜLLER und K. DEHNICKE, *J. Organometal. Chem.* 12 (1968) 37.
- <sup>71</sup> J. MÜLLER und K. DEHNICKE, *J. Organometal. Chem.* 7 (1967) P 1.
- <sup>72</sup> V. KRIEG und J. WEIDLEIN, *Z. anorg. allg. Chem.* 368 (1969) 44.
- <sup>73</sup> U. MÜLLER, *Z. anorg. allg. Chem.* 388 (1972) 207.
- <sup>74</sup> J. S. THAYER und R. WEST, *Adv. Organometal. Chem.* 5 (1967) 169.
- <sup>75</sup> U. MÜLLER, *Structure & Bonding* 14 (1973) 141.
- <sup>76</sup> H. OBERHAMMER, *Z. Naturforsch.* 26a (1971) 280.
- <sup>77</sup> W. H. HOCKING und M. C. L. GERRY, *Chem. Commun.* 1970, 448; *J. Mol. Spectroscopy* 42 (1972) 547.
- <sup>78</sup> R. E. HESTER, R.-B. GIRLING und W. GOTTARDI, *Spectrochim. Acta* 26A (1970) 2363.
- <sup>79</sup> K. DEHNICKE und H. LEIMEISTER, *Z. Naturforsch.* 26b (1971) 1101.
- <sup>80</sup> H. LEIMEISTER und K. DEHNICKE, *J. Organometal. Chem.* 31 (1971) C 3.
- <sup>81</sup> H. LEIMEISTER und K. DEHNICKE, unveröffentlicht.

(CINCO) <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub> Hg(Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> C <sub>3</sub> O <sub>3</sub> )	
$\nu_{as}$ NCl (E')	800 cm <sup>-1</sup>	$\nu_{as}$ NCl (B <sub>1</sub> )	794 cm <sup>-1</sup>
$\nu_s$ NCl (A <sub>1</sub> )	673 cm <sup>-1</sup>	$\nu_s$ NCl (A <sub>1</sub> )	653 cm <sup>-1</sup>

Möglicherweise steht dieser Effekt mit einer ( $\overset{\delta_+}{N}=\overset{\delta_-}{Cl}$ ) → — N —  $\overset{\delta_-}{Cl}$ )-Verlagerung im Zusammenhang. Hier könnte der Schlüssel zum Verständnis des Ausbleibens einer zweiten Substitution liegen.

### c) Reaktionen von N-Brom-Dicarbonsäureimiden

Die Stickstoff-Halogen-Bindung in N-Chlor- bzw. N-Brom-Dicarbonsäureimiden weist eine ähnliche, für den Ablauf der Modellgleichung (11) notwendige Polarität auf. Besonders gilt dies für die N-Brom-Verbindungen, z. B. N-Bromsuccinimid, das mit N-Chlorsuccinimid isomorph ist. Aus der Kristallstrukturbestimmung<sup>82</sup> seien die wesentlichen Daten wiedergegeben:



Das Molekül ist planar, der Stickstoff  $sp^2$ -hybridisiert. Während die N-Cl-Bindungslänge einer Einfachbindung entspricht, kommt den C-N-Bindungen (1,39 Å) im Vergleich zur C-N-Einfachbindung (1,48 Å) und der C=N-Bindung (1,24 Å) ein merklicher Doppelbindungsanteil zu, der zu einer deutlichen Schwächung der C=O-Bindungen führt. Auffällig ist der intermolekulare Cl-O-Abstand, der mit 2,88 Å gegenüber dem Van-der-Waals-Abstand (3,2 Å) etwas verkürzt ist und mit der  $\overset{\delta_+}{Cl} \dots \overset{\delta_-}{O}$ -Polarisierung erklärt wird<sup>82</sup>. Ähnliche strukturelle, und damit vom Reaktionsgeschehen her erklärbare Zusammenhänge dürften auch bei anderen N-Halogendicarbonsäureimiden vorliegen. Es scheint nicht ausgeschlossen, daß in diesen Fällen der Primärschritt von Gl. (11) über das O-Atom als Donatoratom erfolgt. Substitutionsreaktionen mit N-Bromdicarbonsäureimiden sind bisher im wesentlichen auf blei- und thallium-organische Verbindungen beschränkt geblieben. Die Reaktionen verlaufen nach dem Beispiel (19):

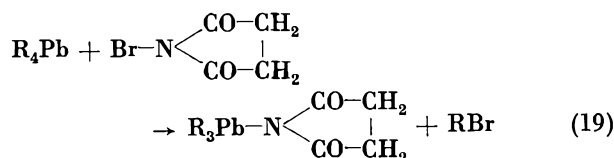


Tabelle 9 gibt eine Übersicht.

Die Ergebnisse zeigen, daß für den Ablauf von Reaktion (19) nicht nur der ( $\delta_+$ )-Charakter des Halogens von Bedeutung ist, sondern auch die Polarität der Metall-Kohlenstoff-Bindung. Dies kommt bei der Variation der

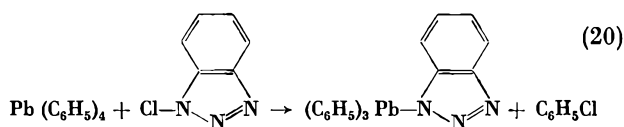
Tabelle 9. Ergebnisse der Reaktionen nach (19)

Edukt	Produkt	Literatur
PbR <sub>4</sub> (R = CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 2-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S)	R <sub>3</sub> PbX [X = C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> N (Succinimid)]	83
PbR <sub>3</sub> R' (R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , 2-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S; R' = CH <sub>3</sub> , t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	R <sub>2</sub> R'PbX	83
PbR <sub>2</sub> R' <sub>2</sub> (R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ; R' = CH <sub>3</sub> )	RR' <sub>2</sub> PbX	83
PbRR <sub>3</sub> (R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ; R' = CH <sub>3</sub> , i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )	R' <sub>3</sub> PbX	83
R <sub>3</sub> Tl (R = CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	R <sub>2</sub> TlX [X = C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> N, C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> N (Phthalimid)]	84
PbR <sub>4</sub> (R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 2-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S)	R <sub>3</sub> PbX [X = C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> (1,2,3-benzotriazol)]	85
PbR <sub>3</sub> R' (R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , 2-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S; R' = CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	R <sub>2</sub> R'PbX	85
PbR <sub>3</sub> R' [R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ; R' = CH <sub>2</sub> CH-CH <sub>2</sub> , C≡C-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	R <sub>3</sub> PbX	85
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> PbC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> PbX	85
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SnC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SnX	85

organischen Reste bei den Bleiverbindungen anhand der Reaktionsprodukte sehr deutlich zum Ausdruck (siehe Tabelle 9).

### d) Reaktionen von 1-(N)-Chlor-1,2,3-benzotriazol

Substitution unter Beteiligung der N-Cl-Bindung des 1-(N)-Chlor-1,2,3-benzotriazols sind bisher nur an bleiorganischen Verbindungen sowie am Trimethylphenyl-Zinn<sup>85</sup> vorgenommen worden (Tabelle 9):



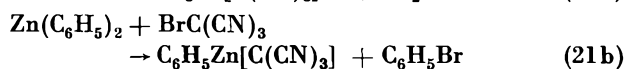
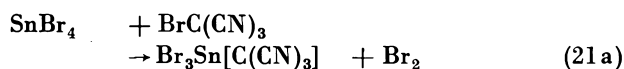
Demgegenüber findet mit Zinntetramethyl keine Umsetzung statt<sup>85</sup>. Die Verbindungen scheinen relativ polare Pb-N-Bindungen zu enthalten, wie ihre hohen Schmelzpunkte zeigen. Reaktion (20) verläuft weitgehend vollständig bei 60 °C in benzolischer Lösung; das reaktive Verhalten der bleiorganischen Komponenten folgt der für die Reaktionen des N-Bromsuccinimids beschriebenen Weise.

### V. Reaktionen mit C-Br-Verbindungen

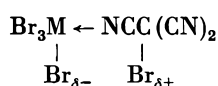
Der Elektronegativitätsskala der Elemente<sup>1</sup> ist zu entnehmen, daß die C-Br-Bindung ( $X_C = 2,5$ ;  $X_{Br} = 2,8$ ) im Sinne einer ( $\overset{\delta_+}{C}-\overset{\delta_-}{Br}$ )-Polarisierung zu interpretieren ist und somit die Voraussetzung für den Ablauf von Modellgleichung (11) fehlen sollte. Im allgemeinen ist

das natürlich auch der Fall, doch zeigt das bemerkenswerte Beispiel des Bromtricyanmethans, daß besondere strukturelle Gegebenheiten und gegebenenfalls induktive Effekte eine «Umpolung» ermöglichen können.

KÖHLER *et al.*<sup>86</sup> fanden, daß sowohl Metallbromide als auch Metallorganyle gemäß der folgenden Beispiele reagieren:



Diese Reaktionen lassen sich nur verstehen, wenn man für die C-Br-Bindung eine  $\delta_- \delta_+$  (C-Br)-Polarisierung annimmt, zumindest induziert durch den vorgeschlagenen Primärschritt<sup>86</sup> solcher Umsetzungen:



IR-spektroskopisch ergibt sich für  $\text{Br}[\text{C}(\text{CN})_3]$  die Struktur einer trigonalen Pyramide<sup>87</sup> (Ia), die wesentliche Anteile der Resonanzform (Ib) ermöglicht, wie sie für den Ablauf von Reaktionen des Typs (21) plausibel sind:

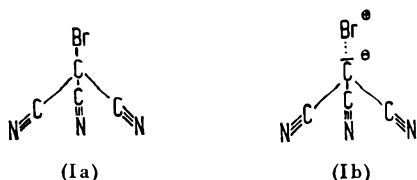
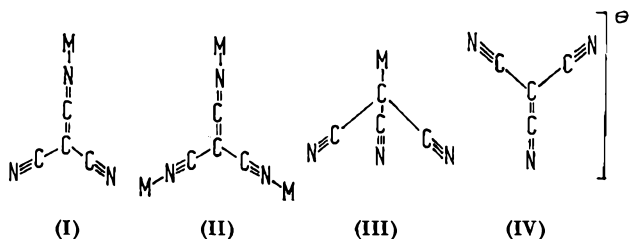


Tabelle 10 gibt einen Überblick der nach Gl. (21) erhaltenen Reaktionsprodukte.

Tabelle 10. Reaktionsprodukte nach Gl. (21)

Edukt	Produkt	Literatur
$\text{SnBr}_4$	$\text{Br}_3\text{Sn}[\text{C}(\text{CN})_3]$	86
$\text{TiBr}_4$	$\text{Br}_3\text{Ti}[\text{C}(\text{CN})_3]$	86
$\text{ZrBr}_4$	$\text{Br}_3\text{Zr}[\text{C}(\text{CN})_3]$	86
$\text{SnR}_4$	$\text{R}_3\text{Sn}[\text{C}(\text{CN})_3]$	86
	(R = $\text{C}_2\text{H}_5$ , $\text{C}_6\text{H}_5$ )	
$\text{ZnR}_2$	$\text{RZn}[\text{C}(\text{CN})_3]$	86
	(R = $\text{C}_2\text{H}_5$ , $\text{C}_6\text{H}_5$ )	
$\text{CdR}_2$	$\text{RCd}[\text{C}(\text{CN})_3]$	86
	(R = $\text{C}_2\text{H}_5$ , $\text{C}_6\text{H}_5$ )	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgBr}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}[\text{C}(\text{CN})_3]$	86

Für die Metalltricyanmethanide eröffnen sich verschiedene Bindungsmöglichkeiten, da diese Gruppen nicht nur als einzähliger (I) N-gebundener<sup>86</sup>, sondern auch als mehrzähliger Ligand (II) fungieren kann<sup>88</sup>. Daneben kennt man auch die C-gebundene Tricyanmethanid-Gruppe (III), z. B.  $\text{BrC}(\text{CN})_3$ <sup>87</sup>,  $\text{R}_3\text{SiC}(\text{CN})_3$ <sup>89</sup>, sowie nach Ausweis der IR-Spektren<sup>86</sup> auch die ionogene Struktur (IV), die im IR-Spektrum Veranlassung zu nur einer Absorption der CN-Valenzschwingung (Klasse E) gibt, während die symmetrische Valenzschwingung (Klasse  $A_1'$ ) für das ebene Ion nur im Raman-Effekt erlaubt ist. Beispiele hierfür scheinen neben  $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$  auch  $\text{SnBr}_3[\text{C}(\text{CN})_3]$  und  $\text{TiBr}_3[\text{C}(\text{CN})_3]$  zu sein.



## VI. Ausblick

Die im vorstehenden geschilderten Reaktionen sind als Beispiele zahlreicher, noch unbearbeiteter präparativer Möglichkeiten zu verstehen. Einerseits fehlt noch jede Systematik bezüglich der metallorganischen bzw. der Metallhalogenidkomponenten, andererseits haben viele Cl-O- bzw. Cl-N-Verbindungen mit voraussagbarem  $\delta_+$  Cl-Charakter noch keine Berücksichtigung gefunden. Zu erwähnen sind hier  $\text{ClOCF}_3$ <sup>90</sup>,  $\text{ClOSO}_2\text{F}$ <sup>91</sup>,  $\text{ClNF}_2$ <sup>92</sup>,  $\text{ClNCCl}_2$ <sup>93</sup>,  $\text{BrNSO}_2\text{F}$ <sup>94</sup> sowie die zahlreichen N-Chlor-carbonsäure- und -dicarbonsäureamide, die N-Chlor-sulfonsäurederivate und viele andere mehr. Es ist daher zu erwarten, daß künftig noch eine Fülle neuen experimentellen Materials erarbeitet wird, das sicherlich auch zu weiteren physikalischen Messungen anregen wird.

Demgegenüber scheinen sich manche Cl-N-Verbindungen, zu denen die verschiedensten Chloramine,  $\text{NCl}_3$ ,  $\text{RNCl}_2$ ,  $\text{R}_2\text{NCl}$  usw., gehören, zu dem Typ der beschriebenen Umsetzungen nicht zu eignen, was möglicherweise mit der  $sp^3$ -Hybridisierung am N-Atom zusammenhängt. So weist die N-Cl-Bindung des  $\text{NCl}_3$  nach Dipolmomentmessungen ( $\mu = 0,6 \text{ D}$ )<sup>95</sup> eine im Sinne  $\delta_+ \delta_-$  N-Cl zu interpretierende Polarität auf, und die meisten der beschriebenen Substitutionen von Chloraminen<sup>96</sup>, zumindest mit organischen Reaktionspartnern, stehen mit dieser Vorstellung in Einklang.

An dem Zustandekommen der diesem Artikel zugrunde liegenden Experimentalarbeiten waren meine Mitarbeiter wesentlich beteiligt; ihnen allen gilt mein besonderer und herzlicher Dank.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, die Stiftung Volkswagenwerk und der Fonds der Deutschen Chemischen Industrie unterstützten diese Arbeiten in dankenswerter Weise.

<sup>82</sup> R. N. BROWN, *Acta Crystallogr.* 14 (1961) 711.

<sup>83</sup> B. C. PANT, *J. Organometal. Chem.* 24 (1970) 697.

<sup>84</sup> B. WALTHER und C. ROCKSTROH, *J. Organometal. Chem.* 42 (1972) 41.

<sup>85</sup> B. C. PANT und J. G. NOLTES, *J. Organometal. Chem.* 36 (1972) 293.

<sup>86</sup> H. KÖHLER und E. v. MÜLMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* 373 (1970) 222.

<sup>87</sup> F. A. MILLER und W. K. BAER, *Spectrochim. Acta* 19 (1963) 73.

<sup>88</sup> H. KÖHLER, *Z. anorg. allg. Chem.* 331 (1964) 237; J. H. ENEMARK und R. H. HOLM, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 1516.

<sup>89</sup> H. KÖHLER und K. H. MAUSHAKE, *J. Organometal. Chem.* 14 (1968) 103.

<sup>90</sup> D. E. GOULD, L. R. ANDERSON, D. E. YOUNG und W. B. FOX, *Chem. Commun.* 1968, 1564.

<sup>91</sup> C. V. HARDIN, C. T. RATCLIFFE, L. R. ANDERSON und W. B. FOX, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 1938.

<sup>92</sup> K. O. CHRISTE, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 1539.

<sup>93</sup> H. HAGEMANN, D. ARLT und I. UGI, *Angew. Chem.* 81 (1969) 572.

<sup>94</sup> K. SEPELT und W. SUNDERMEYER, *Z. Naturforsch.* 26b (1971) 65.

<sup>95</sup> E. ALLENSTEIN, *Z. anorg. allg. Chem.* 308 (1961) 3.

<sup>96</sup> P. KOVACIC, M. K. LOWERY und K. W. FIELD, *Chem. Rev.* 70 (1970) 639.

## 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)

## Thermische Hochdruckhydrogenolyse von 2-Methylnaphthalin<sup>1</sup>

### Summary

In the high pressure hydrogenolysis at temperatures from 400 to 460 °C and pressures of up to 150 atm 2-methylnaphthalene is demethylated to naphthalene and hydrogenated to 2- and 6-methyltetralins, with predominant saturation of the unsubstituted aromatic ring.

Hydrocracking of 6-methyltetralin proceeds exclusively by demethylation to tetralin; on the contrary 2-methyltetralin gives  $\alpha$ -ring opening of the naphthenic ring and forms *n*-propylbenzene, ethylbenzene, toluene and benzene. Of the two  $\alpha$ -ring openings possible the one nearest to the methyl group is preferred at the higher temperatures.

Methylnaphthaline werden bei der thermischen Hochdruckhydrogenolyse zu Methan und Naphthalin gespalten<sup>2,3</sup>. Über die Hydrierung des einen Ringes zu Methyltetralinen wurde bei diesen Reaktionsbedingungen nicht berichtet. Das ist um so mehr überraschend, als Naphthalin unter den gleichen Reaktionsbedingungen in einem ersten Schritt durch partielle Hydrierung zu Tetralin und dann – nach Öffnung des gesättigten Ringes – zu *n*-Butylbenzol, Äthylbenzol und 1-Methylindan umgesetzt wird<sup>4</sup>.

Bei der eingehenden Untersuchung der thermischen Hochdruckhydrogenolyse von 2-Methylnaphthalin fanden wir, daß die Ringhydrierung zu 2- und 6-Methyltetralinen eine wesentliche Rolle spielt.

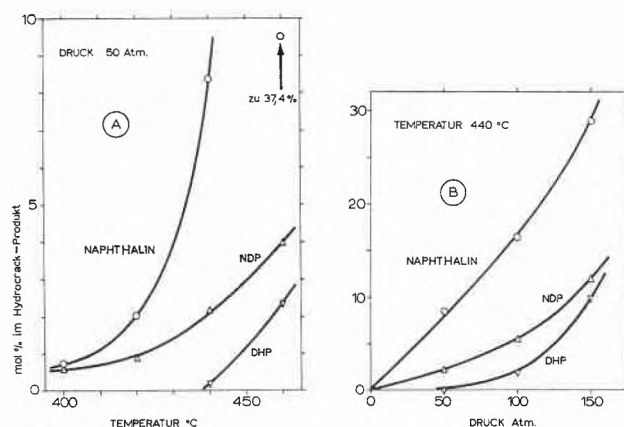


Abb. 1

NDP = Summe der nicht dimethylierten Ringhydrierungsprodukte (Methyltetraline und das daraus gebildete *n*-Propylbenzol, 50 % des Äthylbenzols, Toluol und Benzol)

DHP = Summe der dimethylierten Ringhydrierungsprodukte (Tetralin, *n*-Butylbenzol, 1-Methylindan und 50 % des Äthylbenzols)

Aus Abb. 1 ist das quantitative Verhältnis dieser Kernhydrierungsreaktion zur Demethylierung ersichtlich. Vor allem bei tieferer Temperatur (um 400 °C) spielt die Kernhydrierung zur Demethylierung eine gleichrangige Rolle. Betrachtet man die zwei Gruppen der Kernhydrierungsprodukte, so kann man feststellen, daß demethylierte Kernhydrierungsprodukte in nennenswerter Menge erst oberhalb von 440 °C auftreten. Obzwar bei steigender Temperatur die Demethylierung des 2-Methylnaphthalins zu Naphthalin überwiegt, steigen die nicht demethylierten Kernhydrierungsprodukte weiter auf das Mehrfache an. Einen analogen, aber nicht so extrem starken Effekt auf die Demethylierungsreaktion übt die Druckerhöhung aus (Abb. 1 B).

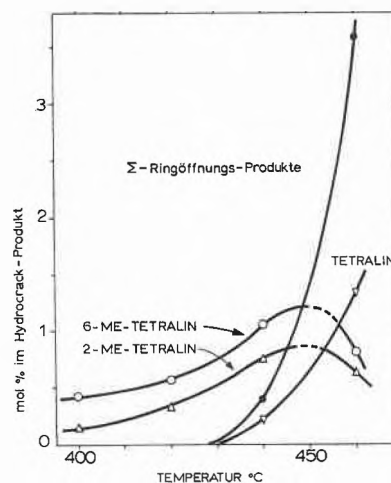


Abb. 2

Aus Abb. 2 können wir entnehmen, daß die zwei aromatischen Ringe in 2-Methylnaphthalin mit unterschiedlicher Geschwindigkeit hydriert werden. Im ganzen Temperaturbereich überwiegt die Hydrierung des nicht substituierten Ringes. Mit steigender Temperatur nimmt der Unterschied ab.

Der weitere Abbau der Methyltetraline kann entweder durch Demethylierung zu Tetralin oder durch Öffnung des Naphthenringes erfolgen. Daraus folgt, daß 6-Methyltetralin zu *m*- und *p*-Methylalkylbenzolen und 2-Methyltetralin zu Monoalkylbenzolen abgebaut wird.

Abb. 3 zeigt, daß nur Monoalkylbenzole und keine Methylalkylbenzole gebildet werden. Nur bei den höchsten Temperaturen (um 460 °C) konnten wir *p*-Xylol in

sehr geringer Konzentration nachweisen. Daraus sieht man, daß der Abbau des 6-Methyltetralins ausschließlich über die Demethylierungsreaktion zu Tetralin erfolgt. Demgegenüber spielt die Öffnung des Naphthenringes beim 2-Methyltetralin auch eine wichtige Rolle. Aus Abb. 3 ist weiterhin zu sehen, daß die Ringöffnungsreaktion des 2-Methyltetralins gegenüber der Ringöffnung des Tetralins stark überwiegt, da die typischen

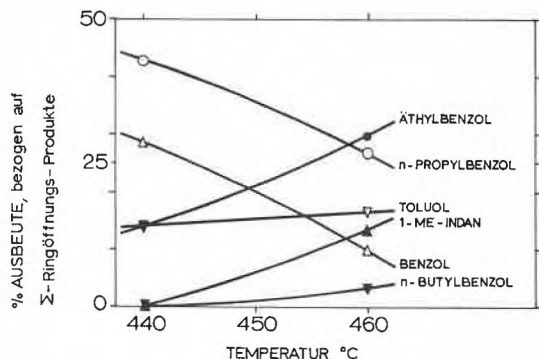


Abb. 3

Abbauprodukte des Tetralins (nämlich *n*-Butylbenzol und 1-Methylindan)<sup>4</sup> immer in niedriger Ausbeute gefunden werden. Da das Hydrocracken von Tetralin bei 440 °C sehr langsam verläuft – wie aus den niedrigen Ausbeuten des 1-Methylindans und *n*-Butylbenzols ersichtlich ist –, nehmen wir an, daß das *n*-Propylbenzol, Äthylbenzol, Toluol und Benzol, die in hohen Ausbeuten entstanden sind, die typischen Abbauprodukte des 2-Methyltetralins darstellen. Neben diesen Alkylbenzolen wurden im Abgas außer Methan auch Äthylen, Äthan, Propylen und Propan nachgewiesen. Aus diesen Daten folgern wir, daß die hydrierende Ringöffnung des 2-Methyltetralins nach folgendem Radikalmechanismus beschrieben werden kann (Abb. 4).

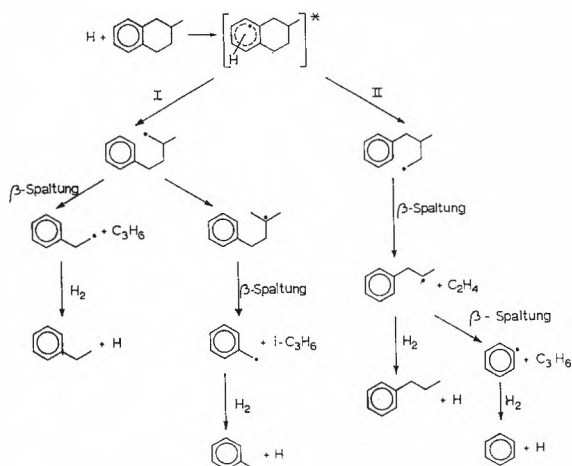


Abb. 4

In Analogie zur Ringöffnung des Tetralins<sup>4</sup>, des Tetrahydrophenanthrens<sup>5</sup>, des Indans<sup>6</sup> und des Fluorens<sup>7</sup> verläuft die Reaktion nach dem  $\alpha$ -Ringöffnungs-Mechanismus<sup>4</sup>.

Daraus ergeben sich zwei Hauptreaktionswege: erfolgt die Ringöffnung zwischen C<sup>1</sup> und dem aromatischen Ring (Route I), erhalten wir Äthylbenzol und Toluol als Hauptprodukte; öffnet sich der Naphthenring zwischen C<sup>4</sup> und dem aromatischen Ring (Route II), dann wird *n*-Propylbenzol und Benzol gebildet. Aus dem Verlauf der Ausbeutekurven in Funktion der Temperatur (Abb. 3) folgt, daß die Route I bei höheren Temperaturen bevorzugt wird. Wir nehmen deshalb an, daß die beiden  $\alpha$ -Ringöffnungs-Möglichkeiten nicht gleichwertig sind und daß die  $\alpha$ -Ringöffnung bei der Methylgruppe mit einer höheren Aktivierungsenergie verläuft.

ERNST OLTAY\*, JOHANNES M. L. PENNINGER und PETER G. J. KOOPMAN

Technische Hochschule Twente  
Laboratorium für Chemische Technologie  
Postbus 217, Enschede (Niederlande)

\* Anfragen an den erstgenannten Autor (E.O.) zu richten.

- 1 Thermische Hochdruckhydrogenolysen, 1. Mitteilung. Eingegangen am 3. April 1973.
- 2 J. J. HAL, *J. Soc. Chem. Ind.* 1935 (July 5) 208.
- 3 W. D. BETTS und F. POPPER, *J. Appl. Chem.* 8 (1958) 509.
- 4 J. M. L. PENNINGER und H. W. SLOTBOOM, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 94 (1973) Heft 4.
- 5 J. M. L. PENNINGER und H. W. SLOTBOOM, *Erdöl u. Kohle*, erscheint demnächst.
- 6 E. OLTAY, J. M. L. PENNINGER, H. VAN BOVEN und G. J. ROSKAM, noch nicht publizierte Resultate aus diesem Laboratorium.
- 7 E. OLTAY, J. M. L. PENNINGER und W. A. N. KONTER, erscheint demnächst in *Chem. & Ind.* (London).
- 8 Experimentelle Daten: 0,91-Liter-Autoklav (V 4 A) mit vier Blattführern an der Rührerachse, um einen intensiven Kontakt zwischen dem bei Reaktionstemperatur flüssigen 2-Methylnaphthalin und Wasserstoff zu sichern.

Einwaage: 50 g 2-Methylnaphthalin, Reaktionszeit: 2,5 Stunden, Temperaturkontrolle: Chromel-Alumel-Thermoelement, Temperaturregelung mit maximal  $\pm 2^\circ\text{C}$  Innentemperatur-Fluktuation.

Das Abgas und das in Aceton aufgelöste feste Reaktionsprodukt wurden mit Gaschromatographie analysiert (Abgas: 2 m,  $\frac{1}{4}$ -Inch-Kolonnen mit Porapak Q, 60 bis 80 mesh, 25 °C, He, Wärmeleitfähigkeitszelle; Hydrocrack-Produkt: 4 m,  $\frac{1}{4}$ -Inch-Kolonnen mit 20% Apiezon-L auf Chrom. W. A. W., He, 180 °C, FID).

Die Produkte wurden durch Vergleich mit den bekannten Substanzen identifiziert.

## Preparation and Hydrolysis of Secondary Diasulfones

### Preliminary Communication \*

#### Summary

Two secondary  $\alpha$ -diazosulfones, 1-tosyl-1-diazo-ethane (I) and 1-tosyl-1-diazo-isobutane (II) have been prepared and characterised. The corresponding alcohols produced by acid hydrolysis are unstable and decompose to aldehyde and *p*-toluene-sulfinic acid; the olefins also formed in the acid hydrolysis of I and II were found to undergo further transformations.

Kinetic experiments have shown that primary deactivated diazoalkanes, for example ethyl diazoacetate<sup>1</sup>,  $\alpha$ -diazoketones<sup>2</sup> and 2,2,2-trifluoro-diazo-ethane<sup>3</sup>, are hydrolysed by an A-2 mechanism, in contrast to their secondary analogues, ethyl  $\alpha$ -diazopropionate<sup>3,4</sup>, secondary diazoketones<sup>4,5</sup> and 1,1,1-trifluoro-2-diazo-propane<sup>3</sup>, the hydrolyses of which proceed by an A-S<sub>E</sub>2 mechanism. As primary  $\alpha$ -diazosulfones conform to this pattern of A-2 type hydrolysis<sup>6</sup>, we were interested to know whether or not secondary  $\alpha$ -diazosulfones show an analogous change in hydrolysis mechanism.

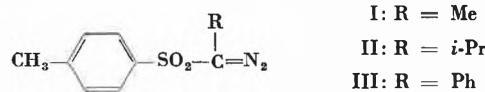
Secondary  $\alpha$ -diazosulfones have not been described until now. We have extended the method of preparation of primary  $\alpha$ -diazosulfones, i.e. cleavage of N-nitroso-tosyl-urethanes by base<sup>7</sup>, to the synthesis of two secondary analogues.

Ethyl N-(1-tosyl-ethyl)carbamate was prepared in 73% yield by the condensation of *p*-toluene-sulfinic acid, acetaldehyde and ethyl carbamate<sup>8</sup>. Reaction with nitrosyl chloride<sup>7</sup> yielded 85% of the N-nitroso derivative (m.p. 77 to 79°;  $\nu_{\max}$  1750 cm<sup>-1</sup>), which, on treatment with aqueous potassium hydroxide, gave the rather unstable 1-tosyl-diazoethane (I) in 55% yield [m.p. 52 to 55° (dec.);  $\nu_{\max}$  2085, 1320, 1130 cm<sup>-1</sup>;  $\lambda_{\max}$  = 260 nm ( $\epsilon$  = 9 200), 430 nm ( $\epsilon$  = 72);  $\delta$  = 1,98 (3H, s, CH<sub>3</sub>-CN<sub>2</sub>-), 2,43 (3H, s, CH<sub>3</sub>-Ar), 7,30, 7,68 (4H, q, J = 7 Hz, aromatic H); M<sup>+</sup>: m/e = 210] analysed as its triphenylphosphine adduct (m.p. 162 to 164°).

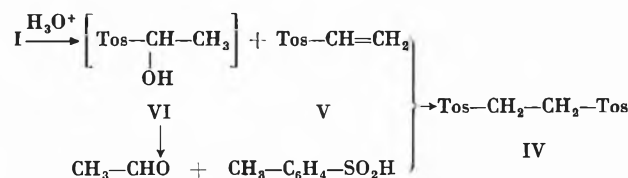
The same reaction sequence was used in the preparation of 1-tosyl-1-diazo-isobutane (II). Although the intermediate urethane was stable (m.p. 120 to 121°;  $\nu_{\max}$  3300, 1700 cm<sup>-1</sup>), its N-nitroso derivative ( $\nu_{\max}$  1755 cm<sup>-1</sup>) could not be isolated without decomposition, and so was cleaved *in situ* by passage through a column of alumina<sup>7</sup>. II was obtained in 16% yield as a thermally unstable liquid ( $\nu_{\max}$  2060, 1320, 1130 cm<sup>-1</sup>;  $\lambda_{\max}$  = 260 nm ( $\epsilon$  = 9500), 414 nm ( $\epsilon$  = 84);  $\delta$  = 1,08 (6H, d, J = 7 Hz, [CH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>CH), 2,40 (3H, s, CH<sub>3</sub>-Ar), 2,57 (1H, m, CHMe<sub>2</sub>), 7,28, 7,70 (4H, q, J = 7 Hz, aromatic H); M<sup>+</sup>: m/e = 238).

Attempts to prepare 1-phenyl-1-tosyl-diazomethane (III) by the same method were unsuccessful. We obtained it in solution by reaction of phenyl-diazomethane

with tosyl chloride in ether. The instability of this product prevented isolation and further structural investigation.



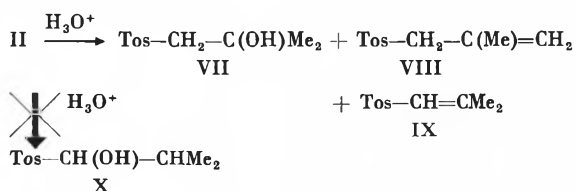
The two secondary  $\alpha$ -diazosulfones thus prepared were hydrolysed at 20° in dioxane-water (40:60 v/v) with HClO<sub>4</sub> as catalyst. I yielded, after reaction for 36 hours, acetaldehyde (33%) and 1,2-ditosylethane (IV) (75%; m.p. 199 to 200°, lit.<sup>9</sup> 200 to 201°). IV was identified by comparison with an authentic sample, prepared by reaction of 1,2-dibromoethane with sodium *p*-toluene-sulfinate. Hydrolysis of I for only 30 minutes furnished, in addition to acetaldehyde (33%), *p*-toluene-sulfinic acid (30%) and *p*-tolyl-vinylsulfone (V) (40%; m.p. 64 to 65°, lit.<sup>10</sup> 64 to 65°), identical to an authentic sample prepared independently<sup>10</sup>. There was no evidence of formation of 1,2-ditosylethane, nor of 1-tosyl-1-ethanol (VI), the expected hydrolysis product. The tendency of  $\alpha$ -hydroxysulfones to decompose spontaneously in solution into aldehyde and sulfinic acid has already been noted<sup>11,12</sup>. The ditosylate IV could be formed by addition of the sulfinic acid thus produced, onto the olefin V, derived either directly from the diazonium ion formed by protonation of I, or possibly from the alcohol VI. Such an addition of sulfinic acids onto unsaturated sulfones has been postulated<sup>11</sup> (in parallel to the known<sup>11</sup> addition of sulfinic acids onto  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes and ketones) but not established until now. We found that *p*-toluene-sulfinic acid adds onto *p*-tolyl-vinyl-sulfone V<sup>10</sup>, in dioxane-water (40:60 v/v) in the presence of HClO<sub>4</sub>, to form IV in 92% yield.



II reacts under the same hydrolysis conditions to yield 1-tosyl-2-methyl-2-propanol (VII) (25%) and a mixture of 1-tosyl-2-methyl-2-propene (VIII) (26%) and 1-tosyl-2-methyl-1-propene (IX) (34%). The olefins so formed were characterised through independent synthesis of VIII, by treatment of 1-chloro-2-methyl-2-propene with sodium *p*-toluenesulfinate in refluxing ethanol for two hours (47%; m.p. 71 to 73°;  $\nu_{\max}$  1650 cm<sup>-1</sup>). Subsequent isomerisation by reflux in piperidine for 4 days gave a 30:70 mixture of IX and VIII, which allowed the spectral analyses of the original hydrolysis products. We found no evidence for the for-

\* Received May 15, 1973.

mation of 1-tosyl-2-methyl-1-propanol (X), which would be the first hydrolysis product, nor of its expected decomposition products, isobutyraldehyde and *p*-toluenesulfonic acid.



<sup>1</sup> W. J. ALBERY and R. P. BELL, *Trans. Farad. Soc.* 57 (1961) 1942.

<sup>2</sup> H. DAHN and H. GOLD, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 983.

<sup>3</sup> H. DAHN, H. GOLD, M. BALLENEGGER, J. LENOIR, G. DIDERICH, and R. MALHERBE, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 2065.

<sup>4</sup> W. J. ALBERY, A. N. CAMPBELL-CRAWFORD and K. S. HOBBS, *J. C. S. Perkin II* (1972) 2180.

<sup>5</sup> H. DAHN and M. BALLENEGGER, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 2317.

<sup>6</sup> B. ZWANENBURG, J. B. F. N. ENGBERTS and J. STRATING, *Tetrahedron Letters* 547 (1964); J. B. F. N. ENGBERTS and B. ZWANENBURG, *Tetrahedron* 24 (1968) 1737; J. B. F. N. ENGBERTS, G. ZUIDEMA, B. ZWANENBURG, and J. STRATING, *Rec. Trav. Chim.* 88 (1969) 641.

<sup>7</sup> J. STRATING and A. M. VAN LEUSEN, *Rec. Trav. Chim.* 81 (1962) 966.

<sup>8</sup> J. B. F. N. ENGBERTS and J. STRATING, *Rec. Trav. Chim.* 84 (1966) 942.

<sup>9</sup> R. OTTO, *J. Prakt. Chem.* 30 (1885) 321.

<sup>10</sup> L. I. SMITH and H. R. DAVIS JR., *J. Org. Chem.* 15 (1950) 824.

<sup>11</sup> E. P. KOHLER and M. REIMER, *Amer. Chem. J.* 31 (1904) 163.

<sup>12</sup> H. BREDERECK and E. BÄDER, *Chem. Ber.* 87 (1954) 129.

The financial support of this research by the Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung is gratefully acknowledged.

B. MICHEL, J. F. MCGARRITY and H. DAHN

Institut de chimie organique de l'Université de Lausanne

## Vortragsreferate

### Biochemische Vereinigung Bern

March 28, 1973

B. W. FULPIUS (The Rockefeller University, New York N. Y. 10021), *Purification and Properties of a Nicotinic Cholinergic Receptor from the Electric Eel*

*A. Introduction.* The discovery, by CHANG and LEE<sup>1</sup>, that some snake neurotoxins act as very specific ligands for the nicotinic cholinergic receptor, has provided ideal reagents for assaying and, thus, for isolating, purifying and characterizing these receptors from different sources<sup>2,3,8,12,13,15,16</sup>. In our attempt to these goals, we have used, as a starting material, the electric organ of the Eel, *Electrophorus electricus*. The assay we have developed and which is described in full elsewhere<sup>10</sup> is based on the specific binding, to the acetylcholine receptor, of a radioactive derivative of the main neurotoxin<sup>3</sup> present in the venom of the Thailand cobra. We report here: 1. The methods used for isolating a highly purified macromolecule that has many of the properties expected of the nicotinic cholinergic receptor. 2. The kinetic and thermodynamic properties of the interaction of receptor and neurotoxin. 3. The interaction of the receptor with some cholinergic ligand.

*B. Purification.* In the current effort, in many laboratories, to purify the acetylcholine receptor, affinity chromatography has turned out to be the method of choice since a high degree of purification can be performed in one step<sup>8,14,16</sup>. Different ligands of high but reversible affinity for the receptors have been used, covalently bound to beads of Sepharose. The receptor can be eluted either by high salt concentrations or by specific ligands. In our system of affinity chromatography, we have selected the main neurotoxin of the cobra, *Naja naja siamensis* which binds to the receptor in a reversible manner<sup>5</sup>. This neurotoxin can be covalently bound to Sepharose 4B without loss of receptor binding activity. The steps involved in affinity chromatography are described in full elsewhere<sup>9</sup>. They may be summarized as follows. Before being loaded on the affinity column, the membrane preparation of the electric organ is solubilized with a non-ionic detergent, Tween 80, and further purified by gel permeation chromatography on Sepharose 6B. After extensive washing of the affinity column, the receptor is eluted with high concentrations of hexamethonium.

During this step, the affinity column is coupled to a small column of hydroxylapatite on which receptor adsorbs but not hexamethonium. The buffer containing hexamethonium is continuously pumped through the entire system for a period of several hours. Finally, the material displaying binding activity for neurotoxin is eluted with phosphate buffer of high molarity.

A summary of the purification sequence<sup>10</sup> shows that a purification of more than 8,000 fold is accomplished with an overall recovery estimated at 5%. The final fraction binds 6.64 nmole of cobra toxin per mg of protein, namely one mole of toxin per 180,000 grammes of receptor protein if one assumes 1 mole of toxin binds 1 mole of receptor. The material isolated seems to be a protein as indicated by the absorption spectrum, staining reaction, heat lability, amphoteric character, susceptibility to denaturing agents such as urea and guanidinium and to proteolytic digestion. It is practically free of acetylcholinesterase activity (less than 1 mole of enzyme per 2,000 moles of receptor) and contains no detectable lipid phosphorus, namely less than 1 atom of P per mole of neurotoxin binding activity. However, we have not yet rigorously excluded the presence of covalently bound lipid or other prosthetic groups, such as carbohydrates, sialic acid or glycolipids. The protein isolated so far is considered highly purified on the basis of the following observations: i) it yields a unique, sharp symmetrical peak when subjected to gel permeation chromatography on Sepharose 6B, ii) it is eluted in a single peak on DEAE-cellulose chromatography with a constant specific binding activity, iii) it shows a single band of stained protein at 4 values of pH, in the range of pH 6 to 8 when subjected to polyacrylamide gel electrophoresis under non-denaturing conditions, iv) it shows a single band of stained protein when it is subjected to polyacrylamide gel electrophoresis under denaturing conditions (1% SDS) after being freed of detergent in the aqueous phase. Although molecular weight and subunit structures remain to be determined, the material purified so far has been further characterized by amino acid analysis. It contains a significant amount of ½ cystine, it has a relatively high content of proline, hydrophobic and aromatic amino acids and is devoid of tryptophan. This analysis indicates further that there are significant differences in the amino acid composition of receptor and acetylcholinesterase from the same source<sup>11</sup>.

25 avril 1973

H.M.FREY (University of Reading, England), *Vibrationally excited molecules produced by methylene reactions*

In principle a unimolecular transformation represents the simplest chemical reaction a complex molecule can undergo, and one might have expected that in this area considerable progress would have been made in relating kinetic parameters to more fundamental ones. While, indeed, theories of these reactions are highly developed, and are of a higher level of sophistication than most in kinetics, it is only recently that precise experimental data are becoming available to make adequate tests of the theories and, perhaps, highlight their limitations.

Conventional thermal studies, while yielding results that suggest that current theories are broadly correct, cannot, in general, yield information that is sufficiently precise or detailed to make a really searching test of the theories. Chemical or photochemical activation appears to offer more direct and attractive possibilities for such tests.

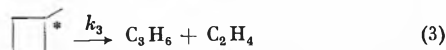
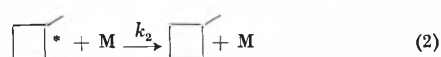
To date relatively few studies using photochemical activation have been directed towards the particular problems of unimolecular reaction rate theory. In large part this has been due to the difficulty of finding well-behaved systems. Also, our lack of knowledge about excited states (electronic) of complex molecules means that there are often serious problems of interpretation when photochemical activation might otherwise have been employed successfully.

Chemical activation offers possibilities which appear both wide-ranging and intrinsically simple.

Quite soon after the reaction of methylene started to be studied, it was realised that systems employing these reactions represented an apparently uniquely good way of obtaining molecules with very high vibrational energies, by chemical activation. There then followed a large number of studies by several groups of workers, in which the reactions of methylene, usually its addition to carbon double bonds producing vibrationally excited cyclopropanes, were used to produce such excited molecules and determine their rates of decomposition. This information was used to test the Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM) theory of unimolecular reactions. Much of this work, though carried out carefully, must now be considered unreliable, or at least in need of reinterpretation. This arises, because it only became apparent after many studies that in virtually all system both the singlet and triplet states of methylene were present, and the two "species" had different reactivities and underwent different reactions.

We believe that if small quantities of oxygen are added to reaction systems, then the reactions of triplet methylene with hydrocarbons can be suppressed (probably due to the faster reaction of the  $^3\text{CH}_2$  with oxygen, than with hydrocarbons), and hence the reactions of singlet  $\text{CH}_2$  observed without additional complications.

We have recently studied a particularly simple system by this technique; the reaction of singlet methylene with cyclobutane, using methylene produced by the photolysis of ketene. The important reactions that occur in this system are:



By varying the pressure of the system it is possible to get a value for  $k_3$  it is assumed that reaction (2) occurs on every

collision (strong collision hypothesis). This value may be compared with that calculated using RRKM theory. Using laser radiation at 325 nm we were able to calculate the maximum possible energy that the methylcyclobutane molecule could possess, and hence using RRKM theory the maximum value for  $k_3$ . Our experimental results yielded a value for  $k_3$  greater than this value.

The lecture concluded by considering the possible reasons for this discrepancy and the probable failure of the strong collision hypothesis. Some data was also presented which suggested that experiments using short wavelength radiation (206 nm) with ketene may have resulted in producing a higher singlet state of methylene. Summarized by the author

### Basler Chemische Gesellschaft

3. Mai 1973

R.SCHWYZER (Institut für Molekularbiologie und Biophysik der ETH Zürich), *Molekulare Wirkungsmechanismen von Polypeptidhormonen*

Die Hormone des Hypophysenvorderlappens der ACTH-MSH-Lipotropin-Familie gehören – zusammen mit anderen Polypeptidhormonen der Gastrin-Cholezystokinin-Cerulein-Familie und dem Parathyreoidea-Hormon – zur Klasse der Hormone mit *synchologischer* eindimensionaler Organisation der Information. Diese Organisationsform erlaubt eine eindimensionale Analyse in «Hormon-Adresse» und «Hormon-Befehl», was am Beispiel des ACTH erläutert wird. Währenddem Hormone der *rhegnylogischen* Klasse (z.B. Insulin, Oxytocin, Vasopressin u. a. m.) eine mehr oder weniger «starre» dreidimensionale Anordnung besitzen müssen, können *synchologisch* organisierte Hormone eine Vielzahl von Konformationszuständen bevölkern. Versuche mit Exzitationsenergie-Übertragung (Förster-Mechanismus) zeigen, daß das ACTH diese vorausgesagte Eigenschaft tatsächlich besitzt.

Ein synthetisches, reines ACTH-Analoges, das [Phe<sup>2</sup>, Nva(t<sub>2</sub>)<sup>1</sup>]-ACTH-(1-24)-tetrakosipeptid, mit spezifisch lokalisierter Tritium-Markierung (7,42 Ci/mMol), wurde hergestellt und zur Untersuchung der spezifischen Bindung des Hormons an isolierte Fettzellen benützt. Die Oberfläche dieser Zellen bindet in reversibler Art und Weise 320 Molekeln ACTH pro  $\mu^2$  mit einer Affinitätskonstante von  $K_{\text{ass}} = 7,32 (\pm 0,84) \cdot 10^7 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Studien mit Phenoxazon-Derivaten und mit  $\text{Ca}^{++}$ -Chelatbildnern demonstrieren erstmals auf eindeutige Weise eine sogenannte «Rezeptor-Mobilisierung», d.h. eine Erhöhung der Zahl der Bindungsstellen um fast das Doppelte mit gleichzeitiger Wirkungsverstärkung. Sie weisen darüber hinaus auf die Notwendigkeit einer «Revision des Second-Messenger-Konzepts» betreffend cAMP hin. Diese wichtigen Befunde werden eingehend diskutiert. Autoreferat

#### Aus unserem Fabrikationsprogramm:

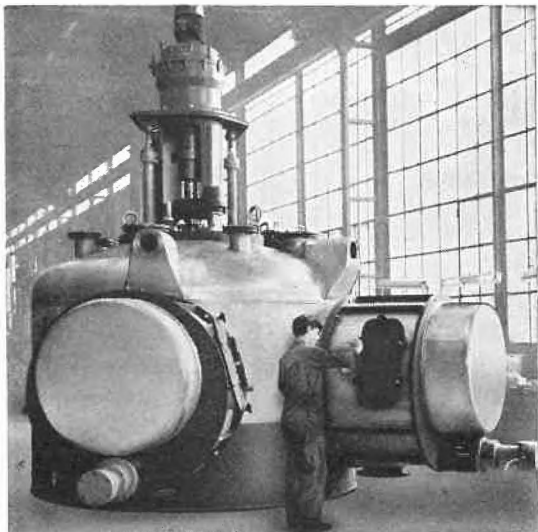
Salzsäure technisch und chemisch rein  
Natriumhypochlorit (Eau de Javel)  
Chlorate  
Perchlorate  
Chloroform Ph. H. VI  
Weinsäure Ph. H. VI



## Elektrochemie Turgi

5300 Turgi

Tel. (056) 28 15 33



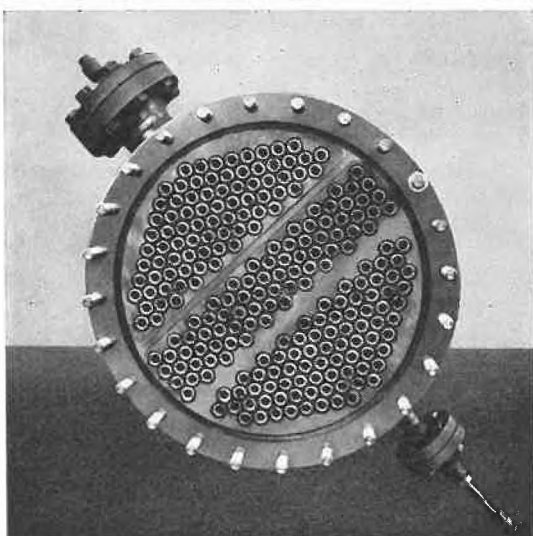
# GIOVANOLA

Unser

## Chemischer Apparatebau

baut für Sie:

Autoklaven, Rührwerkessel, Trockner,  
Kristallisatoren, Druckgaslagertanks, Wärme-  
austauscher, Kugelbehälter;  
– für Vakuum und bis 300 atü, usw.



---

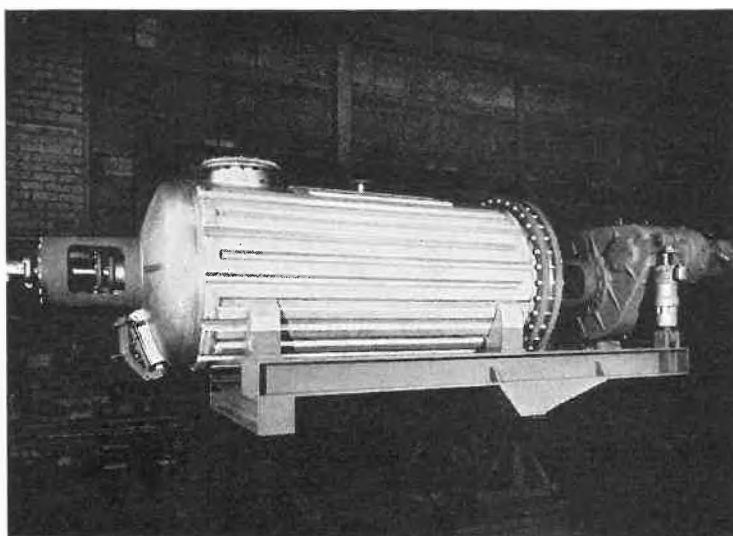
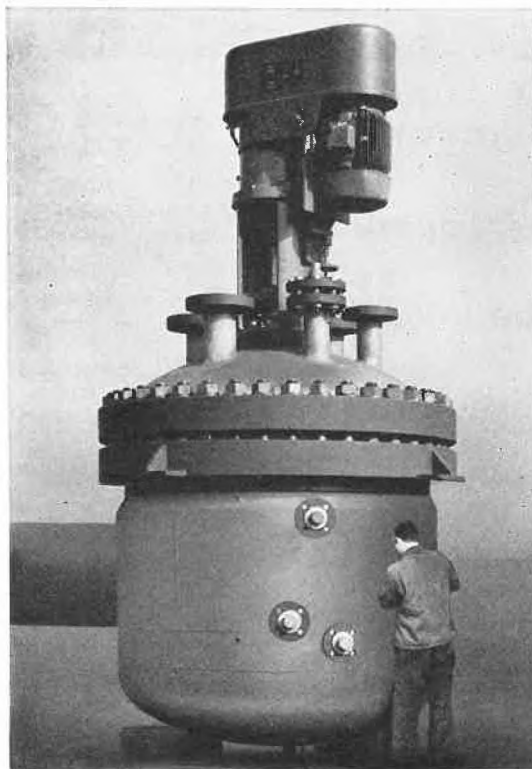
Aus Stahl, Sonderstählen und rostfreiem  
Stahl, plattiert; aus Aluminium, Nickel,  
Hastelloy, Titan oder tantalausgekleidet

---

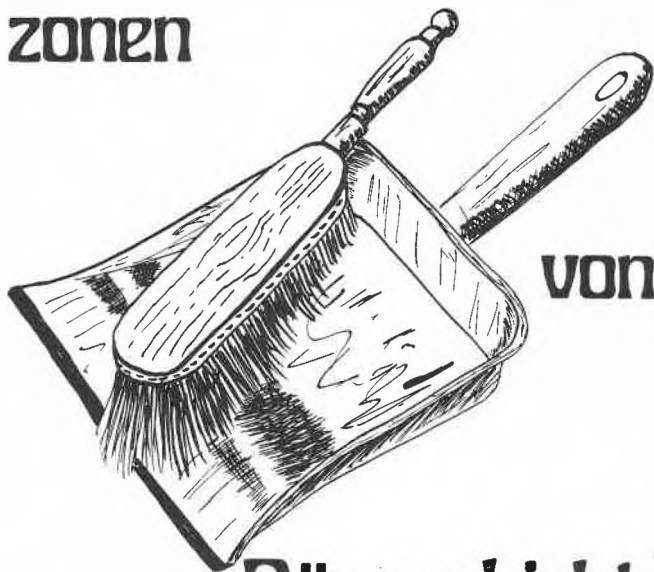
Industrie- und Anlagenbau

## GIOVANOLA FRÈRES S.A.

CH-1870 Monthey / Schweiz



# Eluieren Sie quantitative Trenn- zonen



von

## Dünnschicht- Chromatogrammen?

Dann haben wir eine gute Nachricht für Sie.  
Sie brauchen das nicht mehr zu tun nach der  
Methode: abkratzen  
auffangen, extrahieren  
filtrieren oder zentrifugieren  
dekantieren, auffüllen  
pipettieren, messen  
sondern ab jetzt können Sie

### **direkt von der Platte**

in die Küvette eluieren,  
messen,

und zwar mit sechs Trennzonen gleichzeitig und auto-  
matisch. Mit dem CAMAG ELUCHROM.

Eingesparte Arbeitsgänge sind eingesparte Fehler-  
quellen. Mitunter ist man auch froh über eingesparte  
Arbeitszeit.

Möchten Sie über das CAMAG ELUCHROM näheres  
erfahren? Schreiben Sie uns.

# CAMAG

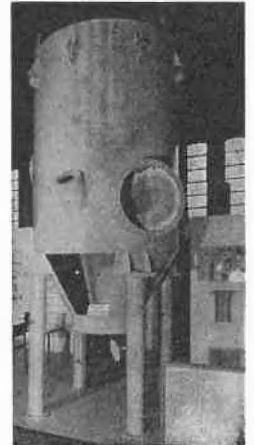
Führend in Dünnschicht-Chromatographie  
Dünnschicht-Elektrophorese  
Hochspannungs-Elektrophorese

4132 Muttenz/Schweiz  
Homburgerstrasse 24  
Tel. (061) 53 14 30

1000 Berlin 41  
Bismarckstrasse 27-29  
Tel. (0311) 791 50 91

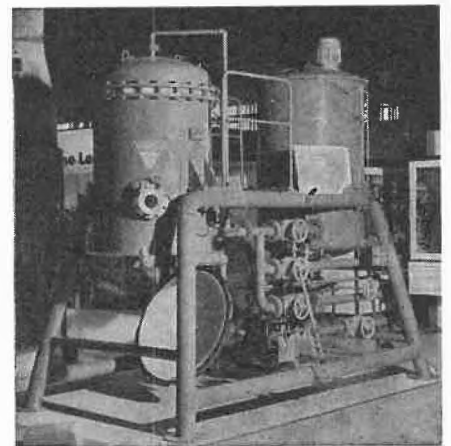
## Heißgase

filtrieren  
bis 900° C  
Dauer-  
temperatur



Schuler-Heißgasfilter  
Type EU 91  
17 m² Filterfläche

## Kreislaufwasser



Schuler-  
Anschwemm-  
filter  
10 m² Filter-  
fläche in  
Kompakt-  
bauweise,  
mit stich-  
festem  
Kuchen-  
austrag

### Filtermittel

aus Keramik,  
Kunststoff u. a.

### Filterapparate

für alle Flüssig-  
keiten und Gase

### Filteranlagen

manuell, halb- und  
vollautomatisch

### Rohrbelüfter

aus Kunststoff für  
den Sauerstoff-  
eintrag in Abwässer



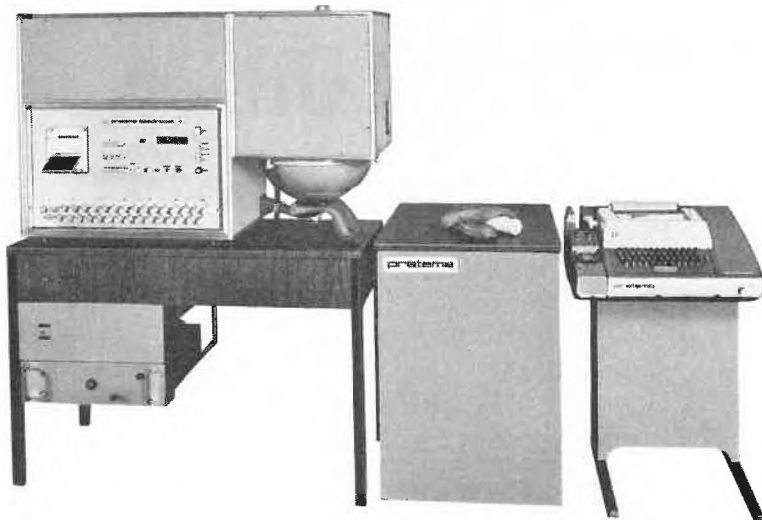
Generalvertretung  
für die Schweiz:  
René Bürki  
Johanniterstraße 11  
8805 Richterswil  
Tel. 01 76 46 11

### Wilhelm Schuler Filbertechnik GmbH

D-6719 Eisenberg BRD · Telefon 0 63 51 / 260  
FS 04 51221 d

Besuchen Sie uns auf der Achema 73,  
Halle 6, Stand K 15-16

# pretema color computer



System PCC-2001 für Farbmessung,  
Farbrezeptierung und Farbkontrolle.

12 K 16 Bit Rechner, «on-line» mit dem  
Messgerät arbeitend. Ausbaufähig.  
Mit Pretema-Color-Software, daneben  
auch frei programmierbar.

Das in Hunderten von Betrieben be-  
währte automatische Spektralphoto-  
meter PRETEMA SPECTROMAT  
dient als Basis-Farbmessgerät für  
die verschiedensten Ausbaustufen.

Wir beraten Sie gerne.

**pretema**ag  
CH-8903 BIRMENSCHDORF-ZÜRICH / SCHWEIZ

PRETEMA –  
Ihr Partner in Farbmessstechnik!

ACHEMA, Halle 6 III, Stand K 16

Einige Gründe,  
im Bedarfsfall an uns zu denken:

**Das breite  
SIHI-Pumpenprogramm  
mit 5000 Typen.**

Die kurzen Lieferfristen für SIHI-Pumpen.  
Die Zuverlässigkeit der SIHI-Pumpen.  
Die Wirtschaftlichkeit der SIHI-Pumpen.  
Die fachmännische SIHI-Beratung.  
Der schnelle und gründliche SIHI-Service.

SIHI-Pumpen sind immer richtig.

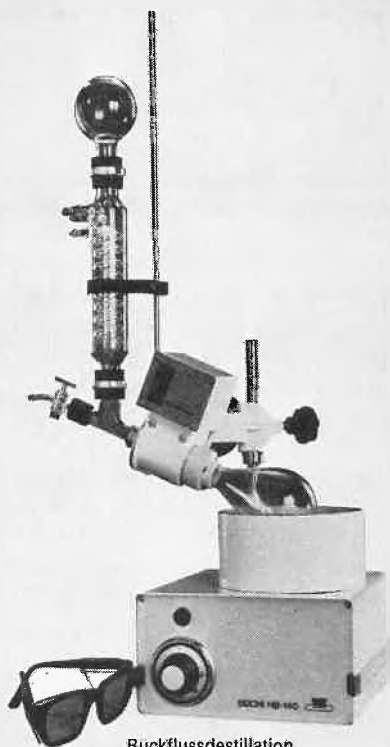
**Pumpenbau Schaffhausen AG**  
8200 Schaffhausen Goldsteinstrasse 2 Telefon 053 - 4 30 21

283 PS

**BÜCHI**

Der neue Mikro-  
Rotationsverdampfer

## ROTAVAPOR - M



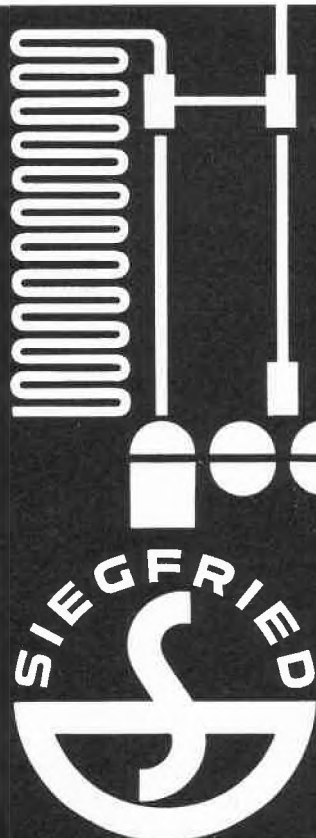
Rückflussdestillation

- Verdampferkolben 30 ... 200 ml
- Badtemperatur 30 ... 110 °C
- Kurzer Dampfweg
- Preisgünstig
- Einsatz unter Normaldruck oder Vakuum
- Normal- u. Rückflussdestillation durch Schwenken des Kühlers

Verlangen Sie ausführliche Unterlagen

42 73 dA5

**BÜCHI LABORATORIUMS-TECHNIK AG, 9230 FLAWIL ☎ 071 831392**



Grosses Sortiment an  
geprüften Chemikalien

Reagenzien

Labor-Chemikalien  
«Merck»

Unser gut ausgebauter  
Kundendienst  
wird auch Ihre  
Anforderungen erfüllen

Bitte konsultieren  
Sie uns.

## Siegfried AG

4800 Zofingen  
Telefon 062 51 51 51 Telex 684 34

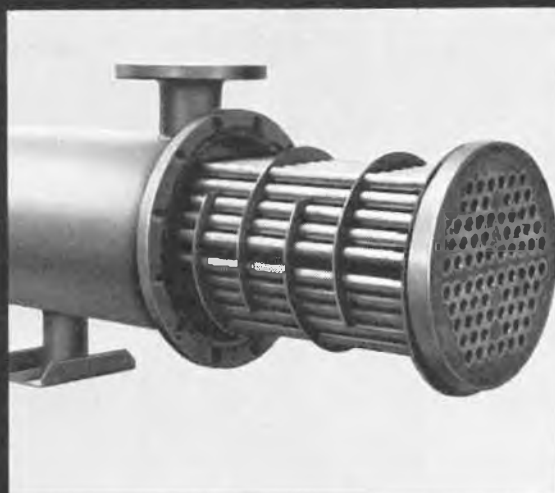
JÄGGI AG BERN  
Kupferschmiede  
und Apparatebau  
Morgenstrasse 89  
Tel. 031/55 13 55

# WIR BERECHNEN

# UND BAUEN

Apparate mit festem oder U-Rohrbündel aus  
Stahl, Cr Ni Stählen, Kupfer  
Austauscherrohre glatt, berippt, bandberippt oder  
mit eingepresstem Sternprofil je nach Medium.  
8 Grundtypen mit  $\varnothing$  133mm - 558mm  
Längen 600mm - 4000mm

Aus standardisierten und vorgefertigten  
Einzelteilen stellen wir individuelle,  
optimierte und preisgünstige Austauscher her.



# WÄRMEAUSTAUSCHER

# Stöcklin

Apparatebau  
für die  
Chemische  
und  
Lebensmittel-  
industrie



**Walter Stöcklin AG** Dornach  
Abteilung Apparatebau  
**Werk Pratteln** (Schweiz)



Paletten-Boxen  
für Flüssigkeiten und Schüttgüter

# **König der Ultra- Kryomate und Ultra- Kryostate:**

## LAUDA.



Betriebstemperaturen von  
-125 °C bis +150 °C

Kälteleistung bis 2880 Kcal/h bei 0 °C  
Standardmässig ausgerüstet mit:

Umwälzpumpe für externen Anschluss

Temperatur-Relais (eingebaut oder separat)

Anschluss für Pt-Widerstandsthermometer  
sowie für Übertemperaturschutz-Relais,  
Niveauschutz-Relais und Programmgeber-  
Relais.

**LAUDA hat auch für Sie  
das passende Gerät... oder wir passen es an!**

### BON

Ich interessiere mich für Ultra-  
Kryomate-Kryostate und bitte um

Dokumentation  
 Besuch  Telefonanruf

Name \_\_\_\_\_

Firma \_\_\_\_\_

Strasse \_\_\_\_\_

PLZ/Ort \_\_\_\_\_

Einsenden an Herrn Dietrich, Instrumenten-Gesellschaft AG,  
Postfach 460, 8040 Zürich

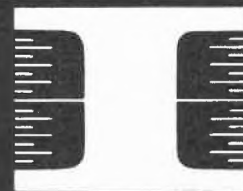
**INSTRUMENTEN –  
GESELLSCHAFT AG  
8040 ZÜRICH**

Postfach 460  
Turbinenstrasse 31a Telefon 01 / 44 03 55  
Telex 54494

1227 Carouge-Genève  
2, route des Jeunes  
téléphone 022 / 43 91 60

4000 Basel Service-Stelle  
Dornacherstrasse 45  
Telefon 061 / 35 20 92

3000 Bern Service-Stelle  
Greyerzstrasse 83  
Telefon 031 / 41 66 27



## Praxis Technik Industrie

Das chemische Apparatewesen, das bestimmenden Einfluß auf subtilste Arbeiten im Forschungs- und Betriebslaboratorium bis in die Produktionsgroßanlage ausübt, findet in der

### Veranstaltung in Frankfurt am Main,

der 17. ACHEMA, seine bedeutendste Ausstellung des Jahres in Europa. Neben der Einführung in das große Ereignis können wir unsern Lesern die Behandlung einiger Probleme vermitteln, die im engsten Interesssekreis der ACHEMA liegen.

Das nächste Heft der *Chimia* (Juli, 7/73) wird in einer Zusammenfassung auf das Symposium über Säulen-Flüssigchromatographie vom Mai 1973 in Interlaken zurückkommen.

## ACHEMA 73

17. Ausstellungstagung für chemisches Apparatewesen  
Europäisches Treffen für Chemische Technik  
Frankfurt am Main, 20. bis 27. Juni 1973



### Zur ACHEMA 73

Von F. L. Reuther \*

#### Motor des technischen Fortschritts

Im Jahre 1920, als auf Initiative von Max Buchner im Rahmen der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker die erste Ausstellungstagung für chemisches Apparatewesen, ACHEMA, veranstaltet wurde, setzte man in diesem Sinne zugleich einen neuen Anfang der weiteren Entwicklung der chemischen Industrie. Die Grundidee war, Fachkollegen aus den verschiedensten Disziplinen der Naturwissenschaft und Technik zum gemeinsamen Erfahrungsaustausch am ausgestellten Objekt des chemischen Apparates zusammenzuführen. Das hat sich bis heute als sehr fördernd für die Entwicklung der chemischen Industrie und damit als richtig erwiesen. Mit dem Begriff der Diskussion am ausgestellten Objekt wurde also schon bei Gründung der ACHEMA festgelegt, daß diese nicht auf das Wesen einer reinen Fachausstellung oder gar Verkaufsmesse beschränkt sein sollte. Die ACHEMA 73 ist nun die 17. Ausstellungstagung. Seit 1952 finden solche Tagungen im Turnus von drei Jahren statt.

Zunächst wurden die ACHEMA-Tagungen von der Fachgruppe für chemisches Apparatewesen im Verein Deutscher Chemiker, aber bereits 1927 von der im Mai 1926 gegründeten DECHEMA geplant und durchgeführt. Die Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen e. V. (DECHEMA) sammelt und verbreitet als technisch-wissenschaftlicher Verein die Erkenntnisse des chemischen Apparatewesens, insbesondere seine wissenschaftlichen und technischen Grundlagen in der technischen Chemie, der Verfahrenstechnik und der Werkstoffwissenschaften. Damit werden nicht nur bei den ACHEMA-Veranstaltungen selbst, sondern kontinuierlich in stetem Kontakt mit Industrie und Wissenschaft neuen Entwicklungen der chemischen Technik der Weg gebahnt. Sammelwerke, fortlaufende Druckschriften, Zusammenfassung der Fachliteratur, Dokumentation, Forschung, Lehre, Weiterbildung, das sind einige Stichworte zur ständigen Arbeit der DECHEMA, die in der ACHEMA ihren Höhepunkt findet.

Wohl kaum ein anderer Industriezweig ist seit Anbeginn so stark mit den Naturwissenschaften einerseits und den Ingenieurwissenschaften andererseits verbunden wie die chemische Industrie.

Während noch in der Mitte des 19. Jahrhunderts der Chemiker mit Apparaturen arbeitete, die nach seinen Angaben gewissermaßen als vergrößerte Laborgeräte von Handwerkern hergestellt wurden, begann mit den sechziger Jahren die Entwicklung der chemischen Industrie im heutigen Sinne. Die Farbstoffindustrie entstand, die ersten Erkenntnisse der Elektrochemie führten zur Herstellung des Carbid und zur Entwicklung der Acetylenchemie; die von Liebig begründete Agrikulturchemie erreichte mit der Synthese des Ammoniaks durch Haber und Bosch im Jahre 1916 einen ihrer Höhepunkte.

Die Hochdruckapparaturen der Haber-Bosch-Synthese, neue Aufgaben der Meßtechnik, schwierige Werkstofffragen und andere Probleme, bei denen der Chemiker mit dem Ingenieur zusammenarbeitete, erforderten eine Zusammenfassung von Erkenntnissen und Erfahrungen, die wir heute mit dem Begriff der chemischen Technologie umschreiben.

\* Dr. Fritz L. Reuther  
Vorsitzender des ACHEMA-Ausschusses und stellvertretender Vorsitzender der Deutschen Gesellschaft für chemisches Apparatewesen e. V., DECHEMA, Frankfurt am Main

Am Anfang lag der Schwerpunkt noch bei den Laboratoriumsgeräten, deren Normung ein wichtiges Aufgabengebiet der DECHEMA wurde. Mit dem Übergang vom Chargenbetrieb zu kontinuierlichen Verfahren bis zur Automatisierung chemischer Prozesse gewannen danach sehr schnell Betriebstechnik und Großapparatur sowie die Meß- und Regeltechnik an Bedeutung. Daneben, nicht weniger wichtig, sammelte man Erfahrungen mit neuen Werkstoffen, erkannte ihre richtige Verwendung und ihre konstruktiven Möglichkeiten besonders im Apparatebau.

Wir wissen um die großen Fortschritte, durch die etwa mit Beginn der fünfziger Jahre im wesentlichen aus der Petrochemie und der Polymerisationstechnik Massenprodukte wie Kunststoffe oder synthetische Fasern entstanden. Die Meß- und Regeltechnik zusammen mit dem Computer ermöglichte dabei die Steuerung der chemischen Großprozesse und ihre Optimierung.

Als neues Arbeitsgebiet kam 1958 die Kerntechnik hinzu, die wiederum sehr hohe Anforderungen an Wissen und Können aller Beteiligten stellte. Was hier insgesamt als Gemeinschaftsarbeit von Wissenschaft und Technik geleistet werden mußte, wurde möglich auf der Grundlage internationaler Zusammenarbeit.

### Weltweite Zusammenarbeit

Die ACHEMA 73 ist nämlich zugleich die 125. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieurwesen, einer Vereinigung, zu der sich bei der 11. ACHEMA im Jahre 1955 die europäischen Nationen zusammengefunden hatten. Weitere wissenschaftliche und technische Vereinigungen, die am Europäischen Treffen für Chemische Technik 1973 mitwirken, sind neben der Gesellschaft Deutscher Chemiker und der DECHEMA als Veranstalter mit der ACHEMA die Verfahrenstechnische Gesellschaft im Verein Deutscher Ingenieure, die Internationale Vereinigung für soziale Sicherheit und das Deutsche Atomforum.

Wenn im Jahre 1970 zur ACHEMA aus 57 Ländern 28 547 namentlich angemeldete Tagungsteilnehmer kamen, dazu 122 096 nicht namentlich angemeldete Fachleute sowie 15 050 namentlich angemeldete Studierende, und wenn nicht zuletzt 950 Berichterstatter der Fach- und Tagespresse sowie der Rundfunk- und Fernsehanstalten dieses Ereignis wahrnahmen, so kann man wohl mit Recht davon sprechen, daß es sich hier auf dem Gebiet des Chemie-Ingenieurwesens auch 1973 um das wichtigste Ereignis in Europa handeln wird.

Große Aufgaben stehen noch vor uns, sie zu lösen erfordert weiterhin die Zusammenarbeit aller Fachleute, international und interdisziplinär. Eine solche Zusammenarbeit, wie sie mit der ACHEMA-Tagung bereits praktiziert wird, gewinnt für die Zukunft besonders deshalb an Bedeutung, weil die Probleme, die auf uns zukommen, immer komplexer werden. – Es sind ja nicht nur rein fachliche Fragen. Über das Fachgespräch hinaus und mit den dadurch gegebenen internationalen Kontakten entwickelt sich europäisches Denken, wobei wirtschaftliche und politische Voraussetzungen der fachlichen Zusammenarbeit ins Gespräch kommen. Die weitere Entwicklung der EG, ein haltbares Weltwährungssystem oder die Neuordnung der Beziehungen zwischen den alten Industrieländern und den Entwicklungsländern, das sind einige der Themen, über die man sich zwischen den Fachveranstaltungen Gedanken macht.

Wissenschaft und Technik, Wirtschaft und Politik sind selbständige Sachgebiete, aber nicht ohne Einfluß untereinander. In Europa erscheint hinsichtlich der künftigen Gestaltung damit zusammenhängender Probleme zwischen liberalen und dirigistischen Kräften die Schweiz als ein Vorbild liberaler Ordnungspolitik. Die Leistungsfähigkeit ihrer Industrie überstieg schon frühzeitig die Bedürfnisse

des nationalen Marktes; Geschichte und Tradition verstärkten dabei den Willen zu einer freiheitlichen Ordnung dieserseits und jenseits der Schweizer Grenzen. Die Schweiz denkt europäisch, und ihr Beitrag zur modernen Industriegesellschaft besteht nicht zuletzt auch in der Unternehmensphilosophie großer multinationaler Gesellschaften.

«Man darf nicht darauf ausgehen, sich am Elend der anderen zu bereichern. Und je größer unsere Gesellschaft wird, um so größer wird das Gewicht ihrer wirtschaftlichen Rolle und um so mehr wird sie sich ihrer Verantwortung bewußt, der Allgemeinheit zu dienen.» Das sagte auf der Hauptversammlung im Mai 1971 der Delegierte des Nestlé-Verwaltungsrates, P. Liotard-Vogt.

### Neue Perspektiven

Es gab einmal eine Zeit, nachdem der englische Nationalökonom Robert Malthus 1798 sein *Essay on the Principle of Population* veröffentlicht hatte, in der man eine Ernährungskatastrophe befürchtete. Wissenschaft und Technik, nicht zuletzt die chemische Technik haben bisher diese Katastrophe verhindert.

Heute scheint die Menschheit nun aus der besorgniserregenden Verschmutzung der Umwelt bedroht. Die vom Club of Rome herausgegebene Studie des Massachusetts Institute of Technology (MIT), die 1972 unter dem Titel *Die Grenzen des Wachstums* erschien, ist seitdem eines der Diskussionsthemen, die in aller Welt die Gemüter bewegen.

Dr. Dennis L. Meadows und andere sagen hier den Zusammenbruch unseres begrenzten Erde-Systems noch vor Ablauf der nächsten hundert Jahre voraus, wenn wir bei dem exponentiellen Wachstum von Bevölkerung und Wirtschaft bleiben. Als Varianten des Zusammenbruchs, aus dem Systemverhalten der Erde, im Computer getestet, ergeben sich: Nahrungsmittelmangel, tödliche Umweltverschmutzung und Verzehr der natürlichen Ressourcen mit ihren letzten Reserven.

Auch wenn man z. B. bei aller berechtigten Kritik an der Studie, bei allen Zweifeln, die Parameter einer solchen Untersuchung als nicht ausreichend für eine reale Voraussage ansieht, wird man bei der Auswahl künftiger ACHEMA-Themen nicht daran vorbeigehen können.

Nicht zustimmen kann man der Forderung nach Nullwachstum. Das ist kaum praktikabel. Gerade die Chemie steht mit ihren Wachstumsraten in der Spitzengruppe aller Industriezweige. In der BRD rechnet man langfristig bis 1985 mit einer Wachstumsrate von 7,5 % gegenüber etwa 4 % im gesamtwirtschaftlichen Durchschnitt. Diese Erwartung stützt sich auch darauf, daß ein großer Teil der Erdbevölkerung am Verbrauch und der Verwendung chemischer Produkte noch kaum beteiligt ist. Ernährung, Bekleidung und gesundheitliche Versorgung sind wohl die drei wichtigsten Probleme, die hier, nicht zuletzt durch den Fortschritt der chemischen Technik – und durch ihr Wachstum – gelöst werden müssen.

Das Problem der Umweltverschmutzung ist bereits erkannt, und es wird daran mit der erforderlichen Intensität gearbeitet. – Interessant ist dazu vielleicht der Hinweis, daß bereits bei der ACHEMA 1972 ein spezieller Ausstellungsteil der Problematik der Wasser- und Abwasserreinigung gewidmet war.

Eine Themengruppe der Vorträge zur diesjährigen ACHEMA beschäftigt sich mit den Problemen von Abgas, Abwasser und Abfall. Gleichartige Themen standen auch schon 1970 und vorher zur Diskussion.

Die Forderung mit MIT-Studie auf eine verstärkte Wiedergewinnung von Werk- und Hilfsstoffen erscheint wichtig. Selbst wenn die Prognosen über den endgültigen Verbrauch bestimmter Metalle und anderer Stoffe nicht exakt zutreffen sollten, so ist anzunehmen, daß sich auch für die

ACHEMA-Tagungen hieraus Zukunftsaufgaben ergeben. Es ist an der Zeit, mehr noch als bisher alle Anstrengungen auf die Wiedergewinnung solcher Stoffe zu richten. Damit wird von selbst in vielen Fällen zugleich das Umweltschutzproblem zum Bestandteil des Raubbauproblems an unseren Rohstoffen. Das Ideal wäre der geschlossene Kreislauf, bei dem – wie in der Natur – keine Abfälle entstehen. Bei Produkten aus Stoffen, die sich nur unter Schwierigkeiten in den Kreislauf der Natur oder eines technischen Gesamtprozesses wieder einschleusen lassen, sollte man zumindest die Forderung nach längerer Haltbarkeit dieser Produkte erfüllen.

Schließlich gehören zu diesem Komplex die bekannten Fragen der Substitution von Werkstoffen, die knapp und teuer werden, durch neue Stoffe, die reichlicher zur Verfügung stehen.

Hiermit sei an einer Frage nur angedeutet, welcher Art Aufgaben sein können, die in Zukunft noch zu bewältigen

sind. Man kann daraus erkennen, daß unter Berücksichtigung technologischer Innovationen die «Grenzen des Wachstums» doch noch in weiterer Ferne liegen. Das gilt in vollem Umfang dann, wenn man den Begriff des Wachstums nicht allein materiell sieht. Der zivilisatorische Wirkungsgrad unserer Technik allgemein, darin eingeschlossen die Chemie mit der Verfahrenstechnik, läßt sich noch wesentlich verbessern, wenn man nicht nur die materiellen Ressourcen Arbeit und Kapital, sondern in verstärktem Maße auch den Wert nichtmaterieller Kräfte des Wachstums begreift. Diese Wachstumskräfte können sich z. B. auswirken in der Entwicklung neuartiger Anlagen bei gleichzeitiger problemloser Einordnung in die Umwelt. Die nicht materielle Komponente des Wachstums, das, was wir heute als «Software» bezeichnen, wird jedenfalls zunehmend an Bedeutung gewinnen. Durch die enge Verbindung von Wissenschaft und Technik, wie sie durch die ACHEMA gefördert wird, ist man hier darauf vorbereitet.



## Verfahrenstechnik und interdisziplinäre Forschung

Von P. Grassmann \*

Manche grundlegende wissenschaftliche Entdeckung nahm ihren Ausgang von einem technischen Problem. So führten die Untersuchungen Carnots über den maximalen Wirkungsgrad von Wärmekraftmaschinen schließlich zum II. Hauptsatz. Glücklicherweise wurde das so erschlossene Gebiet nicht «Wärmekraftmaschinentechnik», sondern – seiner universellen Bedeutung entsprechend – Thermodynamik genannt.

Ähnlich ist es der Verfahrenstechnik ergangen. Sie ist erwachsen aus Problemen, die sich bei der Vergrößerung und Verbesserung chemischer Verfahren ergaben, was in den Bezeichnungen «Chemical Engineering» und «Chemie-Ingenieur-Technik» nachklingt. Zum Glück hat dieses neue Gebiet in den deutschsprachigen Ländern die Eierschalen abgestreift und wurde bald als grundlegende Disziplin erkannt, deren Anwendungsgebiet weit über die chemische Industrie hinausreicht. Dies kommt im universelleren, wengleich auch nicht ganz glücklich gewählten Namen «Verfahrenstechnik» zum Ausdruck.

Könnte diese Ausweitung des Forschungs- und Anwendungsgebietes der Verfahrenstechnik nachteilig für den in der chemischen Industrie arbeitenden Verfahreningenieur sein? Könnte die breitere Auffächerung des an der Hochschule vermittelten Wissens zu einer weniger gründlichen Ausbildung im nach wie vor wichtigen Kerngebiet der Auslegung und des Betriebs chemischer Apparate und Anlagen führen? Dies ist nicht zu befürchten. Schwierigkeiten macht nämlich jeweils die Erfassung der Grundlagen. Diese sind aber in der chemischen Industrie und in den von der Verfahrenstechnik her zu erschließenden Nachbargebieten dieselben. So helfen gelegentliche Exkursionen in diese

Gebiete die Grundlagen zu vertiefen, ihre universelle Anwendbarkeit zu zeigen und immer wieder neue Anregungen zu vermitteln. Auch werden gerade begabte junge Studenten von Gebieten angezogen, die Kenntnisse vermitteln, die auf sehr verschiedenartigen Gebieten anwendbar sind. Physik, Biologie und Informatik sind Beispiele hierfür. Durchbrüche zu neuen Erkenntnissen und Verfahren werden nicht von Leuten erreicht, die, auf ein enges Fachgebiet spezialisiert, eine sichere Lebensstelle suchen, sondern von denen, die sich an universellen Gesetzen zu begeistern vermögen.

Es ist der beste Beweis für ein neues Gesetz, wenn dieses auch außerhalb des Gebietes gilt, für das es ursprünglich aufgestellt wurde, wie es auch die große Erkenntnis Newtons war, daß das Gravitationsgesetz nicht nur die Bewegung des fallenden Apfels, sondern auch des Mondes lenkt. Um Wahrheiten zu prüfen, muß man sie auf dem Seil tanzen lassen, sagte Nietzsche einmal.

Wärme- und Stoffaustausch spielen nicht nur in der gesamten Verfahrenstechnik, sondern auch in der Welt des Lebens eine fundamentale Rolle. Auf beiden Gebieten stellt sich auch immer wieder die Frage, wie diese Austauschvorgänge bei einer Maßstabvergrößerung gemeistert werden können. Aus der Erfahrung als Verfahreningenieur wissen wir, daß die Erwärmung von Räumen mit Abmessungen von einigen Zentimetern keine Schwierigkeiten bietet, d. h. sie lassen sich leicht durch Wärmezufuhr von außen auf die gewünschte Temperatur bringen. Werden die Dimensionen größer, so genügt die äußere Oberfläche nicht mehr zur Übertragung, sondern es müssen innere Übertragungsflächen, z. B. Rohrbündel, vorgesehen werden. Sie können unmittelbar – wie z. B. beim Rauchrohrkessel – vom Heizmittel gespült sein. Bei noch größeren

\* Prof. Dr. Dr. E. h. P. Grassmann, Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH-Zürich (Abt. Maschineningenieurwesen)

Einheiten drängt sich dann ein sekundärer Kreislauf, meist ein Wasserdampfkreislauf, auf.

Dieselben Prinzipien finden wir im Tierreich. Dabei wollen wir uns aber auf den in diesem Fall wichtigeren Stoffaustausch beschränken. Beim Pantoffeltierchen mit einigen Zehntelmillimeter Länge genügt die Diffusion, um einerseits den Sauerstoff, andererseits die Nährstoffe an die Orte des jeweiligen Verbrauchs heranzuführen.

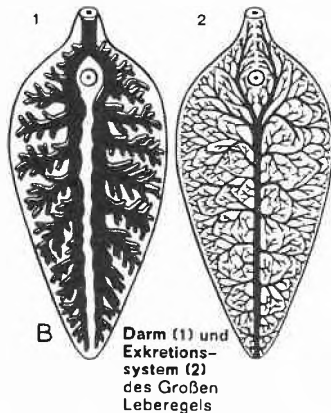


Abb. 1. Versorgungsnetz des Leberegels nach <sup>1</sup>

Der schon einige Zentimeter große Leberegel besitzt einen weitverzweigten Darmkanal, um die Nährstoffe an das Gewebe heranzubringen. Bei den meist wesentlich kleineren Insekten, deren Energiebedarf pro Volumeneinheit wegen ihrer Lebhaftigkeit aber wesentlich größer ist als derjenige des phlegmatischen Leberegels, dient ein weitverzweigtes und gelegentlich sogar zwangsbelüftetes Trachäensystem der O<sub>2</sub>-Versorgung und ein primitiver Blutkreislauf zur Versorgung des Gewebes mit Nährstoffen. Schließlich finden wir dann bei den größeren Tieren den vollausgebauten Blutkreislauf, der als sekundärer Kreislauf sowohl den Sauerstoff als auch die Nährstoffe bis auf etwa 20  $\mu\text{m}$  an die Bedarfsstellen heranbringt (vgl. z. B. <sup>2</sup>). Diese kleine Distanz läßt sich dann gut durch Diffusion überbrücken.

Bei diesem Vergleich mag auffallen, daß in der Tierwelt der Übergang vom einfacheren zum jeweils vollkommeneren, aber auch aufwendigeren System bei linearen Abmessungen stattfindet, die um ein bis zwei Zehnerpotenzen kleiner sind als die Abmessungen, bei denen man im technischen Bereich üblicherweise den entsprechenden Übergang vollzieht. Das dürfte einerseits einen rein physikalischen Grund haben: Die angeführten technischen Beispiele haben wir dem Gebiet des Wärmeaustausches entnommen. Hiefür ist die Temperaturleitfähigkeit maßgebend. Bei den biologischen Beispielen handelt es sich dagegen um Stoffaustauschvorgänge, deren Schnelligkeit durch den Diffusionskoeffizienten bestimmt ist. Die Temperaturleitfähigkeit des Wassers ist aber um mehr als zwei Zehnerpotenzen größer als die Diffusionskonstanten in Wasser gelöster größerer organischer Moleküle.

Auf der anderen Seite ist der Organismus, aufgebaut aus mikroskopisch kleinen Zellen, ohne zusätzlichen Aufwand befähigt zu miniaturisieren. So ist eine etwas kompliziertere Anordnung für ihn auch bei kleinen Dimensionen durchaus tragbar.

Wie weit hier die Miniaturisierung geht, sei am Beispiel einer Austauschfläche gezeigt, die einem rauen und schmutzigen Betrieb ausgesetzt ist: der Darm der höher entwickelten Tiere und des Menschen. Auch hier stellt sich die in der Technik immer wieder auftretende Aufgabe, auf einer vorgegebenen Grundfläche eine sehr große Austauschfläche unterzubringen.



Abb. 2. Elektronenmikroskopische Aufnahme einer Zelle aus dem Dünndarm einer Ratte. Links unten ist der Bürstensaum mit den Mikrovilli zu erkennen. Gesamte Bildbreite 5,8  $\mu\text{m}$  (nach <sup>3</sup>)

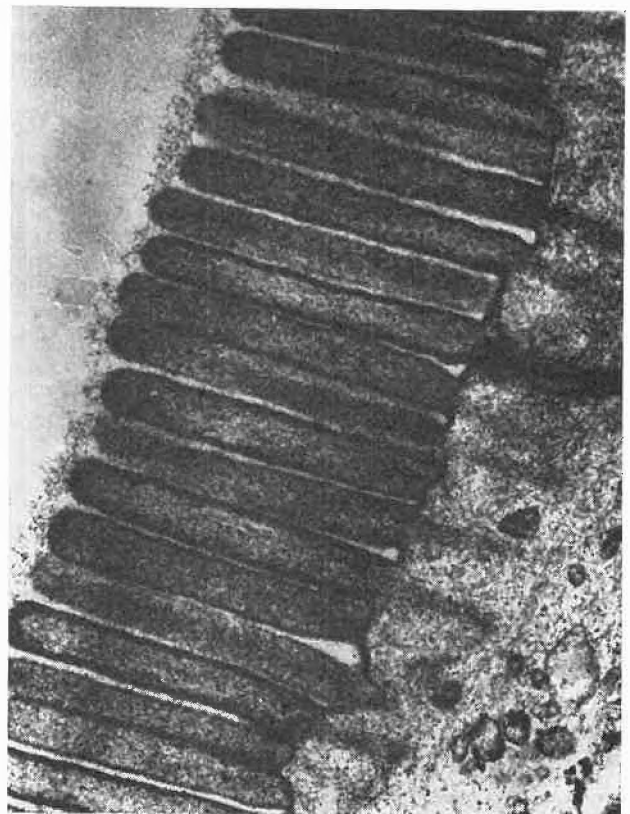


Abb. 3. Bürstensaum. Breite einer Mikrovilli 70 bis 100 nm (nach <sup>3</sup>)

- Betrachtet man den menschlichen Darm als Rohr und berechnet seine Oberfläche aus der Länge mal dem mittleren Durchmesser mal  $\pi$ , so kommt man auf  $\frac{1}{3} \text{ m}^2$ ,
- berücksichtigt man die Faltung, so ergeben sich  $1 \text{ m}^2$ .
- Durch die Zotten wird die Oberfläche 10 mal größer, also  $10 \text{ m}^2$ .
- Durch die Mikrozotten (Abb. 2 und 3)<sup>3</sup> wird die Oberfläche weiter um den Faktor 20 vergrößert, das gibt  $200 \text{ m}^2$ .

Damit dürfte auch für den Organismus die Grenze der Miniaturisierung erreicht sein, denn es müssen auf diesem Durchmesser von 70 bis 100 nm zwei Membranen und ein ableitender Querschnitt untergebracht werden.

Abb. 4 zeigt oben links Schneekristalle, wie sie vom Himmel fallen<sup>4</sup>.

Warum nehmen sie diese Kristalltracht an, jene zarten Flocken, schön als künstlerisches Motiv? Für den Verfahreningenieur wären solche Kristallformen aber unbrauchbar, denn ein solches Pulver wäre kaum rieselfähig. Allerdings, ein rieselfähiger Schnee würde die Lawinengefahr vervielfachen.

Die Sterne der Schneekristalle bilden sich beim langsamen Niedersinken eines Keimes in leicht übersättigter Luft. Die Wachstumsgeschwindigkeit wird begrenzt durch die Diffusion der Wassermoleküle zum Eiskristall. Da die Konzentrationsgradienten in der Nähe einer zufällig entstandenen Spitze besonders groß sind, wird diese schneller wachsen als die Umgebung. Es kommt also zu einer ausgesprochenen Dendritenbildung.

Bei dieser Kristallbildung hat das chemische Potential abgenommen, aber noch nicht sein Minimum erreicht. Dazu muß noch der weitaus größte Teil der Oberflächenarbeit, gegeben durch Oberfläche mal Oberflächenspannung, abgebaut, d. h. die Oberfläche verkleinert werden. Dies geschieht, selbst wenn wir die Kristalle bei  $-20^\circ\text{C}$  lagern. Der geringe Dampfdruckunterschied zwischen konkaven und konvexen Flächen führt dann dazu, daß dauernd Wassermoleküle von den Spitzen wegsублиmieren und an den einspringenden Ecken wieder auskristallisieren. Es ist der Übergang vom Neuschnee zum Firnschnee und schließlich zum Eis (Abb. 5).

Im Herbst und Winter ärgert uns oft die dichte Nebeldecke, die die Sonnenstrahlung wieder in den Weltraum zurückwirft. Als Verfahreningenieur weiß man, daß es sich hier um ein ähnliches Phänomen handelt wie bei einem Kristallisorator, der ein zu feines Produkt liefert, das nicht mehr sedimentiert. Es waren zu viele Keime vorhanden: So war die Übersättigung schon abgebaut, ehe aus jedem ein Tropfen oder Kristall hervorgehen konnte, der groß genug wurde, um zu sedimentieren.

Wie kommt es, daß in der seinerzeit in flüssigem Zustand durch Konvektion sicher gut durchgerührten Erdkruste sich immer wieder Lagerstätten hoher Reinheit, ja einzelne große Kristalle höchster Reinheit bilden konnten? Welche Trennprozesse der mechanischen und thermischen Verfahrenstechnik waren hier am Werk? Sicher Vorgänge wie Klassieren, Sedimentieren, Windsichten, Auslaugen und Eindampfen. Hat darüber hinaus das geodätische Wärmegefälle in senkrechten oder schrägen Klüften auch zu Gegenstromprozessen, wie der Rektifikation, geführt? Sind die großen Quarzkristalle, die heute manches Zimmer schmücken, durch zirkulierendes Wasser entstanden, das unter hohem Druck bei hoher Temperatur Quarz auflöste, um ihn dann in freier Konvektion, nach oben steigend und dadurch sich abkühlend, in wachsende Kristallflächen einzubauen? Glücklicherweise hat sich das  $\text{U}^{235}$  nicht irgendwo in hoher Konzentration angereichert, sonst wäre die Erde schon explodiert.

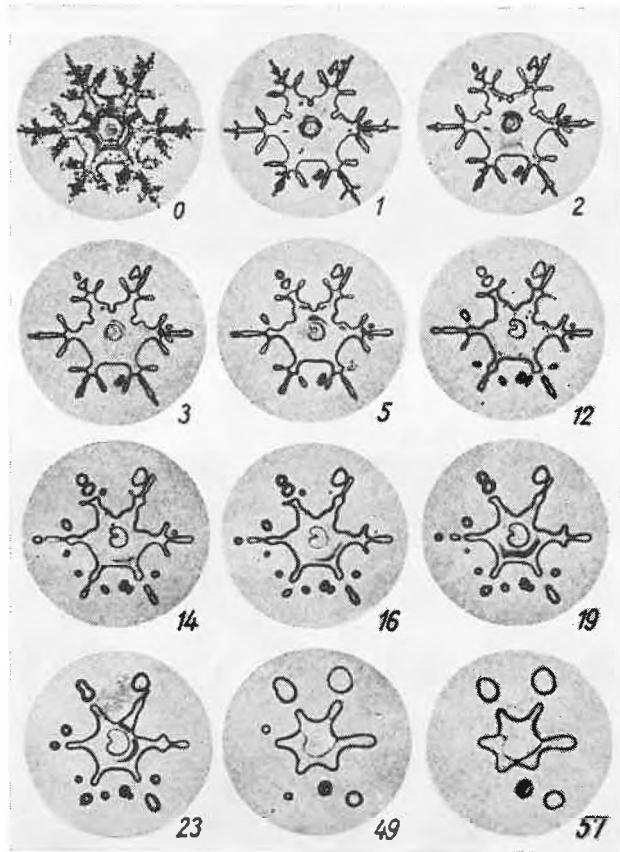


Abb. 4. Schneekristalle und ihre Veränderung im Laufe einiger Wochen bei Lagerung bei etwa  $-20^\circ\text{C}$  (nach<sup>4</sup>)

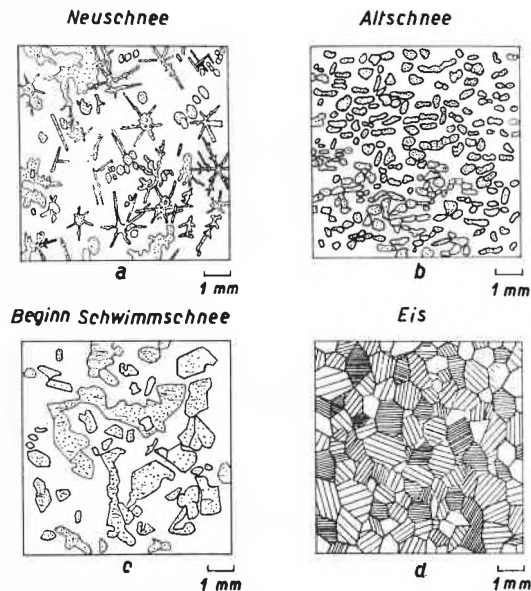


Abb. 5. Umwandlung des Neuschnees in Eis (nach<sup>4</sup>)

<sup>1</sup> dtv-Atlas zur Biologie.

<sup>2</sup> P. Grassmann, *Chemie-Ing.-Techn.* 40 (1968) 1094-100.

<sup>3</sup> Die Vorlagen zu den Abbildungen 2 und 3 sowie die Angaben über den menschlichen Darm verdanke ich Herrn Prof. Dr. G. Semenza, ETH-Zürich, bzw. Herrn Prof. Dr. E. Weibel, Universität Bern.

<sup>4</sup> P. Niggli, *Neujahrsblatt 1952 der Naturforschenden Gesellschaft Zürich.*

Abb. 6 zeigt eine etwas eigenartige Gegenüberstellung. Oben ist ein Element eines der uns bekannten Nadelwärmeaustauscher dargestellt und unten stark schematisiert eine Spermazelle. Für die Einleitung der Befruchtung

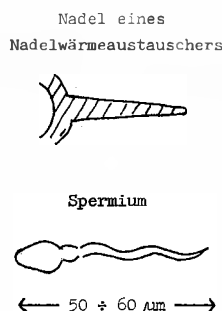


Abb. 6. Nadel eines Nadelwärmeaustauschers und Spermium

muß sie bekanntlich zur Eizelle gelangen. Dabei dient ihr Schwanz als Fortbewegungsorgan. Da beim Menschen einige hundert Millionen Spermazellen gleichzeitig starten, aber nur die schnellsten und findigsten Aussicht haben, die weibliche Eizelle zu befruchten, stehen sie also, um einen modernen Ausdruck zu gebrauchen, unter einem «extremen Leistungsdruck». Es ist deshalb zu erwarten, daß ihr Fortbewegungsorgan bestens optimiert ist. Um diese Optimierung zu verstehen, müssen wir wissen, daß die Energie für die schlängelnde Bewegung des Schwanzes, genauso wie bei der Bewegung unserer Muskeln, durch die Hydrolyse von Adenosin-Triphosphat geliefert wird. Dieses wird aber nur am hinteren Ende des Zellkörpers produziert. Von hier muß es durch Diffusion in den Schwanz gelangen. Das führt zu einem ähnlichen Optimierungsproblem wie beim Nadelwärmeaustauscher. Ist die Nadel bzw. der Schwanz nämlich zu lang und zu schlank, so reicht die Geschwindigkeit von Wärmeleitung bzw. von Diffusion nicht aus, um die erforderliche Wärme bzw. das Adenosin-Triphosphat zu den betreffenden Senken zu transportieren. Nevo und Rikmenspoel<sup>5</sup> haben für die menschlichen Spermazellen diese Optimierungsrechnung durchgeführt und fanden eine optimale Schwanzlänge von 50 bis 90 μm. Der tatsächliche Wert liegt bei 50 μm, stimmt also mit dem errechneten Wert sehr gut überein. Allerdings sei bemerkt, daß die Bedingungen beider Probleme nicht ganz identisch sind. Im Falle der wärmeaustauschenden Nadel befinden sich die Wärmesenken nur an der Oberfläche, d. h. nur dort, wo die Wärme an das um-

gebende Medium abgegeben wird. Im Falle des Spermatozoen-Schwanzes dürfte aber das Adenosin-Triphosphat über den gesamten Querschnitt hin verbraucht werden.

Gerade solche Probleme zeigen die Wichtigkeit der Zusammenarbeit auf<sup>6</sup>. Der Biologe wird im allgemeinen vor der Aufstellung und Lösung der entsprechenden Differentialgleichung und der darauf aufbauenden Optimierungsrechnung zurückschrecken. Dagegen wird der Verfahrenstechniker kaum soviel von Biologie wissen, um das Problem anzusetzen zu können.

Es wäre die Aufgabe der Philosophen gewesen, jene den verschiedenen Wissensgebieten gemeinsamen Phänomene herauszuschälen und den allgemeinen Rahmen aufzurichten, in dem jede Spezialwissenschaft ihren Platz findet. Vielleicht ist es gut, daß sie hier versagt haben. So bleibt diese schwierige, aber in hohem Maße fesselnde Aufgabe den Naturwissenschaftlern und Ingenieuren überlassen. Sie sind dazu erzogen, ihre Theorien und Modelle zu prüfen im unbestechlichen Versuch, sei es im Laboratorium oder – bei den Abnahmeversuchen – unter den kritischen Augen des Kunden. So verlieren sie nicht den Boden der realen Tatsachen unter den Füßen. Sie sind ferner gewohnt, neue Erkenntnisse in der unerbittlichen Sprache der mathematischen Gleichung darzustellen und ihr streng logisches Denken in der Unterhaltung mit dem Computer zu schärfen.

Hoffen wir, daß sich unter unseren jungen Studenten immer wieder solche finden, die sich dafür einsetzen und unter stets universalen Prinzipien die bunte Welt der Erscheinungen erfassen und einordnen. Es kommt darauf an, nicht an den Grenzen der bisherigen Lehrgebiete haltzumachen, sondern zu den Phänomenen<sup>7</sup>, zu den physikalischen Grundlagen<sup>8</sup> vorzustoßen und das Gemeinsame im bunten Bild der Erscheinungen zu erkennen.

Noch vieles bleibt zu tun. Heute manipulieren wir die Welt, ohne sie genügend zu verstehen, handeln wie einer, der an einer komplizierten Apparatur experimentiert, ohne die Betriebsanleitung zu kennen, wie einer, der Auto fährt, ohne es gelernt zu haben. Immer wieder fehlt es an universellen, die einzelnen Teilgebiete verbindenden Prinzipien. Die Verfahrenstechnik ist dazu berufen, hier manche Verbindungsbrücken zu schlagen.

<sup>5</sup> A. C. Nevo und R. Rikmenspoel, *J. Theor. Biol.* 26 (1970) Nr. 11.

<sup>6</sup> P. Grassmann, *Chemie-Ing.-Techn.* 39 (1967) 1217–26.

<sup>7</sup> P. B. Weisz, *Science* 179 (1973) 433–40.

<sup>8</sup> P. Grassmann, *Physikalische Grundlagen der Verfahrenstechnik*, Sauerländer, Aarau 1970, 2. Auflage, und P. Grassmann, *Fundamentals of Chemical Engineering*, Pergamon Press, Oxford 1971.



## Optimierung einer Rektifizierkolonne bezüglich Rücklaufverhältnis und Enthalpie des Zulaufes

Von R. Plüß \*

**Summary.** A possible way of two-dimensional optimisation of a distillation column relative to reflux ratio and feed enthalpy is shown. For ideal binary mixtures equations are given to calculate minimum reflux ratio, minimal number of theoretical plates as well as the number of theoretical plates, as a function of the two optimisation variables. For constant vapor load factor equations for the cost of column, dephlegmator, bottom vaporizer and operating expenses are deduced. The properties of the mixtures, cost factors and other data are parameters of the functions, therefore a wide range of application is possible. The numeric and graphic evaluation shows the optimum for higher feed enthalpy as the boiling point.

### Einleitung

Bei der Auslegung einer Rektifizierkolonne ist außer dem Rücklaufverhältnis auch die Enthalpie des Zulaufes eine freie Variable. Für ideale Zweikomponentengemische ist es

\* Dipl. Ing. ETH Raymond Plüß, Institut für Verfahrens- und Kältetechnik, ETH-Zürich

möglich, die Rektifizierkosten als analytische Funktionen des Rücklaufverhältnisses und der Enthalpie des Zulaufes darzustellen, wobei die Eigenschaften des Gemisches, Kostenfaktoren und andere Daten als Parameter eingehen.

Folgende, oft zulässige Annahmen wurden getroffen:

- Ideale Lösung
- Mischungswärme vernachlässigbar klein
- Verdampfungswärme der beiden Komponenten annähernd gleich
- Spezifische Wärmen der Komponenten klein gegenüber den Verdampfungswärmen
- Temperaturdifferenz zwischen Kolonnenkopf und Kolonnensumpf klein

Als stoffunabhängiges Maß für die Enthalpie des Zulaufes wird die dimensionslose Größe  $(\mu - 1)$  definiert:

$$(\mu - 1) = \frac{h_{FS} - h_F}{r} = \frac{\Delta h}{r} \quad (1)$$

Nach dieser Definition entspricht  $(\mu - 1) = 0$  der gesättigten Flüssigkeit, für  $(\mu - 1) > 0$  ist der Zulauf unterkühlte Flüssigkeit und für  $(\mu - 1) < -1$  überhitzter Dampf.

Die Auswertung der Formeln mit Computer liefern Kurven konstanter Kosten, sogenannte Muschelkurven. Aussagen über den Einfluß verschiedener Größen auf die Lage des Optimums können gemacht werden.

**Bilanzen**

Für jedes der in Abb. 1 eingezeichneten Gebiete läßt sich eine Massenbilanz, eine Stoffbilanz und für die Gebiete 3, 4 und 5 noch zusätzlich eine Energiebilanz aufstellen. Diese lauten:

$$D = F(x_F - x_S) / (x_D - x_S), \quad (2)$$

$$S = F(x_D - x_F) / (x_D - x_S), \quad (3)$$

$$V_V = D(1 + v), \quad (4)$$

$$V_A = D(1 + v) + F(\mu - 1), \quad (5)$$

$$Q_{Kond} = D \cdot v \cdot r_D, \quad (6)$$

$$Q_{Verd} = \{D(v + 1) + F(\mu - 1)\}r_S. \quad (7)$$

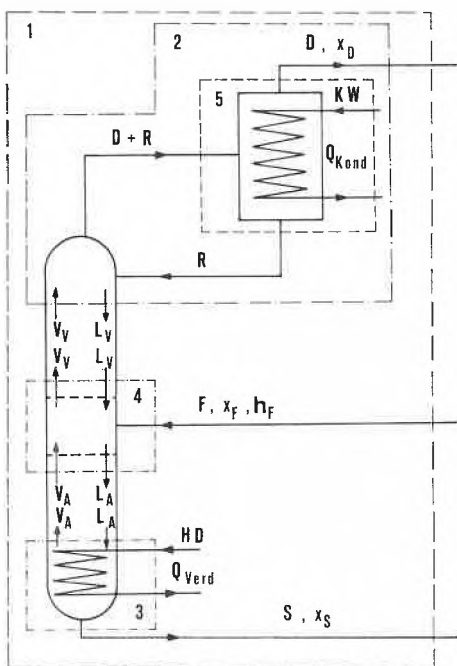


Abb. 1. Schaltung der Kolonne, Bilanzgebiete

**Minimales Rücklaufverhältnis**

Das minimale Rücklaufverhältnis ist abhängig von der Enthalpie des Zulaufes, der relativen Flüchtigkeit des Gemisches sowie den Konzentrationen des Zulaufes und der Produkte. Im McCabe-Thiele-Diagramm ist das minimale Rücklaufverhältnis gegeben durch die Verstärkungsgerade, die durch den Schnittpunkt von Gleichgewichtskurve und Schnittpunktsgerade geht. Dieser Punkt muß demnach die Gleichungen dieser drei Kurven erfüllen. Sie lauten:

$$\text{Verstärkungsgerade: } y = \frac{v}{v+1}x + \frac{x_D}{v+1} \quad (8)$$

$$\text{Schnittpunktsgerade: } y = \frac{\mu}{\mu-1}x - \frac{x_F}{\mu-1} \quad (9)$$

$$\text{Gleichgewichtskurve: } y_e = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad (10)$$

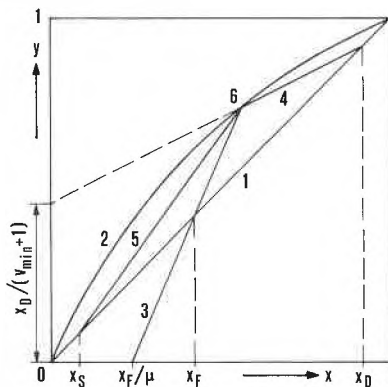


Abb. 2. McCabe-Thiele-Diagramm

- 1 Arbeitsgerade für unendlichen Rücklauf:  $x = y$
- 2 Gleichgewichtskurve
- 3 Schnittpunktsgerade
- 4 Verstärkungsgerade für minimalen Rücklauf im Verstärkerteil
- 5 Abtriebsgerade für minimalen Rücklauf im Abtriebsteil
- 6 Bedingung für minimales Rücklaufverhältnis

Durch Gleichsetzen von (8) und (9) folgt:

$$x = \frac{x_D(\mu - 1) + x_F(v + 1)}{\mu(v + 1) - v(\mu - 1)} \quad (11)$$

bzw. 
$$y = \frac{v \cdot x_F + \mu \cdot x_D}{\mu(v + 1) - v(\mu - 1)} \quad (12)$$

Diese in Gl. (10) eingesetzt ergibt:

$$\frac{v \cdot x_F + \mu \cdot x_D}{\mu(v + 1) - v(\mu - 1)} = \frac{\alpha \frac{x_D(\mu - 1) + x_F(v + 1)}{\mu(v + 1) - v(\mu - 1)}}{1 + (\alpha - 1) \frac{x_D(\mu - 1) + x_F(v + 1)}{\mu(v + 1) - v(\mu - 1)}} \quad (13)$$

Da diese Gleichung die Bedingungen für das minimale Rücklaufverhältnis erfüllt, wird  $v$  durch  $v_{min}$  ersetzt. Die Auflösung nach  $v_{min} + 1$  liefert die quadratische Gleichung:

$$v(\min + 1)^2 \{(\alpha - 1)(x_F^2 - x_F)\} + (v(\min + 1) \{x_F(\alpha - 1)(x_D - x_F) + (x_D - x_F) + (\mu - 1)(\alpha - 1)\{2 \cdot x_D \cdot x_F - x_D - x_F\}\} + (\mu - 1)^2 \{(\alpha - 1)(x_D^2 - x_D)\} + (\mu - 1) \{x_D - x_F\} (x_D(\alpha - 1) + 1)\} = 0. \quad (14)$$

Folgende Substitutionen dienen der übersichtlicheren Darstellung:

<sup>1</sup> P. Grassmann, *Einführung in die thermische Verfahrenstechnik*, Berlin 1967, S. 94, 96.

$$A = \{(\alpha - 1)(x_F^2 - x_F)\}. \quad (15)$$

$$B = \{X + (\mu - 1)Y\} \quad (16)$$

$$\text{mit } X = (x_D - x_F)(x_F(\alpha - 1) + 1), \quad (17)$$

$$Y = (\alpha - 1)\{2 \cdot x_D \cdot x_F - x_D - x_F\}. \quad (18)$$

$$C = (\mu - 1)^2 W + (\mu - 1) Z \quad (19)$$

$$\text{mit } W = \{(\alpha - 1)(x_D^2 - x_D)\}, \quad (20)$$

$$Z = (x_D - x_F)\{x_D(\alpha - 1) + 1\}. \quad (21)$$

Explizit lautet die Gleichung für minimales Rücklaufverhältnis:

$$v_{\min} = \frac{-B - \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A} - 1. \quad (22)$$

Für flüssigen Zulauf bei Siedetemperatur, also  $(\mu - 1) = 0$ , ist Gl. (22) identisch mit der Fenske-Underwood-Gleichung<sup>1</sup>.

$$v_{\min} = \left(\frac{1}{\alpha - 1}\right) \left\{ \frac{x_D}{x_F} - \alpha \frac{1 - x_D}{1 - x_F} \right\}. \quad (23)$$

Die von Gilliland<sup>2</sup> angegebenen zwei Näherungsgleichungen für minimales Rücklaufverhältnis bei Mehrkomponentengemischen werden für ein Zweikomponentensystem miteinander identisch, liefern jedoch nur für  $(\mu - 1) = 0$  den exakten Wert.

### Theoretische Bodenzahl

Die theoretische Mindestbodenzahl kann nach der Gleichung von Fenske-Underwood<sup>1</sup> bestimmt werden, da diese von der Enthalpie des Zulaufes unabhängig ist:

$$n_{\text{th min}} + 1 = \log \left( \frac{x_D}{1 - x_D} \cdot \frac{1 - x_S}{x_S} \right) / \log \alpha. \quad (24)$$

Das Gilliland-Diagramm<sup>3</sup> zur Bestimmung der theoretischen Bodenzahl läßt sich durch folgende Näherungsgleichung ersetzen:

$$\frac{n_{\text{th}} - n_{\text{th min}}}{n_{\text{th}} + 1} = a_0 + a_1 \frac{v - v_{\min}}{v + 1} + b \left( \frac{v - v_{\min}}{v + 1} \right)^\beta \quad (25)$$

$$\text{mit: } \begin{array}{ll} a_0 = 0,445, & a_1 = -0,5, \\ b = 0,54, & \beta = -0,3889. \end{array}$$

Der Gültigkeitsbereich der Gleichung liegt zwischen:

$$0,0025 \leq \frac{v - v_{\min}}{v + 1} \leq 1,0.$$

Die effektive Bodenzahl ist gegeben durch die theoretische Bodenzahl, den Sicherheitsfaktor und das Verstärkungsverhältnis, welches vom Dampfbelastungsfaktor abhängt:

$$n = n_{\text{th}} \cdot S_f \cdot 1/s. \quad (26)$$

### Bodenabstand

Zur Berechnung des optimalen Bodenabstandes von Glockenböden kann die nachstehende Formel benützt werden:

$$\Delta H = \frac{Db^2 \cdot dg^{0,4} \cdot 100}{1,52^2 \varrho_f}. \quad (27)$$

In dieser Gleichung wird der Glockendurchmesser  $dg$  in (cm) eingesetzt, sonst aber im SI gerechnet. Sie wurde aus der empirischen Formel von E. Kirschbaum<sup>4</sup> zur Berechnung der maximalen Dampfgeschwindigkeit in Funktion des Bodenabstandes hergeleitet.

### Kolonnendurchmesser

Der Kolonnendurchmesser berechnet sich nach einer leicht umgeformten Gleichung von E. Kirschbaum<sup>4</sup>:

$$d = \left\{ 4 \cdot V \cdot M / (\pi \cdot Db \cdot 3600 \cdot \sqrt{\varrho_d}) \right\}^{1/2}, \quad (28)$$

wo  $V$  (kmol/h).

Soll die Kolonne den gleichen Durchmesser im Verstärker- wie im Abtriebsteil haben, so ist für den Dampfstrom  $V$  der größere der beiden einzusetzen.

### Kondensator

Die Schaltung der Kolonne ist so gewählt, daß der Kondensator als Dephlegmator arbeitet. Es muß demnach nur die nach Gl. (6) berechnete Kondensationswärme des Rücklaufes abgeführt werden. Unter Einführung des logarithmischen Mittels der Temperaturdifferenz

$$LMTD = \frac{(T_k - T_{H_2O a}) - (T_k - T_{H_2O w})}{\ln \left\{ (T_k - T_{H_2O a}) / (T_k - T_{H_2O w}) \right\}} \quad (29)$$

lautet die Formel zur Berechnung der Austauschfläche

$$f_{\text{Kond}} = r_D \cdot v \cdot D \cdot \ln \left\{ (T_k - T_{H_2O a}) / (T_k - T_{H_2O w}) \right\} / k_{\text{Kond}} \cdot \Delta T_{H_2O} \quad (30)$$

und für den Kühlwasserstrom

$$KW = Q_{\text{Kond}} / c_p \cdot \Delta T_{H_2O} = r_D \cdot v \cdot D / (c_p \cdot \Delta T_{H_2O}). \quad (31)$$

### Verdampfer

Wird mit kondensierendem Dampf geheizt, so bleibt die Temperaturdifferenz konstant. Mit dem Wärmestrom nach Formel (7) berechnet sich die Austauschfläche der Sumpfheizung nach der Gleichung

$$f_{\text{Verd}} = r_S \{ D(1 + v) + F(\mu - 1) \} / \{ k_{\text{Verd}} (T_{H_2O} - T_s) \}. \quad (32)$$

Der Heizdampfstrom beträgt

$$HD = \{ D(1 + v) + F(\mu - 1) \} \cdot r_S / r_{H_2O}. \quad (33)$$

### Kostenfaktoren

Die Kosten der Kolonne werden hier pro Boden bzw. pro Meter Ummantelung nach Billet<sup>5</sup> berechnet. Sie wurden auf den Preisstand von 1972 umgerechnet. Es ergeben sich folgende Näherungen:

$$C_{\text{Bod}} = (340 + d^2 \cdot 270) \cdot 1,5 \quad (\text{Fr./Boden}), \quad (34)$$

$$C_{\text{Mant}} = (740 \cdot d^{1,45}) \cdot 1,5 \quad (\text{Fr./Mantel}). \quad (35)$$

Der Kostenfaktor für Wärmetauscher ist eine Funktion der Austauschfläche<sup>6</sup> und beträgt pro m<sup>2</sup>

$$C_{\text{WT}} = 1470 \cdot f^{0,6} / f \quad (\text{Fr./m}^2). \quad (36)$$

Die Angaben gelten für C-Stahl als Werkstoff. Für andere Werkstoffe können sie durch einen weiteren Faktor korrigiert werden.

Die Preise für Kühlwasser und Heizdampf variieren je nach Lage sehr stark. Ihr Einfluß auf die optimalen Betriebsbedingungen wird später untersucht.

### Kostenfunktionen

Alle Größen, die in die Kostenfunktionen eingehen, wurden auf Funktionen des Rücklaufverhältnisses und der Enthalpie des Zulaufes zurückgeführt und enthalten nur noch Stoffdaten, Zulaufmenge und Produktreinheit. Die Kosten können somit explizite angegeben werden.

$$\text{Kolonne: } K_{\text{Kol}} = n_{\text{th}} \cdot S_f (C_{\text{Bod}} + \Delta H \cdot C_{\text{Mant}}) / s \quad (\text{Fr.}) \quad (37)$$

$$\text{Kondensator: } K_{\text{Kond}} = C_{\text{Kond}} \cdot f_{\text{Kond}} \quad (\text{Fr.}) \quad (38)$$

$$\text{Verdampfer: } K_{\text{Verd}} = C_{\text{Verd}} \cdot f_{\text{Verd}} \quad (\text{Fr.}) \quad (39)$$

Kühlwasser und Heizdampf:

$$K_{KWHD} = KW \cdot C_{KW} + HD \cdot C_{HD} \text{ (Fr./h)}. \quad (40)$$

Verzinsung bei linearer Amortisation auf 5 Jahre. (Dabei wird also im ersten Jahr das volle Kapital, im zweiten 0,8, im dritten 0,6 usw. des Anfangskapitals verzinst. Das ergibt insgesamt den dreimaligen Jahreszins in fünf Jahren.)

$$K_{Verz} = 3(K_{Kol} + K_{Kond} + K_{Verd})z \text{ (Fr.)}. \quad (41)$$

$$\text{Produktmenge: } P = D \cdot M_D \text{ (kg/h)}. \quad (42)$$

Fixe Kosten:

$$K_{Fix} = (K_{Kol} + K_{Kond} + K_{Verd}) (1 + 3z) / (t_A \cdot P) \text{ (Fr./kg)}. \quad (43)$$

$$\text{Betriebskosten: } K_{Bet} = K_{KWHD} t_B / (t_A \cdot P) \text{ (Fr./kg)}. \quad (44)$$

$$\text{Totale Kosten: } K_{Tot} = K_{Fix} + K_{Bet} \text{ (Fr./kg)}. \quad (45)$$

Es ist möglich, eine geschlossene Funktion für die totalen Rektifizierkosten pro kg Produkt anzugeben. Die Gleichung wird jedoch allzu unübersichtlich.

### Verwendete Daten für numerische Berechnung

#### 1. Kolonne

Dampfbelastungsfaktor	<i>Db</i>	1,6	(kg <sup>1/2</sup> s <sup>-1</sup> m <sup>-1/2</sup> )
Verstärkungsverhältnis	<i>s</i>	0,65	(-)
Sicherheitsfaktor	<i>Sf</i>	1,5	(-)
Glockendurchmesser	<i>dg</i>	12,0	(cm)

#### 2. Wärmetauscher

Wärmedurchgangskoeffizient im Kondensator	<i>k<sub>Kond</sub></i>	500	(W/[m <sup>2</sup> K])
Wärmedurchgangskoeffizient im Verdampfer	<i>k<sub>Verd</sub></i>	750	(W/[m <sup>2</sup> K])

#### 3. Stoffdaten

Relative Flüchtigkeit	<i>a</i>	2,6	(-)
Molmasse Destillat	<i>M<sub>D</sub></i>	86,2	(kg/kmol)
Molmasse Sumpf	<i>M<sub>S</sub></i>	100,0	(kg/kmol)
Mittlere Molmasse	<i>M<sub>M</sub></i>	93,0	(kg/kmol)
Dichte der Flüssigkeit	<i>e<sub>f</sub></i>	670	(kg/m <sup>3</sup> )
Dichte des Dampfes	<i>e<sub>d</sub></i>	3,2	(kg/m <sup>3</sup> )
Kondensations-temperatur des Destillats	<i>T<sub>k</sub></i>	68,7	(°C)
Verdampfungs-temperatur des Sumpfes	<i>T<sub>s</sub></i>	98,4	(°C)
Verdampfungs-enthalpie des Destillats	<i>r<sub>D</sub></i>	28,9 · 10 <sup>3</sup>	(kJ/kmol)
Verdampfungs-enthalpie des Sumpfes	<i>r<sub>S</sub></i>	31,7 · 10 <sup>3</sup>	(kJ/kmol)
Feedstrom: 20 t/h	<i>F</i>	215,0	(kmol/h)
Molanteil Hexan im Feed	<i>x<sub>F</sub></i>	0,5	(-)
Molanteil Hexan im Destillat	<i>x<sub>D</sub></i>	0,98	(-)
Molanteil Hexan im Sumpf	<i>x<sub>S</sub></i>	0,02	(-)

#### 4. Kühlwasser

Eintrittstemperatur	<i>T<sub>H<sub>2</sub>Oα</sub></i>	18	(°C)
Austrittstemperatur	<i>T<sub>H<sub>2</sub>Oω</sub></i>	40	(°C)
Temperaturdifferenz	<i>ΔT<sub>H<sub>2</sub>O</sub></i>	22	(°C)
Spezifische Wärme	<i>c<sub>p</sub></i>	4,2	(kJ/kg)

#### 5. Dampf

Kondensations-temperatur	<i>T<sub>kH<sub>2</sub>O</sub></i>	120	(°C)
Verdampfungsenthalpie	<i>r<sub>H<sub>2</sub>O</sub></i>	2,2 · 10 <sup>3</sup>	(kJ/kg)

#### 6. Amortisation

Amortisationszeit			
5 Jahre	<i>t<sub>A</sub></i>	43 200	(h)
Betriebszeit in 5 Jahren 87 %	<i>t<sub>B</sub></i>	37 500	(h)
Zinsfuß für Kapitalverzinsung	<i>z</i>	0,06	

### Kolonne mit angepaßtem Durchmesser

Wird der Zulauf nicht flüssig bei Siedetemperatur in die Kolonne eingegeben, so sind die Dampfströme in Verstärker- und Abtriebsteil der Kolonne verschieden. Es empfiehlt sich dann oft, für Abtriebs- und Verstärkersteil verschiedene Durchmesser zu wählen. Zur Berechnung müssen die Konzentration des Zulaufeintrittsbodens und die Bodenzahl von Abtriebs- und Verstärkersteil bekannt sein.

Die optimale Konzentration für den Zulaufeintritt ergibt sich aus Formel (11). Die minimale theoretische Bodenzahl für den Verstärkersteil berechnet sich analog zu Gl. (24)

$$n_{th \min V} = \log \frac{x_D}{1-x_D} \cdot \frac{1-x_{FQ}}{x_{FQ}} / \log \alpha - 1. \quad (46)$$

Die theoretische Bodenzahl des Verstärkersteils berechnet sich gemäß Gl. (25), die theoretische Bodenzahl des Abtriebsteils nach Formel:

$$n_{th A} = n_{th} - n_{th V}. \quad (47)$$

Zur Bestimmung der Durchmesser werden in Gl. (28) die entsprechenden Dampfströme eingesetzt. Damit folgt für die Kolonnenkosten

$$K_{Kol} = (n_{th V} \cdot C_{Bod V} + n_{th A} \cdot C_{Bod A}) Sf / s + (n_{th V} \cdot C_{Mant V} + n_{th A} \cdot C_{Mant A}) \cdot \Delta H \cdot Sf / s. \quad (48)$$

Alle weiteren Formeln können direkt übernommen werden.

### Ergebnisse

In den folgenden Diagrammen sind drei der berechneten Fälle aufgeführt (S. 334/335).

### Beurteilung der Resultate

Weitere Rechnungen mit dem Computer, auf die hier im einzelnen nicht eingegangen sei, führten zu folgenden Ergebnissen:

**Betriebskosten:** Hohe Betriebskosten verschieben das Optimum sehr nahe an das minimale Rücklaufverhältnis. Sind die Kühlwasserkosten im Verhältnis zu den Heizdampfkosten gering, so liegt das Optimum bei hoher Zulaufenthalpie, und umgekehrt.

Da im allgemeinen die Heizkosten pro Wärmemenge größer sind als die Kühlkosten, liegt das Optimum bei Zulaufenthalpien oberhalb des Siedepunktes, insbesondere, da die fixen Kosten für Zulauf am Siedepunkt immer am kleinsten sind.

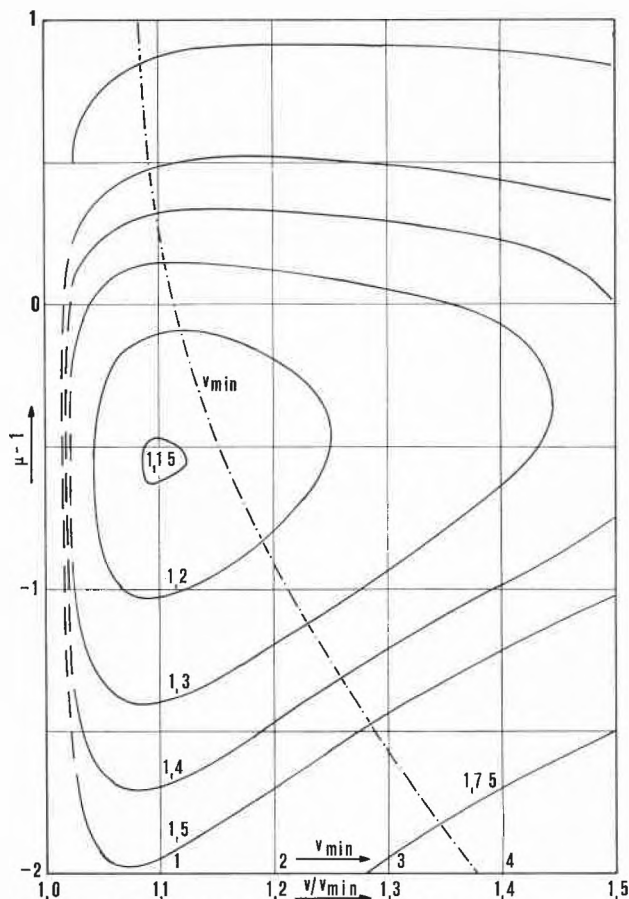
**Relative Flüchtigkeit:** Sind Betriebskosten und Kolonnen- und Wärmetauscherkosten von gleicher Größenordnung, so hat die relative Flüchtigkeit wenig Einfluß auf die Lage des Optimums bezüglich Rücklaufverhältnis. Sind die Betriebskosten jedoch relativ klein, so verschiebt sich das Optimum bei kleinen relativen Flüchtigkeiten gegen größere Rücklaufverhältnisse und kleinere Zulaufenthalpien.

<sup>2</sup> E. R. Gilliland, Multicomponent Rectification Minimum Reflux Ratio, *Ind. Engng. Chem.* 32 (1940) Nr. 8, S. 1101-5.

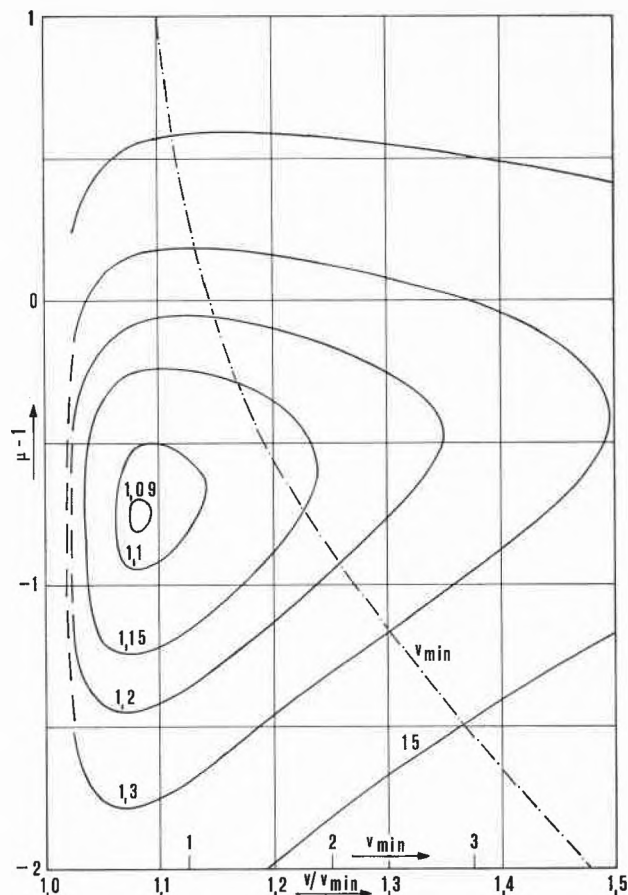
<sup>3</sup> E. R. Gilliland, Multicomponent Rectification Estimation of the Number of Theoretical Plates as a Function of the Reflux Ratio, *Ind. Engng. Chem.* 32 (1940) Nr. 9, S. 1220-3.

<sup>4</sup> E. Kirschbaum, *Destillier- und Rektifizierertechnik*, 4. Auflage, Berlin 1969, S. 339.

<sup>5</sup> R. Billel, *Optimierung in der Rektifizierertechnik*, Bibliographisches Institut AG, Mannheim 1967.

Abb. 3. Kostenkurven in Funktion von  $v/v_{\min}$  und  $(\mu - 1)$ 

Gemisch: Hexan-Heptan:  $\alpha = 2,6$ ;  $x_F = 0,5$ ;  $x_D = 0,98$ ;  $x_S = 0,02$   
 Kolonne: Einheitlicher Durchmesser  
 Werkstoff: Inconel  
 Preise: Kühlwasser = 0,34 Fr./t; Heizdampf = 18,4 Fr./t  
 Darstellung: Totale Rektifizierkosten in Rp./kg Destillat

Abb. 4. Kostenkurven in Funktion von  $v v_{\min}$  und  $(\mu - 1)$ 

Gemisch: Hexan-Heptan:  $\alpha = 2,6$ ;  $x_F = 0,5$ ;  $x_D = 0,98$ ;  $x_S = 0,02$   
 Kolonne: Angepaßter Durchmesser  
 Werkstoff: Inconel  
 Preise: Kühlwasser = 0,34 Fr./t; Heizdampf = 18,4 Fr./t  
 Darstellung: Totale Rektifizierkosten in Rp./kg Destillat

**Einheitlicher Durchmesser – angepaßter Durchmesser:**  
 Die fixen Kosten sind deutlich kleiner bei Kolonnen mit angepaßten Durchmessern, speziell bei stark überhitztem oder unterkühltem Zulauf. Deshalb findet man das Optimum bei kleineren Rücklaufverhältnissen und größeren Zulaufenthalpien.

**Werkstoff:** Teure Werkstoffe verschieben das Optimum in Richtung größerer Rücklaufverhältnisse und Zulauf am Siedepunkt.

**Allgemeines:** Man stellt fest, daß das optimale Rücklaufverhältnis sehr nahe beim minimalen ist. Da jedoch die Rektifizierkosten in der Nähe des minimalen Rücklaufverhältnisses außerordentlich stark ansteigen, wählt man in der Industrie zur Auslegung der Kolonnen ein größeres Rücklaufverhältnis als das optimale, um auf der sicheren Seite zu sein.

**Nichtideale Lösung:** Bei nichtidealen Lösungen gelten die Gleichungen zur Bestimmung des minimalen Rücklaufverhältnisses bzw. der theoretischen Mindestbodenzahl nicht mehr. Ist es aber möglich, eine explizite Näherungsformel für die Gleichgewichtskurve zu erhalten, so kann man wiederum durch Einsetzen der Gleichungen für Arbeitsgerade und Schnittpunktgerade eine Formel für das minimale Rücklaufverhältnis herleiten. Die theoretische Mindestbodenzahl kann durch ein Algorithmus bestimmt werden. Alle anderen Gleichungen behalten ihre Gültigkeit und können übernommen werden.

#### Symbolverzeichnis

C	Kostenfaktor	–
$c_p$	Spezifische Wärme	(kJ/[kg])
D	Destillatstrom	(kmol/h)
d	Kolonnendurchmesser	(m)
Db	Dampfbelastungsfaktor $\equiv w_D / e_D$	( $\text{kg}^{1/2} \text{s}^{-1} \text{m}^{-1/2}$ )
dg	Glockendurchmesser	(cm)
F	Feedstrom	(kmol/h)
t	Fläche	( $\text{m}^2$ )
$\Delta$	Bodenabstand	(m)
HD	Heizdampfstrom	(kg/h)
h	Enthalpie	(kJ/kg)
K	Kosten	(Fr)
k	Wärmedurchgangskoeffizient	(W/[ $\text{m}^2 \text{K}$ ])
KW	Kühlwasserstrom	(kg/h)
L	Flüssigkeitsstrom in Kolonne	(kmol/h)
M	Molmasse	(kg/kmol)
n	Bodenzahl	–
P	Produktstrom	(kg/h)
p	Druck	(Torr)
Q	Wärmestrom	(kJ/h)
R	Rücklauf	(kmol/h)
r	Verdampfungswärme	(kJ/kmol bzw. kg)
S	Sumpfstrom	(kmol/h)
s	Verstärkungsverhältnis	–
Sf	Sicherheitsfaktor	–
T	Temperatur	(K, C)
$t_A$	Amortisationszeit	(h)
$t_B$	Betriebszeit	(h)
Tk	Kondensationstemperatur	(°C)
Ts	Siedetemperatur	(°C)

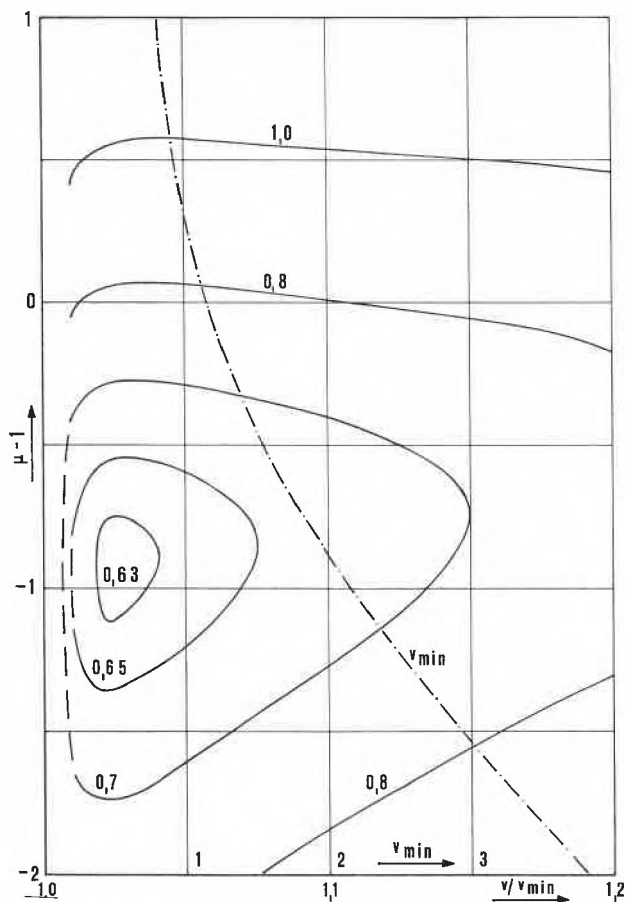


Abb. 5. Kostenkurven in Funktion von  $v/v_{min}$  und  $(\mu - 1)$   
 Gemisch: Hexan-Heptan:  $\alpha = 2,6$ ;  $x_F = 0,5$ ;  $x_D = 0,98$ ;  $x_S = 0,02$   
 Kolonne: Angepaßter Durchmesser  
 Werkstoff: C-Stahl  
 Preise: Kühlwasser = 0,34 Fr./t; Heißdampf = 18,4 Fr./t  
 Darstellung: Totale Rektifizierkosten in Rp./kg Destillat

V	Dampfstrom in Kolonne	(kmol/h)
v	Rücklaufverhältnis $\equiv R/D$	-
$w_D$	Dampfgeschwindigkeit	(m/s)
x	Molanteil leichter flüssiger Komponenten in Flüssigkeit	-
y	Molanteil leichter flüssiger Komponenten in Dampf	-
z	Zinsfuß	-
$\alpha$	relative Flüchtigkeit	-
$\Delta$	Differenz	-
$(\mu - 1)$	bezogene Feedenthalpiedifferenz	-
$\rho_d$	Dichte des Dampfes	(kg/m <sup>3</sup> )
$\rho_f$	Dichte der Flüssigkeit	(kg/m <sup>3</sup> )

**Indizes**

A	Abtriebsteil
Bet	Betrieb
D	Destillat
e	Gleichgewicht
F	Feed
Fix	Fixe
FS	Feed bei Siedetemperatur flüssig
H <sub>2</sub> O	Wasser
Inv	Investition
Kol	Kolonnen
Kond	Kondensator
min	minimal
opt	optimal
Q	Querschnitt
S	Sumpf
th	theoretisch
Tot	totale
V	Verstärkerteil
Verd	Verdampfer
Verz	Verzinsung
$\alpha$	Eintritt
$\omega$	Austritt

Den Herren Professoren Dr. P. Grassmann und A. Buck sowie Herrn dipl. Masch.-Ing. Y. Kämpfen vom Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH-Zürich spreche ich meinen besten Dank aus für die wertvollen Anregungen und das Interesse, das sie meiner Arbeit entgegenbrachten.

<sup>4</sup> J. Schulze, *Vorkalkulation und Projektierung in der chemischen Industrie*, Dissertation Technische Universität Berlin, 1958.



## Auger-Elektronen-Spektrometrie für Dünnschichtanalysen

Von R. E. Weber \*

Die schichtweise Analyse von Dünnen Schichten mittels Spektrometrie der Auger-Elektronen (benannt nach dem Physiker Pierre Auger, geboren 1899 in Paris) wird entsprechend dem heutigen Stand beschrieben. Die grundlegenden physikalischen Phänomene sowie qualitative und quantitative Aspekte dieses Analysenverfahrens werden skizziert. Eine Variation des Verfahrens erlaubt es, auch Proben, die keine elektrische Leitfähigkeit aufweisen, zu untersuchen. Die Technik zur Herstellung von Tiefenprofilen Dünner Schichten wird erläutert und ein neues Gerät zur automatischen Aufzeichnung von Tiefenanalysen vorgestellt. Einige Anwendungen dieser Methode sind im letzten Abschnitt skizziert.

### 1. Einführung

Die Auger-Elektronen-Spektrometrie (AES) ist eine zerstörungsfreie, chemische Analysenmethode, die sich durch eine besonders kleine Tiefenauflösung auszeichnet und deshalb zur Untersuchung von Festkörperoberflächen prädestiniert ist. Aus diesem Grunde ist sie in wenigen Jahren ein wertvolles Analysenverfahren in den Gebieten Oberflächenphysik und -chemie, der Metallurgie, der Dünnen

Schichten und der Technologie moderner Elektronik geworden. Da sie nicht nur Metalle, sondern auch Halbleiter und Isolatoren zu analysieren vermag, spielt die AES eine sehr wichtige Rolle in der Forschung, in der Entwicklung von Produkten und in der Produktion.

Die AES wurde als Oberflächen-Analysenmethode, wie sie heute angewendet wird, durch Harris<sup>1</sup> im Jahre 1967 erstmals vorgeführt. Weber und Peria<sup>2</sup> verwendeten wenig später ein LEED-Gittersystem (halbkugelförmige Gitter-Leuchtschirm-Anordnung für die Elektronenbeugung von langsamen Elektronen = Low Energy Electron Diffraction) für die Energiebestimmung der Auger-Elektronen. Eine der

\* Roland E. Weber, Physical Electronics Industries, Inc. 7317 South Washington Avenue, Edina (Minnesota)

wichtigsten Entwicklungen aber, welche die AES auf den heutigen Stand brachte, war die Anwendung des zylindersymmetrischen Analysators durch Palmberg, Bohn und Tracy<sup>3</sup>. Die Verwendung dieses Elektronenspektrometers erhöhte die Vielseitigkeit der Anwendung wegen höherer Empfindlichkeit und rascherem Aufzeichnen der Spektren.

## 2. Physikalische Grundlagen und Wirkungsweise des Gerätes

Die Auger-Elektronen-Spektrometrie beruht auf der Energiebestimmung (Geschwindigkeitsmessung) von Elektronen, welche von den Atomen der zu analysierenden Substanz ausgehen. Dem Verfahren liegt die Erkenntnis<sup>5</sup> zugrunde, daß diese Elektronen die gewünschte Information in Form von verschiedenen Energien mit sich tragen, die für die Atome der zu analysierenden Substanz charakteristisch sind. Diese Elektronenemission wird angeregt durch Beschuß des Materials mit einem Primärelektronenstrahl, üblicherweise mit einer Energie bis 5 keV. Der Durchmesser des Primärstrahles liegt meist im Bereich 1 mm bis 0,025 mm. MacDonald<sup>4</sup> hat AES unter Verwendung eines Scanning-Elektronenmikroskops mit einem Strahldurchmesser von weniger als 0,005 mm durchgeführt.

Die AES identifiziert die Elemente an der Oberfläche eines festen Körpers. Die Nachweisgrenze liegt heute bei einer atomaren Konzentration von 0,1%. Die relative Empfindlichkeit für die verschiedenen Elemente variiert um weniger als den Faktor 10 im Bereich Lithium (Ordnungszahl 3) bis Thorium (Ordnungszahl 90). Die ausgeprägte Empfindlichkeit der AES für die obersten atomaren Schichten ist auf die kleine Austrittstiefe der Auger-Elektronen zurückzuführen. Der begrenzende Faktor ist nicht etwa die Eindringtiefe des verwendeten Primärelektronenstrahls, sondern die Tiefe, aus welcher der überwiegende Teil der erzeugten Auger-Elektronen ohne Energieverlust zur Oberfläche gelangt und den Festkörper verlassen kann. Denn die Auger-Elektronen kann man nur aufgrund ihrer charakteristischen Energie erkennen. Wenn sie jedoch einen Teil dieser Energie verloren haben, ist dieses Erkennen und damit die Verwertung zu einer Analyse nicht mehr möglich. Die Austrittstiefe der Auger-Elektronen hängt von ihrer Energie ab und beträgt etwa zwei bis vier Atomlagen.

Das in Abb. 1 abgebildete Energiediagramm eines Atoms erläutert den Prozeß der Auslösung von Auger-Elektronen. Beim Beschuß des Materials mit einem Elektronenstrahl genügender Energie besteht die Möglichkeit, ein Atom in einer inneren Elektronen-Schale zu ionisieren, d. h. ein Elektron z. B. aus einer K-Schale zu entfernen.

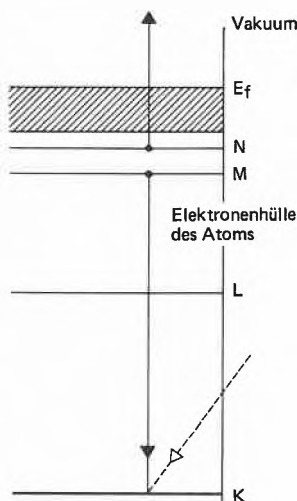


Abb. 1  
Auslösungsprozeß  
von Auger-Elektronen

Das Atom beginnt die Rückkehr ins Gleichgewicht mit dem Fall eines Elektrons von einer äußeren Schale, z. B. der M-Schale in die K-Schale, um diese wieder zu füllen. Das Atom kann nun die so gewonnene Energie auf zwei Arten abgeben: Erstens durch Emission eines Röntgenquants (Photons) mit genau definierter Energie. Dieser Prozeß liegt der seit vielen Jahren angewendeten Methode der Röntgenmikroanalyse zugrunde. Zweitens durch strahlungslose<sup>5</sup> Übertragung der Energie an ein anderes Elektron, z. B. eines, das sich in der N-Schale aufhält und dadurch genügend Energie erhält, um den festen Verband des Atoms und des Festkörpers zu verlassen. Dieses Elektron hat dann eine Energie, die durch die Energiestufen der K-, M- und N-Schale des emittierenden Atoms bestimmt ist, und diese Energie kann mit dem Elektronenspektrometer bestimmt werden. Da diese Energie jeweils einen eindeutigen Rückschluß auf die Ordnungszahl des Atoms erlaubt, welches das Auger-Elektron emittiert hat, gewinnen wir eine Methode, um die in der zu analysierenden Substanz vorkommenden Elemente zu identifizieren. Der in Abb. 1 skizzierte Prozeß wird *KMN*-Übergang genannt, das emittierte Elektron *KMN*-Auger-Elektron.

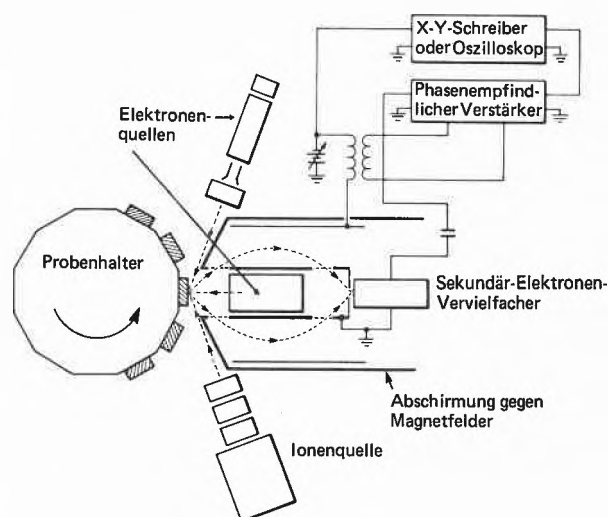


Abb. 2. Schematische Darstellung der Analysenanordnung

Abb. 2 zeigt schematisch die Anordnung des Elektronenspektrometers, der Elektronenquellen, der Ionenquelle und der wichtigsten elektronischen Einrichtungen eines AES-Systems. In den meisten Anwendungsfällen wird der koaxial im zylindrischen Analysator eingebaute Elektronenstrahlerzeuger für die Anregung der Atome der Probe benutzt. Der zylindersymmetrische Analysator ist schematisch im Schnitt dargestellt. Er besteht im wesentlichen aus zwei koaxialen Zylindern aus Metall, die sich auf verschiedenem Potential befinden.

Ein Teil der Sekundärelektronen, welche die Probe verlassen, tritt durch Schlitze im inneren, geerdeten Zylinder in das elektrostatische Feld zwischen den beiden Zylindern ein, und diese Elektronen werden dort entsprechend ihrer Energie abgelenkt. Bei einem bestimmten Potential des äußeren Zylinders können Elektronen jeweils einer bestimmten Energie durch die Austrittsblende den Sekundärelektronenvervielfacher erreichen. Dieser ist der Vorverstärker für das Signal der Auger-Elektronen. Die Elektronik besorgt neben der gleichförmigen Änderung der Energie der vom Spektrometer durchgelassenen Elektronen eine Modulation des Spektrometers mit einer kleinen Wechselspannung und die phasenempfindliche Auswertung des Signals.

Die mit einem solchen System registrierten Spektren sind in Abb. 3 dargestellt. Die mit  $N(E)$  bezeichnete Kurve ist die über der Energieskala aufgetragene Häufigkeitsverteilung der von Silber emittierten Elektronen bei einer Beschleunigungsspannung der Primärelektronen von 1000 V. Diese Kurve zeigt bei 1000 eV die elastisch reflektierten Elektronen und bei sehr kleiner Energie die durch Vielfach-Streuprozeß im Silber entstandenen langsamen Sekundärelektronen. Die mit größerer Empfindlichkeit aufgezeichnete Kurve  $N(E) \times 10$  gibt ungefähr bei 350 eV die Auger-Elektronen wenigstens andeutungsweise wieder. Dies ist ein sehr kleines Signal auf einem großen variierenden Untergrund. Deshalb ist es üblich, die durch Differenzieren der Energieverteilung gewonnene Kurve  $\frac{dN(E)}{dE}$  aufzuzeichnen. Die Ableitung wird auf direktem Wege durch elektronisches Differenzieren erzeugt, indem das Spektrometer mit einer kleinen Wechselspannung moduliert und das Signal mit Hilfe eines phasenempfindlichen Verstärkers gewonnen wird. Der Vorteil ist deutlich erkennbar. Die Auger-Linien stechen jetzt markant und definiert aus dem ziemlich gleichmäßigen Untergrund heraus. Die Abb. 3 aufgezeichnete  $\frac{dN(E)}{dE}$ -Kurve ist ein so erhaltenes Auger-Spektrum.

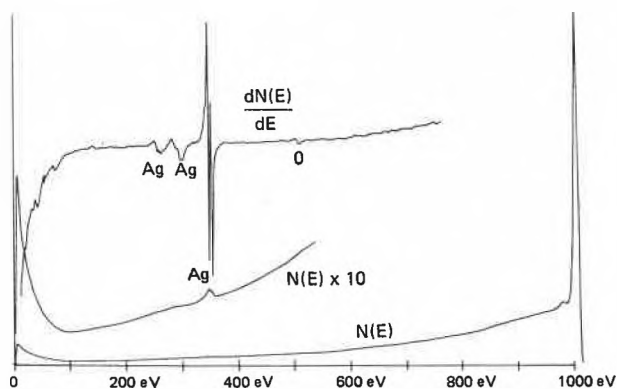


Abb. 3. Energie der Sekundärelektronen

Die Energie der Auger-Elektronen ist nach Übereinkunft durch die nach unten weisenden Spitzen im Spektrum festgelegt.

### 3. Analysenablauf

Eine Analysenmethode soll möglichst zwei Bedingungen erfüllen, nämlich einerseits die vorhandenen Elemente nachweisen und andererseits Angaben über die Menge der vorhandenen Materialien liefern. Die folgenden Abschnitte widmen sich der Anwendung der AES für qualitative und quantitative Bestimmungen.

#### 3.1 Qualitative Analyse

Abb. 4 zeigt die Auger-Spektren von Chrom, Mangan und Eisen<sup>6</sup>. Die Ordnungszahlen dieser Elemente im Periodischen System der Elemente sind 24, 25 und 26. Die Spektren sind sehr ähnlich und zeigen die Verschiebung der Linien der Auger-Elektronen (in diesem Fall der LMM-Auger-Elektronen) von einem Element zu dem nächsten im Periodischen System. Diese Verschiebung der Energie entsprechender Auger-Elektronen beträgt hier 60 bis 70 eV. Dieses Beispiel zeigt, wie leicht und sicher die Identifizierung von Nachbar-elementen aufgrund der LMM-Auger-Spektren erfolgen kann.

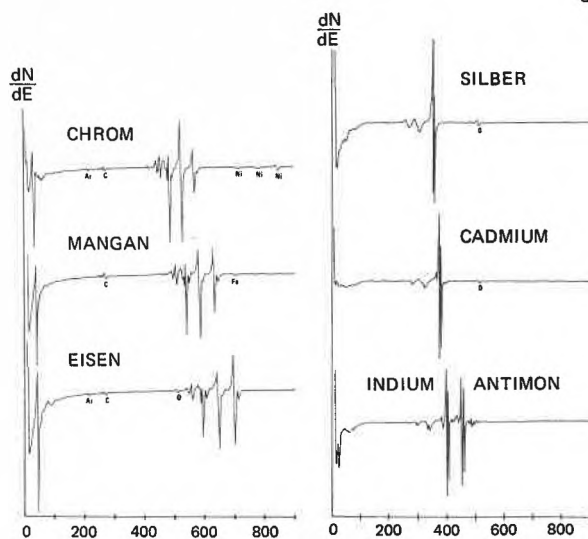


Abb. 4. Energie der Elektronen

Abb. 5. Energie der Elektronen

Abb. 5 zeigt Auger-Spektren für Silber (Ordnungszahl im Periodischen System 47), Cadmium (48), Indium (49) und Antimon (51)<sup>6</sup>. Diese Spektren unterscheiden sich deutlich von denen des Chroms, Mangans und Eisens, sie sind aber wieder einander sehr ähnlich. Der Unterschied der Energie der Auger-Elektronen von Nachbar-elementen im Periodischen System beträgt jetzt etwa 25 eV. Da die experimentelle Bestimmung der Energie der Auger-Elektronen etwa mit einer Genauigkeit von  $\pm 1$  eV erfolgt, bereitet auch die Identifizierung dieser Nachbar-elemente im Periodischen System keine Schwierigkeit.

Die Energie der hauptsächlich auftretenden Auger-Elektronen ist in Abb. 6 dargestellt. Aufgrund der typischen Gestalt der Auger-Elektronen-Spektren, wie durch Vergleich der Abbildungen 4 und 5 erhellt, gelingt die Entscheidung, ob nachgewiesene Auger-Elektronen von einem KLL-Übergang eines leichten Atoms, von einem LMM-Übergang eines mittelschweren Atoms oder vom MNN-Übergang eines schweren Atoms stammen, meist auf den ersten Blick. Mit dem in Abb. 6 abgebildeten Diagramm und den im *Handbuch der Auger-Elektronen-Spektrometrie*<sup>6</sup> gesammelten Spektren reiner Elemente wird die Identifizierung der an der Oberfläche vorhandenen Elemente durchgeführt.

#### 3.2 Quantitative Analysen

Die Auswertung eines Auger-Elektronen-Spektrens bezüglich der Menge der vorkommenden Elemente ist ähnlich der Auswertung bei der Röntgenmikroanalyse. Quantitative Information ist als Amplitude der Auger-Linien in den Spektren enthalten. Durch Eichung mit passenden Standardproben kann man die Zuverlässigkeit der quantitativen Bestimmungen so steigern, daß die Abweichungen nur noch einige Prozent betragen. Vom theoretischen Standpunkt aus gesehen, gehen alle Faktoren, die bei der Röntgenmikroanalyse berücksichtigt werden müssen (Energie der Primärelektronen, Strahlstrom, Ionisierungsquerschnitte und Übergangswahrscheinlichkeiten), auch bei der AES in die quantitative Information ein. Zusätzlich spielt die mittlere Austrittstiefe der Auger-Elektronen bezüglich Energieverlusten eine sehr wichtige Rolle. Von diesen Faktoren sind die Energie der Primärelektronen und ihr Strahlstrom einfach zu wählen und während der Messung konstant zu halten. Ionisierungsquerschnitte und ihr Einfluß auf die Größe der Auger-Signale wurden einerseits berechnet, und andererseits stehen die Ergebnisse von Messungen zur Verfügung<sup>8</sup>. Jedoch die mittleren Austrittstiefen der

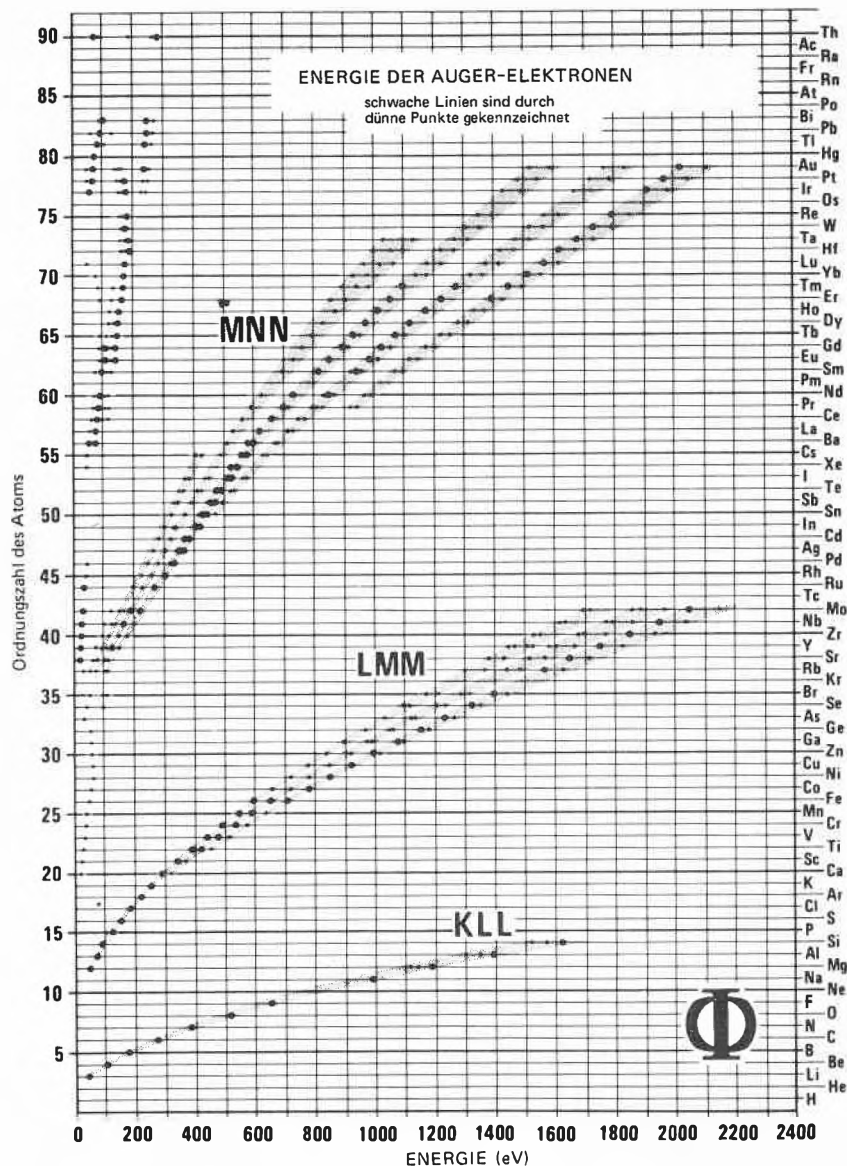


Abb. 6

Auger-Elektronen, die man heute nur für wenige Materialien und einige Energien der Elektronen kennt, müssen noch in Abhängigkeit von mehreren Faktoren bestimmt werden.

Die Anwendbarkeit der AES für quantitative Bestimmungen wurde sehr früh experimentell geprüft. Weber und Peria<sup>2</sup> zeigten, daß die Amplitude der Auger-Peaks (in der differenzierten Energieverteilungskurve) mit der Dicke einer aufgetragenen Aufampfschicht im Bereich einiger zehntel Atomlagen zunimmt. Bald darauf berichteten Weber und Johnson<sup>3</sup>, daß die Amplitude der Auger-Linien eine lineare Funktion der Menge ist, für eine Bedeckung von weniger als einer Atomlage, und daß die Nachweisgrenze auf 0,02 Atomlagen gesenkt werden konnte. Bei heutigen Anlagen, die den hohen Signalrauschpegel des zylindrischen Analysators ausnutzen, kann man annehmen, daß die Empfindlichkeitsgrenze etwa  $10^{-3}$  Atomlagen beträgt.

Auch die ersten Bestimmungen der (energieverlustfreien) mittleren Austrittstiefe der Auger-Elektronen wurden zu Beginn der Anwendung für Oberflächenanalysen durchgeführt. Palmberg und Rhodin<sup>10</sup> machten Messungen an Gold und Silber und fanden eine mittlere Austrittstiefe von zwei bis vier Atomlagen. Die Austrittstiefe ist selbstver-

ständig eine Funktion sowohl des Materials wie auch der Energie der vorliegenden Auger-Elektronen. Neuere Datums gaben Targ und Wehner<sup>11</sup> die Austrittstiefe der Auger-Elektronen des Wolframs an, die unter einer durch Kathodenzerstäubung aufgetragenen Molybdänschicht ausgelöst wurden. Die abhängig von der Energie der Auger-Elektronen gefundenen Werte liegen zwischen drei und acht Atomlagen. Es muß noch viel Arbeit geleistet werden, um genauere Werte für die Energie und Materialabhängigkeit zur Verfügung zu haben. Immerhin hat man durch die vorliegenden Ergebnisse ein gewisses Gefühl für die Größe bekommen und weiß, daß die mittlere Austrittstiefe der Auger-Elektronen wenige Atomlagen beträgt. Dies ist beim quantitativen Auswerten der Spektren zu berücksichtigen.

Die Abhängigkeit der Amplitude der Auger-Peaks<sup>8</sup> von der Energie der Primärelektronen kann mit den Ergebnissen theoretischer Berechnungen<sup>7</sup> des Ionisierungsquerschnittes verglichen werden. Abb. 7 zeigt die Amplitude einer Auger-Linie von Schwefel in Abhängigkeit von der Energie des anregenden Elektronenstrahls. Eine Anschwelle liegt bei der Ionisierungsenergie für den entsprechenden Auger-Prozeß. Die Messungen ergeben ein Maximum im Bereich der fünffachen Energie des entsprechenden

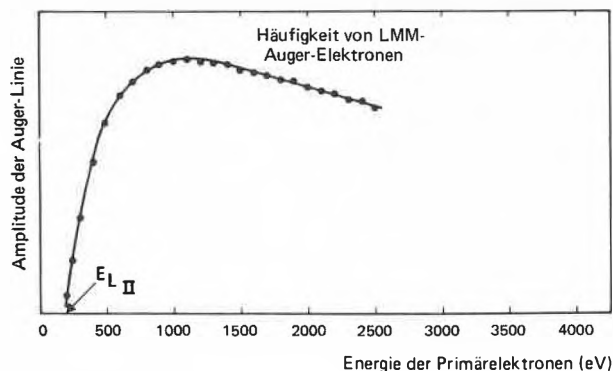


Abb. 7. Schwefel

Auger-Elektronen und bei höherer Energie einen Abfall in der für Ionisationsquerschnitte typischen Weise. Theoretische Berechnungen ließen das Maximum schon beim zwei- bis dreifachen Wert der Energie des Auger-Elektrons erwarten. Doch bei jenen Berechnungen wurde nicht berücksichtigt, daß bei höherer Energie der Primärelektronen eine größere Zahl hochenergetischer Elektronen, die in tieferen Schichten reflektiert wurden, an der Oberfläche ebenfalls Auger-Elektronen auslösen können. Da ähnliche Ergebnisse bei verschiedenen anderen Elementen gefunden wurden, sollte als grobe Regel gelten, Primärelektronen der fünffachen Energie der resultierenden Auger-Elektronen zu wählen, um die maximale Empfindlichkeit der betreffenden Auger-Linie auszuschöpfen.

In jüngster Zeit angestellte vergleichende Messungen hatten zum Ziel, die Übereinstimmung quantitativer Bestimmungen mit anderen Methoden zu überprüfen<sup>12</sup>. Die interessantesten Arbeiten benutzen zum Vergleich eine Bestimmung mit radioaktiven Elementen, Schichtdickenmessung mit Schwingquarzen<sup>14</sup> und Ellipsometrie<sup>15</sup>. Diese Messungen zeigen übereinstimmend, daß die Genauigkeit der quantitativen Bestimmungen mit AES im wesentlichen von den Anstrengungen in der Herstellung von Eichpräparaten oder von der theoretischen Berechnung abhängt. Sogar ohne Eichpräparate können quantitative Auswertungen mit großer Zuverlässigkeit mit Hilfe des *Handbuches der Auger-Elektronen-Spektrometrie*<sup>6</sup> durchgeführt werden.

#### 4. Analysetechnik

Bevor Anwendungen der AES auf die Untersuchung von dünnen Schichten beschrieben werden, ist es nützlich, einige grundlegende technische Details zu erörtern, denen vielfach nicht die richtige Bedeutung zugemessen wird, deren Ausschöpfung aber der gegenwärtig vielfältigen Anwendung dieses Analysengeräts zugrunde liegt. Dazu gehören z. B. die erforderlichen Vakuumbedingungen, die Technik der Analyse von Isolatoren und die Analysetechnik mit gleichzeitigem schichtweisem Abtragen der oberflächennahen Atomlagen durch Kathodenzerstäubung.

##### 4.1 Das erforderliche Vakuum

Der Einfluß des Vakuums auf den Erfolg einer Durchführung von Analysen mit AES wird oft nicht richtig bewertet. Als Regel gilt, daß das für AES verwendete Vakuumssystem ein Ultra-Hochvakuumssystem sein soll, mit der Möglichkeit,  $10^{-10}$  Torr erreichen zu können, auch wenn es nicht immer nötig ist, bei diesem Vakuum zu arbeiten.

Der Hauptgrund für das erforderliche sehr gute Vakuum liegt in der Tatsache, daß die AES eine oberflächenempfindliche Analysenmethode ist mit einer Empfindlichkeit von etwa  $10^{-3}$  atomaren Lagen in den obersten drei oder

vier Atomlagen. Deshalb darf die Umgebung der zu untersuchenden Oberfläche keine Adsorption von Restgas, größer als etwa  $10^{-3}$  Atomlagen, während der Untersuchung zulassen. Bekanntlich trifft bei einem Vakuum von  $10^{-6}$  Torr pro Sekunde die einer Monolage äquivalente Anzahl Moleküle auf eine Oberfläche. Bei  $10^{-10}$  Torr ist dies erst nach einer Zeit von etlichen Stunden der Fall. Wenn die Haftwahrscheinlichkeit dieser auftretenden Moleküle klein ist, wie dies z. B. auf der Oberfläche eines Halbleiters oder vieler Oxide der Fall ist, kann die Auger-Analyse in einem Vakuum von etwa  $10^{-8}$  Torr durchgeführt werden. Ist die Probe jedoch ein sauberes Metall mit sehr großer Haftwahrscheinlichkeit, wird ein Vakuum von  $10^{-10}$  Torr oder besser benötigt.

##### 4.2 Die Untersuchung von Proben, die keine elektrische Leitfähigkeit besitzen

Da die Energie der Auger-Elektronen durch eine Aufladung der Probe verändert wird, für die Auslösung der Auger-Elektronen aber ein Elektronenstrahl, also ein Strom von Ladungsträgern, die Probe trifft, glaubte man zuerst, dieses Analysenverfahren würde für die Untersuchung von isolierenden Proben nicht geeignet sein. Eine größere Zahl von Analysen, die in letzter Zeit durchgeführt wurden, hat aber gezeigt, daß mit AES die Oberfläche vieler fester Isolatoren erfolgreich analysiert werden kann. Bestimmend dafür ist nämlich nicht ihre Leitfähigkeit, sondern ihre Ergiebigkeit für die Emission von Sekundärelektronen. Dies ist das Verhältnis der Anzahl der aus der Probe austretenden Elektronen zu der Anzahl der primär die Probe treffenden Elektronen. Wenn diese Ergiebigkeit größer als 1 ist, stellt sich auf dem durch den Primärstrahl getroffenen Oberflächenbereich ein Gleichgewichtspotential ein, welches vom Erdpotential nur wenig abweicht, und somit ist die Energieanalyse der Auger-Elektronen nicht gestört. Wenn die Ergiebigkeit jedoch kleiner als 1 ist, tritt am Ort des auftretenden Elektronenstrahls eine lokale Aufladung auf, die eine Analyse ausschließt. Da die Sekundärelektronenausbeute auf verschiedene Weise erhöht werden kann, läßt sich ein Material, welches zuerst solche Ladungsprobleme zeigt, meist doch noch mit Erfolg untersuchen. Ein Weg ist beispielsweise die Wahl einer geringeren Energie der Primärelektronen, ein anderer das Neigen der Probe, so daß der Primärstrahl unter einem kleineren Winkel auf die Oberfläche trifft. Tatsächlich lassen sich auf diese Weise die Oberflächen vielfältiger isolierender Proben mit AES untersuchen.

Abb. 8 zeigt das Auger-Elektronen-Spektrum einer Aluminiumoxidprobe, welches ohne Schwierigkeiten aufgezeichnet werden konnte, weil dieses Material eine außerordentlich hohe Ausbeute an Sekundärelektronen zeigt.

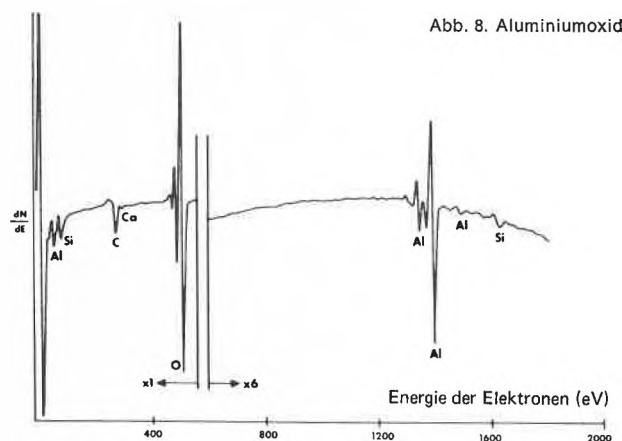


Abb. 8. Aluminiumoxid

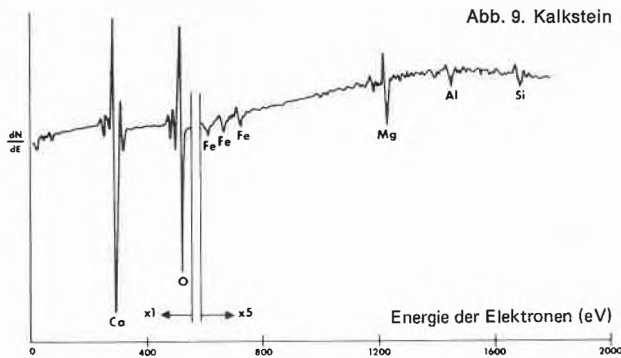


Abb. 9. Kalkstein

Bei dem in Abb. 9 wiedergegebenen Auger-Elektronen-Spektrum eines Kalksteins war die Verringerung des Winkels zwischen Primärelektronenstrahl und Präparatoberfläche die Voraussetzung für die energiegetreue Aufzeichnung des Spektrums. Abb. 10 schließlich zeigt das Auger-Elektronen-Spektrum einer Glasoberfläche, dessen Aufzeichnung ebenfalls durch ein Neigen der Probenfläche ermöglicht worden war.

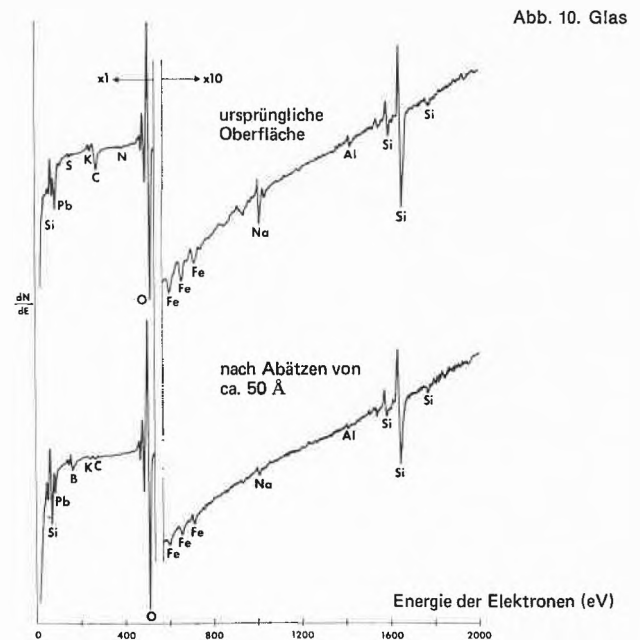


Abb. 10. Glas

#### 4.3 Ionenätzen und das Erstellen von Tiefenprofilen

Ionen genügender Energie, welche auf die Probe treffen, entfernen bekanntlich Atome von der Oberfläche der Probe. Dieser Vorgang ist unter dem Namen Kathodenzerstäubung seit rund hundert Jahren bekannt, und dabei wird die Oberfläche etwa Atomlage für Atomlage abgetragen. Durch ein solches «Ionenätzen» kann man tiefere Schichten, die jenseits der Austrittstiefe der Auger-Elektronen liegen, einer

Untersuchung mit AES zugänglich machen. Unter Verwendung von Edelgas-Ionen wird diese Technik angewendet, um Proben in größerer Tiefe zu analysieren. Dies erfordert anfänglich ein Bewegen der Probe vom Auger-Elektronen-Spektrometer zur Ionenquelle und wieder zurück. Seit kurzem wird jedoch Ionenätzen und AES gleichzeitig durchgeführt, so daß das Bewegen der Probe entfällt<sup>16</sup>.

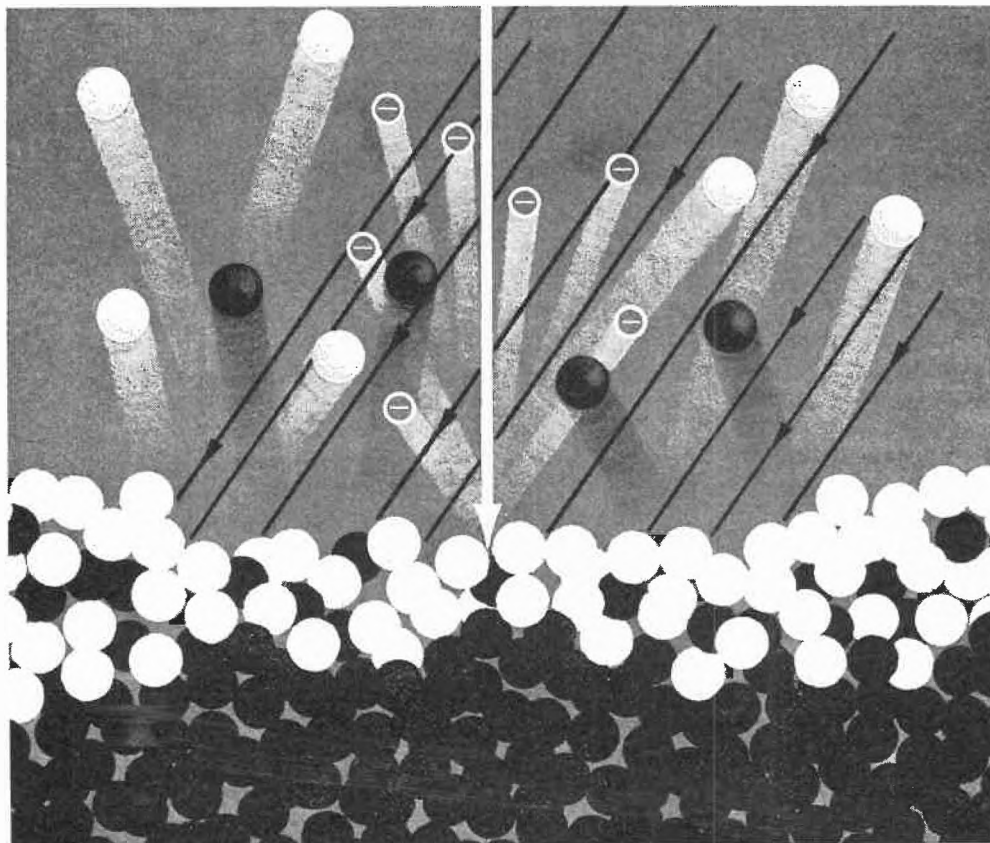


Abb. 11. Darstellung einer angeätzten Festkörperoberfläche mit gleichzeitiger Auslösung von Auger-Elektronen

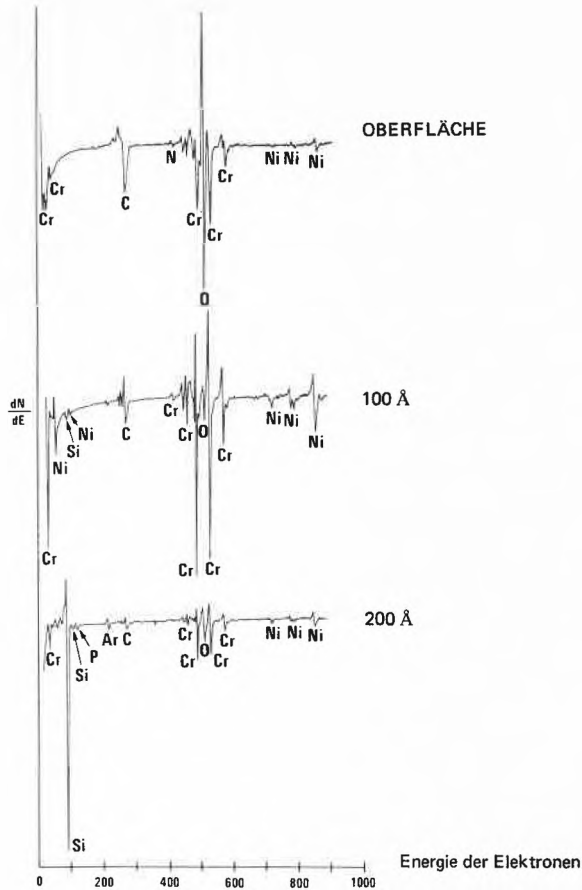


Abb. 12. Auger-Elektronen-Spektrometrie einer 150 Å dicken Chrom-Nickel-Schicht auf Silicium

Abb. 11 stellt das anschaulich dar. Die Probe wird mit einem Bündel Argon- oder Xenon-Ionen beschossen, um die Oberflächenschichten abzutragen, während gleichzeitig der Elektronenstrahl zur Anregung der Emission von Auger-Elektronen auf die Probe fokussiert wird. Hierbei ist sehr wichtig, daß die Ätzrate in dem analysierten Bereich homogen ist. Man erreicht dies durch einen im Vergleich zum Elektronenstrahl sehr breiten Ionenstrahl, so daß der analysierte Bereich klein auf einem großen und flachen Kraterboden liegt. Auf diese Weise erzielt man optimale Tiefenauflösung. Bei den heutigen Anlagen hat der Ionenstrahl einen Durchmesser von wenigen Millimetern, während der Elektronenstrahl bis auf 0,025 mm fokussiert werden kann.

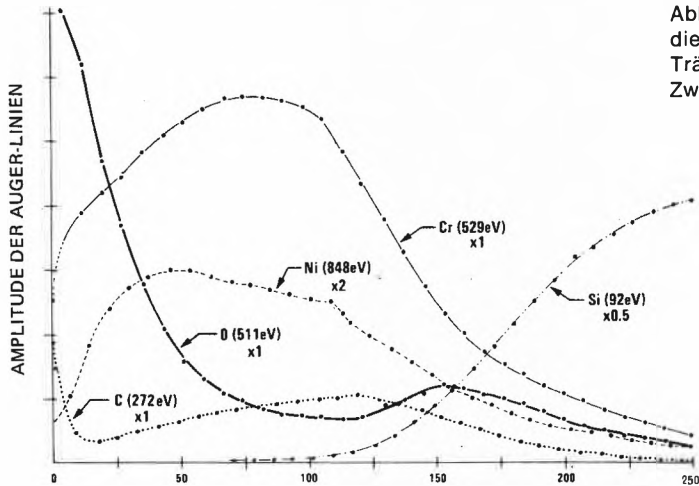


Abb. 13. Chrom-Nickel-Aufdampfschicht

Abb. 2 zeigt schematisch die Anordnung des Analysensystems mit der Ionenquelle auf der einen Seite und der Primärelektronen-Strahlquelle für die Untersuchung von Isolatoren auf der anderen. Die Ätzrate ist bis herauf zu etwa 1 Å pro Sekunde wählbar.

Diese neue Technik hat den Bereich der Anwendung der Auger-Elektronen-Spektrometrie bedeutend erweitert, denn es ist jetzt erstmals möglich, Tiefenprofile an einer ausgewählten Stelle vom Durchmesser des Primärelektronenstrahls durchzuführen. Und da die Spektren der Auger-Elektronen während der Ionenätzung fortlaufend mit dem Kompensationsschreiber auf einen Papierstreifen aufgezeichnet werden können, ist der erforderliche Arbeitsaufwand klein. Mit der gewählten Ätzrate einerseits und der eingestellten Geschwindigkeit, mit welcher das Elektronenspektrometer den Energiebereich der Auger-Elektronen durchfährt, andererseits legt man die zwischen entsprechenden Stellen in aufeinanderfolgenden Spektren abgetragene Schichtdicke fest.

4.4 Automatisches Aufzeichnen von Tiefenprofilen

Um den für das Auswerten dieser Spektren benötigten Zeitaufwand zu verringern, steht seit kurzem eine Zusatzeinheit zur Verfügung, die nicht nur bis zu sechs Auger-Linien aus dem Spektrum für die Aufzeichnung auswählen kann. In einer anderen Einstellung ist sie imstande, die Amplitude der entsprechenden Auger-Linien zu messen und unabhängig vom Untergrund an einen Punktdrucker zu geben.

5. Anwendungen der Auger-Elektronen-Spektrometrie

In viele und verschiedenartige wissenschaftliche Untersuchungen wurde die AES miteinbezogen<sup>17</sup>. Eine große Zahl dieser Arbeiten steht im Zusammenhang mit LEED<sup>27-29</sup>. In der Metallurgie diente die AES für die Untersuchung von Korngrenzenausscheidungen und für Oberflächen-Diffusionsmessungen<sup>35</sup>. Überzüge<sup>36</sup> und aufgestäubte Schichten wurden ebenfalls analysiert.

Im folgenden sind einige wenige Beispiele für die Anwendung der AES bei der Analyse von Dünnen Schichten ausgewählt, um dem Leser eine Vorstellung über die Art und Weise der Durchführung einer Analyse mittels Auger-Elektronen-Spektrometrie zu geben.

Abb. 12 zeigt Auger-Elektronen-Spektren einer 150 Å dicken Chrom-Nickel-Schicht auf Silicium. Das erste Spektrum entspricht der Oberfläche der Aufdampfschicht, das zweite einer Schicht weiter im Innern, und das dritte entspricht der Oberfläche, nachdem 200 Å des Materials durch Zerstäubung weggeätzt wurden. Die Auswertung der nach kleineren Abtragungsschritten geschriebenen Spektren ist in Abb. 13 wiedergegeben. Dieses Schichtprofil zeigt deutlich die 150 Å dicke Chrom-Nickel-Schicht, das Silicium des Trägers und die Oxydation der Oberfläche wie auch der Zwischenschicht.

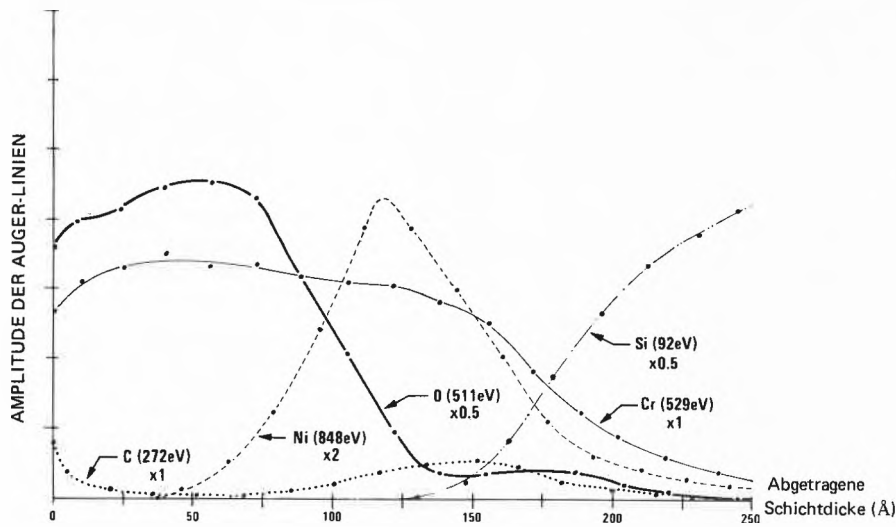


Abb. 14. Chrom-Nickel-Schicht

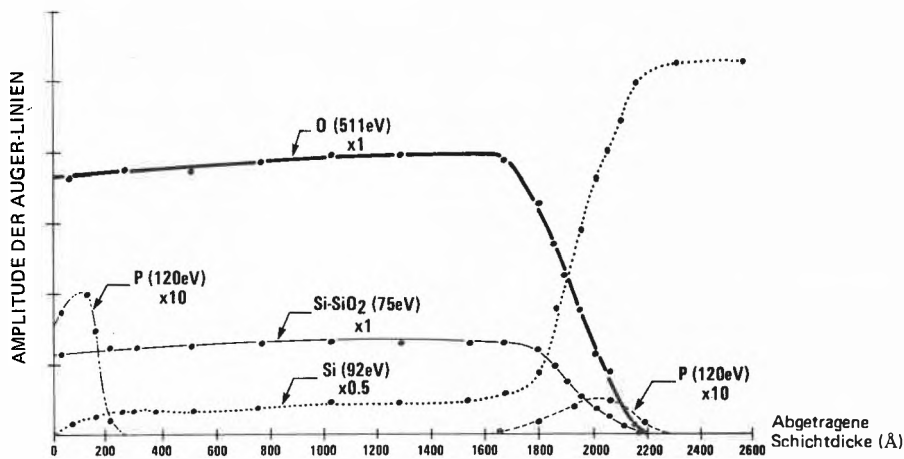


Abb. 15. Tiefenprofil einer 2000 Å dicken Oxidschicht eines Silicium-trägers

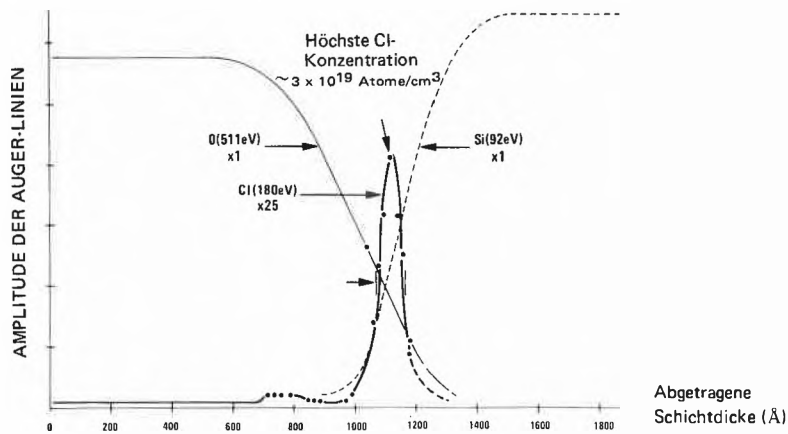


Abb. 16. Tiefenprofilmessung einer Siliciumoberfläche

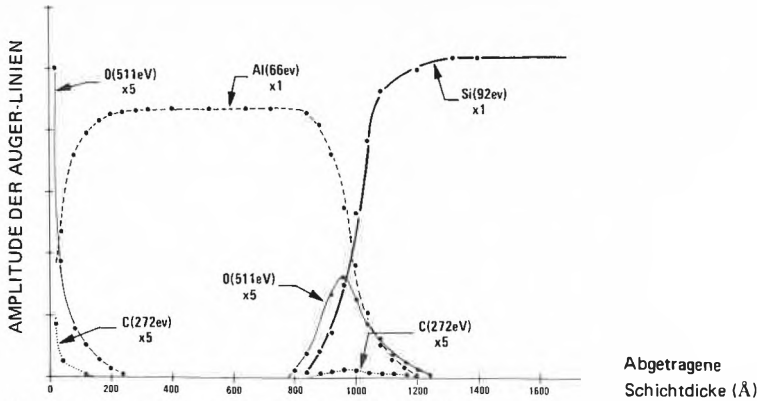


Abb. 17. Tiefenprofil einer Aluminiumschicht auf Silicium

Der Vergleich mit dem Profil nach einer Wärmebehandlung (Abb. 14) zeigt klar, daß diese Schicht während der kurzen Zeit von nur 30 Sekunden tiefgreifende Veränderungen erfahren hat. Es war der Zweck dieser Untersuchung, den Einfluß dieser Wärmebehandlung auf die Zusammensetzung der Schicht in verschiedenen Tiefen zu ermitteln: Nach Aussage der Abb. 14 bestehen die obersten 75 Å der Schicht praktisch nur aus Chrom und Sauerstoff, während Nickel in das Grenzgebiet von Aufdampfschicht und Träger diffundiert ist.

Das Tiefenprofil der chemischen Zusammensetzung einer 2000 Å dicken Oxidschicht einer Silicium-Scheibe ist in Abb. 15 abgebildet. Phosphor, welcher vor der Oxydation auf das Silicium aufgebracht wurde, war nach der Oxydation nicht nur an der Grenze zwischen Silicium und dem Oxid, sondern auch an der Oberfläche des Oxids angereichert.

Eine solche Untersuchung beansprucht mit einer gegenwärtigen AES-Anlage eine Analysenzeit von etwa einer Stunde.

Ein weiteres Beispiel stammt wieder aus der elektronischen Industrie. Das untersuchte Präparat wurde freundlicherweise von Herrn Ed MacKenna von der Entwicklungsabteilung der Firma Fairchild in Palo Alto (California) zur Verfügung gestellt. Das Ergebnis der Messung ist in Abb. 16 aufgezeichnet. Die Verunreinigung durch Chlor ist fast ausschließlich in der Grenzschicht zwischen dem Silicium-Träger und der Siliciumdioxid-Deckschicht angereichert. Die maximale Konzentration des Chlors in der Grenzschicht beträgt nach diesen Messungen  $3 \cdot 10^{19}$  Atome/cm<sup>3</sup>.

Abb. 17 stellt das Tiefenprofil eines Aluminium-Kontaktes auf Silicium dar. Wieder sieht man deutlich, wie an der Grenzfläche diesmal Sauerstoff angereichert ist, und das Übereinandergreifen von Aluminium und Silicium gibt an, daß während der Wärmebehandlung eine beachtliche Legierungsbildung stattgefunden hat.

## 6. Zusammenfassung

Die Auger-Elektronen-Spektrometrie ist wegen ihrer ausgeprägten Oberflächenempfindlichkeit ein nützliches Verfahren für die Herstellung von Tiefenanalysen von Dünnen Schichten. Sie ist eine zerstörungsfreie chemische Analyse-methode und liefert sowohl qualitative wie auch quantitative Resultate.

Die Auger-Elektronen-Spektrometrie kann für die Analyse von metallischen, halbleitenden und isolierenden Proben verwendet werden. Sofern die Anlage mit einer Ionenätzvorrichtung ausgestattet ist, können tieferliegende Schichten analysiert werden, und wenn dies in genügend kleinen Schritten durchgeführt wird, erhält man wertvolle Information über die Änderung der chemischen Zusammensetzung mit der Tiefe. Ein neu entwickeltes Zusatzgerät

führt die Aufzeichnung dieser Tiefenprofile automatisch durch.

## Anerkennung

Der Autor möchte den Herren Paul W. Palmberg, Gerald E. Riach, Noel C. MacDonald und den Mitarbeitern der Entwicklungsabteilung der Physical Electronics Industries für die Durchführung der Messungen und die Anfertigung der graphischen Darstellungen, die in diesem Bericht präsentiert wurden, seinen Dank aussprechen.

Die Beratung, den Vertrieb und den Service der hier beschriebenen Geräte und Einrichtungen hat (außer in den USA und Japan) die BALZERS Aktiengesellschaft für Hochvakuumtechnik und Dünne Schichten, Balzers (Fürstentum Liechtenstein), übernommen.

## Literatur

- L. A. Harris, *J. Appl. Physics* 39 (1968) 1419.
- R. E. Weber und W. T. Peria, *J. Appl. Physics* 38 (1967) 4355.
- P. W. Palmberg, G. K. Bohn und J. C. Tracy, *Appl. Phys. Letters* 15 (1969) 254.
- N. C. McDonald, *Appl. Phys. Letters* 16 (1970) 76.
- P. Auger, *J. Physique Radium* 6 (1925) 205.
- P. W. Palmberg, G. E. Riach, R. E. Weber und N. C. MacDonald, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Physical Electronics Industries, Inc., 1972.
- H. E. Bishop und J. C. Riviere, *J. Appl. Physics* 40 (1969) 1740.
- R. C. Oswald und R. E. Weber, *Technical Report, AFAL-TR-70-12* (1970).
- R. E. Weber und A. L. Johnson, *J. Appl. Physics* 38 (1967) 4355.
- P. W. Palmberg und T. N. Rhodin, *J. Appl. Physics* 39 (1968) 2425.
- M. L. Tarn und G. K. Wehner, *J. Appl. Physics* 1972 (April).
- T. Narusawa, *Jap. J. Appl. Physics* 10 (1971) 280.
- M. Perderau, *Surface Sci.* 24 (1971) 239.
- J. W. Ridgway und D. Haneman, *Surface Sci.* 24 (1971) 451.
- J. J. Vrakking und F. Meyer, *Appl. Phys. Letters* 18 (1971) 226.
- P. W. Palmberg, *J. Vac. Sci. & Technol.* 1972 (Januar).
- C. C. Chang, *Surface Sci.* 25 (1971) 53.
- J. T. Grant und T. W. Haas, *Surface Sci.* 23 (1970) 347.
- H. Jenkins und M. F. Chung, *Surface Sci.* 24 (1971) 125.
- N. J. Taylor, *Surface Sci.* 15 (1969) 169.
- J. T. Grant und T. W. Haas, *Surface Sci.* 24 (1971) 332.
- J. T. Grant und T. W. Haas, *J. Vac. Sci. & Technol.* 8 (1971) 94.
- J. M. Chen, *Surface Sci.* 25 (1971) 305.
- J. T. Grant, *Surface Sci.* 25 (1971) 451.
- R. W. Joyner, C. S. McKee und M. W. Roberts, *Surface Sci.* 27 (1971) 279.
- R. M. Lambert, W. H. Weinberg, C. M. Comrie und J. W. Linnett, *Surface Sci.* 27 (1971) 653.
- C. C. Chang, *Surface Sci.* 23 (1970) 283.
- J. J. Uebbing, *J. Appl. Physics* 41 (1970) 802.
- G. J. Dooley und T. W. Haas, *J. Vac. Sci. & Technol.* 7 (1970) 90.
- H. L. Marcus und P. W. Palmberg, *Trans. Amer. Inst. Min. Metallurg. Engrs.* 245 (1969) 1664.
- D. F. Steinn, A. Joshi und R. P. Laforce, *Trans. Amer. Soc. Metals* 62 (1969) 776.
- R. Viswanathan, *Met. Trans.* 2 (1971) 809.
- John R. Low Jr., *Trans. Amer. Inst. Min. Metallurg. Engrs.* 245 (1969) 2481.
- P. W. Palmberg und H. L. Marcus, *Trans. Amer. Soc. Metals* 62 (1969) 1016.
- H. P. Bonzel, *Surface Sci.* 27 (1971) 387.
- A. G. Jackson und M. P. Hooker, *Surface Sci.* 27 (1971) 197.
- M. L. Tarn und G. K. Wehner, *J. Vac. Sci. & Technol.* 8 (1971) 23.



## Messung der Zinkschichtdicke auf kontinuierlich verzinktem Stahlblech

Von U. Gruber \*

Stahlblech hat dank seinem günstigen Preis und seinen besonderen technischen Eigenschaften, wie hohe Festigkeit und Verformbarkeit, auch heute seine Bedeutung nicht verloren.

In den meisten Anwendungsfällen muß die Stahloberfläche vor Korrosion bewahrt bleiben. Ein ausgezeichneter Korrosionsschutz wird durch das Verzinken erreicht, das in einem kontinuierlichen Prozeß nach dem Sendzimir- oder einem ähnlichen Produktionsverfahren erfolgt.

### Der Korrosionsschutz

Die Qualität des Korrosionsschutzes ist von der Dicke der Zinkschicht abhängig. Zu dünne Schichten bieten einen ungenügenden Schutz, während zu dicke Schichten die Schweißbarkeit des Stahlblechs beeinträchtigen.

Es ist deshalb verständlich, daß sowohl Produzent als auch der Verarbeiter des Stahlblechs an einer möglichst genauen Konstanz der Zinkschichtdicke, die zwischen  $10 \mu$  und  $40 \mu$  liegt, interessiert sind. Auch die Wirtschaftlichkeitsfrage ist nicht ganz ohne Bedeutung, bedenkt man, daß der tägliche Zinkbedarf einer solchen Anlage 40 000 kg betragen kann. Gelingt es, den Zinkbedarf durch Messung und Regelung der Zinkschichtdicke um wenige Prozent zu senken, so ergeben sich bereits Einsparungen von 1 Million Franken pro Jahr.

Problematisch ist jedoch die Messung so dünner Schichten. Bis vor einiger Zeit wurde die Zinkschichtdicke durch Wägung ermittelt. Es ließ sich damit eine ausreichende Genauigkeit erzielen. Die Auswertung benötigte jedoch zuviel Zeit, so daß nicht regelnd in den Produktionsprozeß eingegriffen werden konnte. Auch Versuche, die Messung mit Hilfe von rückgestreuter  $\beta$ -Strahlung durchzuführen, waren nicht voll befriedigend, da für den Rückstreueffekt der Unterschied in der Ordnungszahl maßgebend ist, der für Eisen und Zink nur 4 beträgt (Fe  $Z = 26$ , Zn  $Z = 30$ ).

Es mußte deshalb nach einer Methode gesucht werden, die spezifisch das Zink nachweist und die es ermöglicht, am Produktionsort schnell, zuverlässig und zerstörungsfrei die Zinkschichtdicke zu messen.

Eine solche Methode ist die Anregung und Messung der Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlung, mit deren Hilfe schon lange quantitative chemische Analysen durchgeführt werden. Zur Anregung der Röntgenstrahlung (die Energie der sogenannten  $K$ -Linie beträgt 6,4 keV beim Eisen und 8,6 keV beim Zink) steht mit dem künstlich hergestellten Transuranelement Am-241 eine Strahlungsquelle mit praktisch unbegrenzter Lebensdauer zur Verfügung (Halbwertszeit 460 Jahre) (Abb. 1). Die Intensität der Röntgenlinien ist in einem gewissen Dickenbereich, der durch die Absorption der Strahlung in dem Material gegeben ist, ein Maß für die Anzahl der vorhandenen Atome und damit für die Schichtdicke. Mißt man also beispielsweise selektiv die Intensität der Zink-Röntgenlinie, so läßt sich die Meßapparatur direkt in Zinkschichtdicke eichen. Zum Nachweis der Zinklinie und zu ihrer Trennung von der Eisenlinie können energieempfindliche Detektoren (Proportionalzähler, Szintillationszähler) verwendet werden. Robuster und für den Industrieinsatz geeigneter sind jedoch Ionisationskammern. Die Energieselektion geschieht durch Absorptionsfilter, die die Eisen-Röntgenlinie wesentlich stärker schwächen als die Zink-Röntgenlinie.

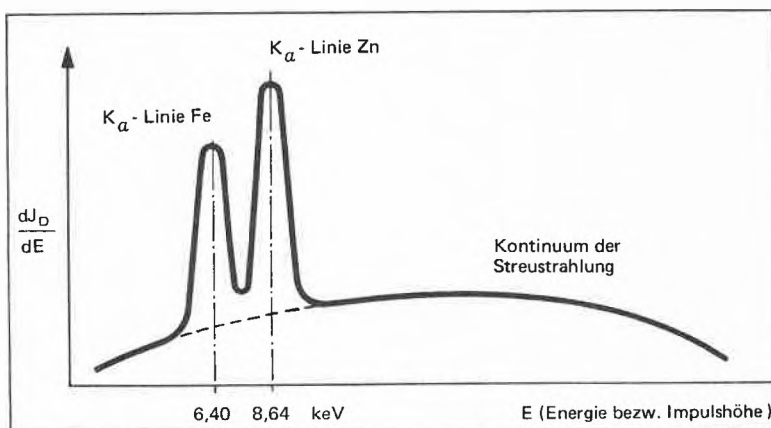


Abb. 1. Energiespektrum bei der Anregung eines verzinkten Stahlbandes durch Am-241-Strahlung

\* Dr. Ing. U. Gruber, Landis & Gyr AG, Zug

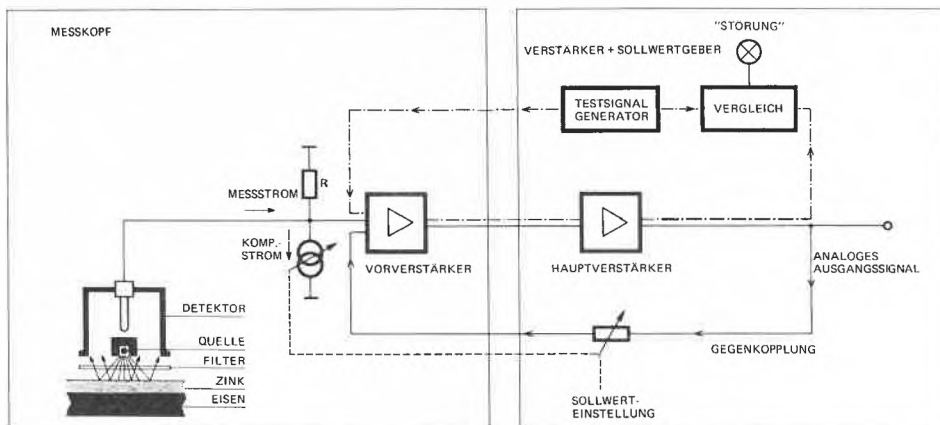


Abb. 2. Funktionsprinzip einer Röntgenfluoreszenz-Dickenmeßanlage

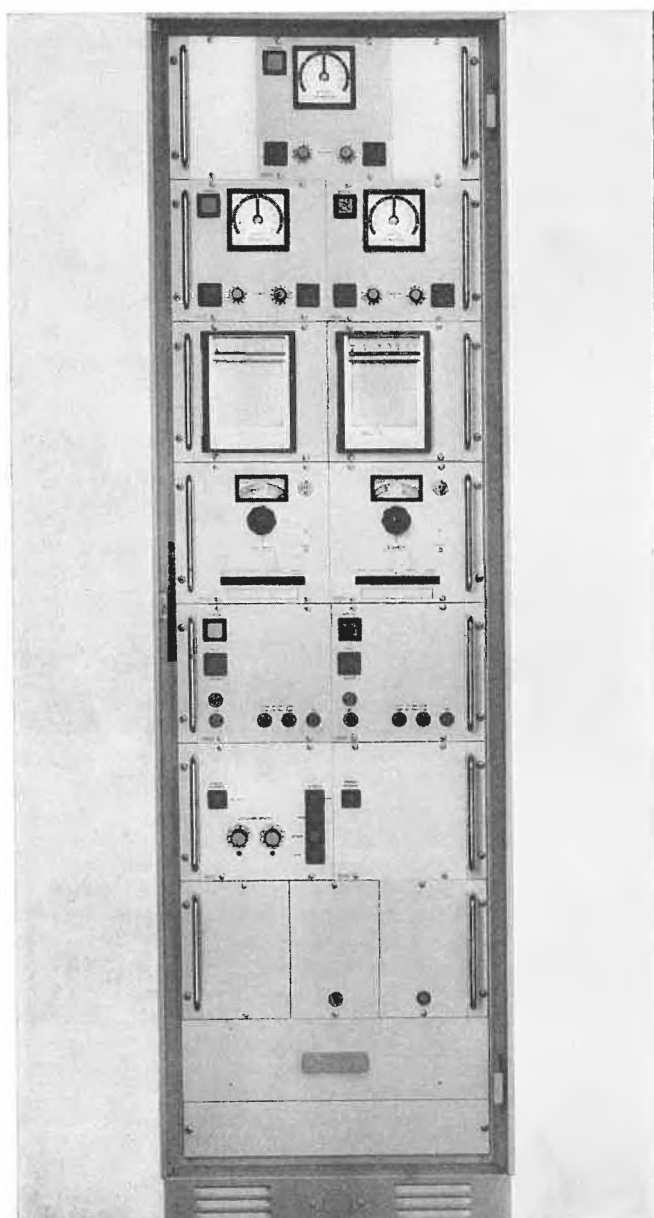


Abb. 3. Auswerte-Elektronik für die Zinkschichtdickenmessung mit Röntgenfluoreszenzstrahlung

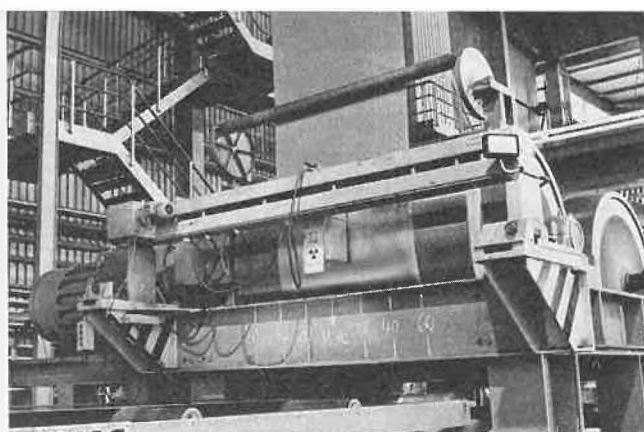


Abb. 4. Traverse und Meßkopf in einer kontinuierlich arbeitenden Verzinkungsanlage

Der prinzipielle Aufbau einer solchen Anlage ist in Abb. 2 gezeigt. Der Strom  $I_{D0}$  des Detektors, der der gewünschten Zinkschichtdicke entspricht, wird elektronisch kompensiert, und die Sollwertabweichung  $\Delta I_D = I_{D0} - I_D$  wird verstärkt und angezeigt.

Die Detektoren sind durch eine Traverse beweglich über dem Stahlband angebracht. Auf diese Weise läßt sich das Zinkschichtdickenprofil über die Stahlbandbreite aufnehmen. Seitlich befinden sich Eichbleche, die jederzeit eine Kontrolle des Meßgeräts gestatten.

Diese Meßanlage (Abb. 4) erfährt die Zinkschichtdicke berührungslos und kontinuierlich mit einer Genauigkeit von einigen zehntausendstel Millimetern. In einer weiteren Ausbaustufe kann mit einem Prozeßrechner die automatische Regelung der Schichtdicke realisiert werden, wofür durch die genaue Messung die besten Voraussetzungen gegeben sind.



Dr. Kurt Michel

## Eine Sensation im Mikroskopbau

Die Firma Carl Zeiss dürfte weltweit der bedeutendste Produzent von Mikroskopen sein. In seinem Mikroskopwerk in Göttingen stellen an modernen Bearbeitungsmaschinen speziell ausgebildete Fachkräfte auf wirtschaftlichste Weise die Bausteine der Mikroskope in der funktionsbedingten Präzision her. 35 000 verschiedene Einzelteile fließen nach einem minutiösen Plan in den verschiedensten Bearbeitungsstufen durch das Werk, um nach Montage zu 1100 fertigen Gerätekomponenten nach zahllosen Prüfungen ans Lager zu gelangen. Von hier werden sie je nach Auftrag entnommen und von erfahrenen Fachleuten zu Mikroskopen zusammengefügt, justiert und in allen Funktionen geprüft.

Die hohen Anforderungen an Präzision und Qualität der Erzeugnisse können nur erfüllt werden, wenn die kostspieligen Bearbeitungsmaschinen, die verwendeten Vorrichtungen und Werkzeuge stets auf dem neuesten Stand der Technik gehalten, diese Einrichtungen von Spezialisten bedient werden und wenn die zahlreichen Zwischenkontrollen objektiv und unbestechlich sind.

Letzthin wurde der Fachpresse das neueste Erzeugnis auf dem Gebiet der Mikroskopie vorgestellt. Die neue Konzeption und die vielfältigen Möglichkeiten des Einsatzes sind derart frappant, daß die Fachwelt dem neuen Mikroskopsystem allergrößtes Interesse entgegenbringen wird:

### Axiomat \*

In den Laboratorien von Carl Zeiss, Oberkochen, wurde gleichsam hinter verschlossenen Türen das neuartige Mikroskopsystem für anspruchsvolle Arbeiten entwickelt. Durch die konsequent durchdachte Konzeption der neuen «Axiomat»-Mikroskope wurden die bisher üblichen konstruktiven Kompromisse überwunden. Ein anpassungsfähiges System stabiler, kompakter Bausteine mit zentraler optischer Achse und eine Optik mit Zoom-Effekt und überlegender Bildleistung charakterisieren die neuen Forschungsmikroskope, die von Dr. phil. nat. Dr. med. h. c. Kurt Michel, dem Leiter des Laboratoriums für Mikroskopie, mit seinem Entwicklungsteam ausgearbeitet wurden. Dr. Michel ist nicht nur als Mikroskopkonstrukteur, sondern auch als Autor von Fachbüchern über das Mikroskop und insbesondere über die Mikrophotographie bekanntgeworden.

\* Das neue System figuriert noch nicht im *ACHEMA-Jahrbuch 1971/1973*, wird aber als Schlager und Überraschung in 8-facher Ausführung an der *ACHEMA 1973* zu sehen sein. Halle 6/III, Stand D 2-9, E 2-9.

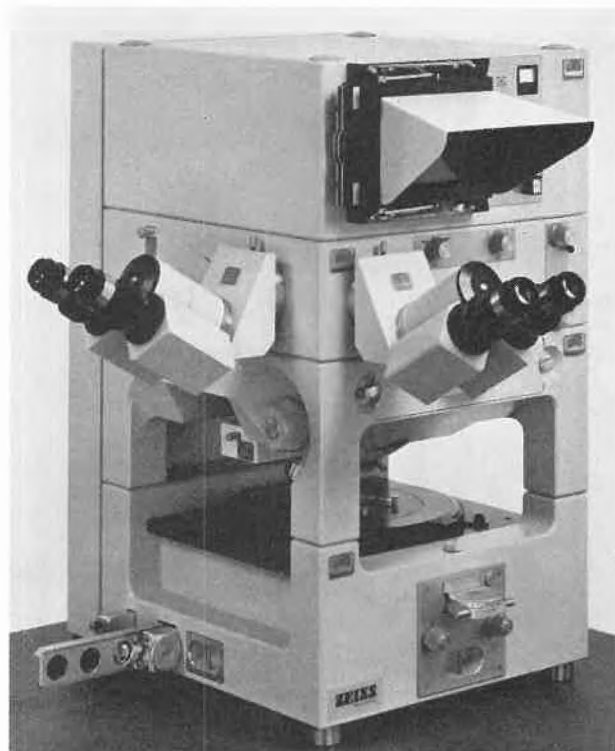


Abb. 1. Zeiss-Axiomat NDC in der gebräuchlichsten Ausrüstung (N = normale aufrechte Version, D = Durchlicht, C = Kamera)

Bei der Entwicklung des Axiomats wurde der grundsätzliche Aufbau des Mikroskops zum erstenmal seit über hundert Jahren revidiert. Bisher war die Mikroskopoptik im allgemeinen an einem kranartigen Stativ exzentrisch aufgehängt. Die moderne quantitative Mikroskopie verlangt jedoch Mikroskope, deren Bildschärfe unabhängig vom Gewicht der Objekte und unbeeinflusst von der Wärmeentwicklung der starken Mikroskoplampen absolut stabil ist. Da die Schärfentiefe oft nur Bruchteile eines  $1/1000$  mm beträgt, ist diese Forderung mit einem kranartigen Stativ kaum zu erfüllen. Eine weitere Schwierigkeit hängt damit zusammen, daß in vielen Wissenschaftsgebieten Spezialmikroskope in geringen Stückzahlen benötigt werden, was häufig zu teuren Sonderentwicklungen geführt hat.

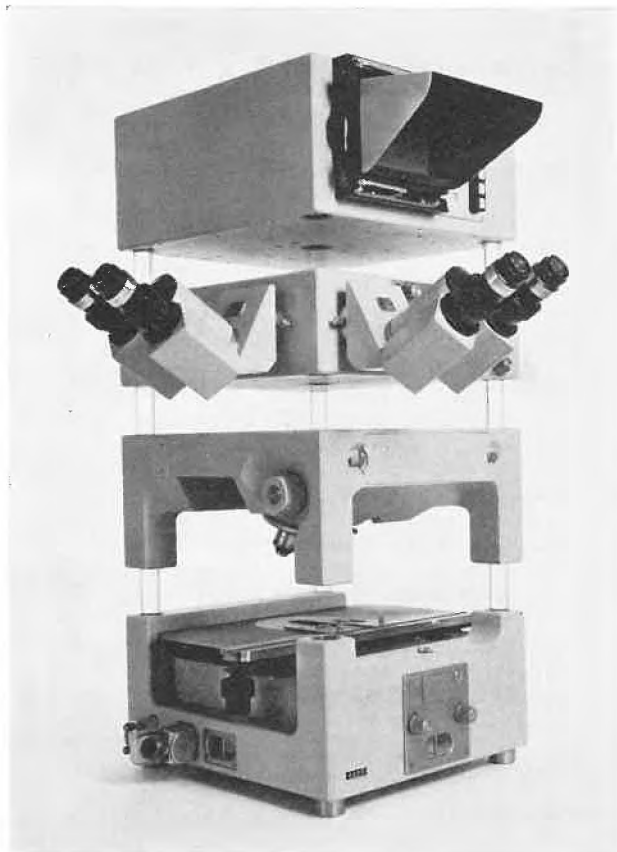
Das neue Konzept hat diese Probleme gelöst. Die wichtigsten Funktionen des Mikroskops wurden auf einige quaderförmige Grundbausteine aufgeteilt. Diese kräftig dimensionierten Bausteine ergeben, in verschiedener Reihen-

folge übereinander montiert und mit geeigneten optischen Elementen ausgestattet, jeweils ein kompaktes Mikroskop für ein spezielles Anwendungsgebiet. Die statisch sehr günstige Quaderform der Bausteine bietet optimale Anbaumöglichkeiten auch für schwere Zusatzeinrichtungen. Ein wichtiges Merkmal des Axiomat-Systems ist die in der Symmetrieachse der Blöcke verlaufende optische Achse. Das Mikroskop ist von den Lampen thermisch weitgehend isoliert. Dank diesen konstruktiven Grundsätzen zeichnet sich der Axiomat durch eine außerordentliche mechanische und thermische Stabilität aus.

Erst durch diese Eigenschaft kann die neu entwickelte optische Ausrüstung voll genutzt werden. Die Objektive

Durch das Weitwinkel-Brillenröhrchen überblickt man bei allen Vergrößerungen ein außergewöhnlich großes Objektfeld.

Einer der Funktionsblöcke enthält eine Kleinbild- und eine Großbildkamera, jeweils mit vollautomatischer Belichtungssteuerung. In einer zweiten Version dieses Bausteins ist anstelle der Großbildkamera ein Photometer eingebaut. Da der Axiomat auch mit einem Scanning-Tisch ausgerüstet werden kann, der ein schnelles schrittweises Abtasten von Präparaten ermöglicht, läßt er sich auch zum Scanning-Mikroskop-Photometer ausbauen. Die Ausrüstung kann auch durch eine Schwarzweiß- oder Farbfernsehkamera oder durch den Zeiss-Micro-Videomat für die stereometrische



Konstruktionsprinzip des Zeiss Axiomat NDC (links), IAC (rechts). Die Hauptfunktionen des Mikroskops sind auf vier Bausteine verteilt. Von oben nach unten:

Abb. 2      Großbild-Kleinbild-Kamera  
Bildweiche  
Objektivbrücke  
Tischsockel



Abb. 3      Objektivbrücke mit Tischträger und Objektstisch  
Bildweiche  
Großbild-Kleinbild-Kamera  
Sockel

weisen die höchste heute erreichbare Korrektur aller Bildfehler auf und haben bildseitig einen parallelen Strahlengang. Zur Fokussierung des Bildes wird das Objektiv elektrisch oder von Hand verstellt, so daß die Höhenposition des Tisches und damit die Bildschärfe unabhängig vom Gewicht des Objektes absolut stabil bleibt.

Eine sogenannte Bildweiche führt das Bild dem Bino-kulartubus, der Kamera oder dem Photometer zu. Die Bildweiche enthält auch zwei reelle Zwischenbildebene-nen, in die Meßskalen und dergleichen eingeschoben werden können. Ein Zoom-System gestattet es, die Vergrößerung des im Beobachtungstubus aufrechten und seitenrichtigen Bildes bei gleichbleibender Abbildungsqualität kontinuierlich zwischen den Faktoren 0,8 und 3,2 zu verändern.

Analyse ergänzt werden. Außerdem sind Monochromatoren sowie Einrichtungen für die Polarisations- und Fluoreszenzmikroskopie vorgesehen. Der Axiomat kann als aufrechtes oder umgekehrtes Auflicht- und Durchlichtmikroskop geliefert werden.

Das universelle neue System gestattet es, aus einer beschränkten Anzahl von Basiselementen für ein breites Spektrum von Spezialgebieten von der Metallographie, also auch als Polarisationsmikroskop, über die Halbleitertechnik bis zur Zellforschung jeweils ein optimales und zugleich kompaktes Mikroskop zusammenzustellen. Dieses System ist rationell und so zukunftssicher, daß der Anwender seinen Axiomat mit minimalem Aufwand der künftigen Entwicklung seines Spezialgebietes anpassen kann.

## Liquid Chromatographic Separation of Steroids

By K. Lötscher and H. Kern \*

In general steroids present little difficulty for gas-liquid chromatography and may be analysed either directly or after T. M. S. derivatisation<sup>1</sup>. Also for trace analysis of steroids from biological material, G. L. C. in combination with a selective sensitive electron capture detector can be applied, after the steroid is converted to a halogenated derivative<sup>2</sup>. Some steroids on the other hand present considerable difficulties in that they are labile and would decompose at the temperature required for the separation of the steroids as such, while quantitative derivatisation is made difficult by the presence of sterically hindered OH-groups<sup>3</sup>. The more polar steroids may require polar phases which bleed at the temperatures required. For example cortico-steroids are often oxidised to the corresponding keto-steroids and analysed as the T. M. S. derivatives<sup>4</sup>. This method is naturally time consuming and also relatively inaccurate.

High performance liquid chromatography presents a convenient method for the analysis of steroids which cannot be conveniently analysed quantitatively by G. L. C. Advantages of liquid chromatography in this respect are: 1) no derivatisation is necessary, 2) there is no danger of decomposition during analysis, 3) there is a relatively wide choice of chromatographic mode and of mobile phase.

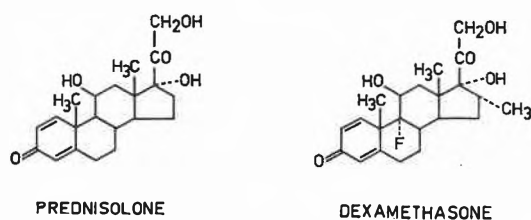
Generally 4 different modes are used for separating various steroids:

### 1. Exclusion chromatography

Kushinsky and co-workers used gel filtration for separation of steroids. This method is time consuming and gives relatively poor resolution<sup>5, 6</sup>.

### 2. Liquid-solid chromatography

In this mode the solute and mobile phase compete for the available adsorption sites on a solid adsorbent. Compounds with different functional groups or with functional groups differing in reactivity due to the proximity of other functional groups are usually separated by this mode. The retention time of solute may be controlled by the polarity of the mobile phase. An increase in the polarity of the mobile phase results in shorter retention times. Compounds which would normally elute too far apart with a low polarity solvent and would not be well resolved with a solvent of higher polarity, may be resolved by increasing the polarity during an analysis (gradient elution). Micropak columns have an advantage over columns packed with porous layer beads because of higher sample capacity. The efficiency of Micropak columns is just as good or better than porous layer beads columns. For this mode of chromatography thinlayer chromatography data may be helpful for selection of mobile phase.



\* Kurt Lötscher and Heiner Kern  
Application-Research Laboratory  
Varian AG, CH-6300 Zug (Switzerland)

Dexamethasone and Prednisolone were separated by adsorption chromatography using a 25 cm Micropak Si 60 column which contains Silica gel as adsorbent. The compounds differ in that Dexamethasone has a Fluorine atom at position 9 and a methyl group at position 16. A gradient was used starting with 100% Chloroform and ending with 3% Methanol in Chloroform. It seems that the presence of the methyl group at position 16 has a steric influence on the adsorption ability of the 17-OH group and that this results in the smaller retention time for the Dexamethasone as compared to the Prednisolone. Prednisolone and prednisolone acetate were also separated on a Micropak-column. In this case a gradient starting from 2% Isopropanol in Chloroform and ending at 5% Isopropanol in Chloroform was run. The prednisolone was retained significantly longer than the acetate because it has 3 OH groups available whereas the acetate has one of its OH groups esterified and therefore is adsorbed less strongly.

### 3. Liquid-liquid partition chromatography

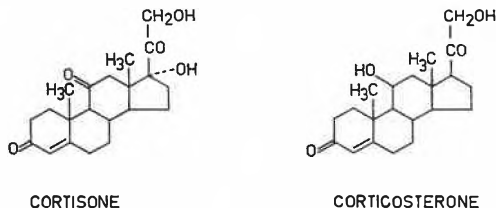
Liquid-liquid partition chromatography is a powerful tool for the separation of steroids. A considerable amount of work has already been done using this method of separation<sup>7</sup>. Oxydipropionitrile is usually used as a stationary phase but other stationary phases such as tris (2-cyanoethoxy) propane, cyanoethylsilicons and carbowaxes can also be used. With stationary phases coated on support material it is essential that the mobile phase is saturated with respect to the stationary phase. Mobile phases are limited to relatively non-polar solvents. Especially for the more polar steroids it is an advantage if more polar solvents can be applied. Here a stationary phase chemically bonded to the support material is necessary. The Micropak chemically bonded phase liquid-liquid columns should be very useful in this respect. They have the advantage of high sample capacity as compared with the packing material with stationary phase chemically bonded to a porous layer bead.

### 4. Reverse phase liquid-liquid chromatography

Reverse phase liquid-liquid chromatography has also been used to separate steroid<sup>8</sup>. In normal liquid-liquid chromatography the stationary phase is polar and the mobile phase relatively non-polar. In reverse phase liquid-liquid chromatography the stationary phase is non polar and the mobile phase is polar. The separation mechanism of liquid-liquid chromatography involves the partition of the solute between the two phases. The separation of two compounds depends on their distribution between the two phases i. e. on their solubility in the different phases. If the stationary phase is just coated on the support material the mobile phase has to be saturated with respect to the stationary phase to prevent the removal of the latter. If the stationary phase is just coated on support material it is not easy to run a gradient because the change in composition of the mobile phase may increase the solubility of the stationary phase and result in removal of the latter. To overcome these problems a stationary phase chemically bonded to the support material has to be used. For this type of packing material no presaturation is necessary and a gradient elution can be used.

Reversed phase chromatography was chosen for the following separations because of the relative polarity of the steroids involved.

In the separation of prednisolone and prednisolone acetate the mobile phase used was 25 % methanol in water. The more polar prednisolone elutes before the prednisolone acetate because it is more soluble in the mobile phase and less in the stationary phase than the acetate. The sequence of elution is opposite to that in adsorption chromatography.



In the separation of cortisone and corticosterone, the more polar cortisone elutes before the corticosterone.

A general treatment of liquid chromatography including some references to steroids may be found in literature references <sup>9</sup> and <sup>10</sup>.

Summarising it can be said that high pressure high performance liquid chromatography can be successfully used for the analysis of steroids <sup>11</sup>.

- <sup>1</sup> H. Ch. Curtius and M. Müller, *J. Chromatogr.* 30 (1967) 410-27.
- <sup>2</sup> P. Schilling, H. Kern and S. Müller, *The gas-chromatography of traces of steroids*, Varian Aerograph, Basel (Switzerland) 1967.
- <sup>3</sup> H. A. Szymanski, *Biomedical applications of gas chromatography*, Plenum Press, New York 1964.
- <sup>4</sup> K. Hammarstrand, *Gas-chromatographic analysis of steroids*, Varian Aerograph, Walnut Creek (California, USA) 1967.
- <sup>5</sup> W. Paul, C. Stitt, W. J. Dignam and S. Kushinsky, *J. Chromatogr.* 45 (1969) 381-99.
- <sup>6</sup> H. van Baelen, W. Heyns and P. de Moor, *J. Chromatogr.* 30 (1967) 226.
- <sup>7</sup> R. A. Henry, J. A. Schmit and J. F. Dieckmann, *J. Chromatogr. Sci.* 9 (1971) 513.
- <sup>8</sup> S. Siggia and R. A. Dishman, *Anal. Chem.* 42 (1970) 1223.
- <sup>9</sup> J. J. Kirkland, *Modern Practice of liquid chromatography*, Wiley-Interscience, New York 1971.
- <sup>10</sup> *Basic Liquid Chromatography*, Varian Aerograph, Walnut Creek (California, USA) 1972.
- <sup>11</sup> Due to lack of space the chromatograms belonging to this work could not be published. The complete work including chromatograms is available on request from the authors.

## Wirtschaft

### Zur Festsetzung der Pharmapreise

Die seit einem guten Jahrzehnt anhaltende Polemik um die Pharmapreise hat einen neuen Höhepunkt erreicht, der es angebracht erscheinen läßt, zum Thema der Preisfestsetzung ein paar grundlegende Bemerkungen zu machen.

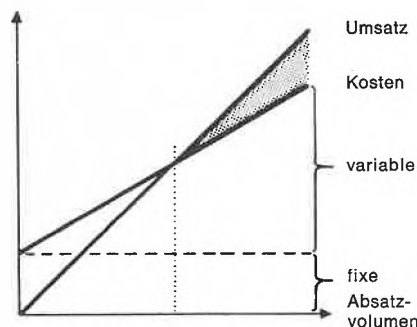
Es muß gleich von Anfang an darauf hingewiesen werden, daß es eine vollkommene Begriffsverwirrung darstellt, hohe *Gewinne* mit hohen *Preisen* gleichzusetzen. Ein neues Medikament kann bei dem riesigen Angebot bereits auf dem Markt befindlicher Arzneimittel, selbst wenn es über einen guten Patentschutz verfügt, einfach nicht zu einem arbiträr hohen Preis verkauft werden, sondern muß sich unter Berücksichtigung seiner Sicherheit, Wirksamkeit und Qualität in einer engen Preisrelation mit therapeutisch ähnlichen Medikamenten befinden. Der Patentschutz gibt somit dem Erfinder nicht ein Anrecht auf einen willkürlich hohen Preis, sondern gibt ihm die Gewißheit, daß er – falls seine Erfindung erfolgreich sein und deshalb Nachahmer anziehen sollte – bis zum Ablauf des Patentschutzes den Markt nicht mit solchen Nachahmern teilen muß, die zu dieser Erfindung keinerlei Beitrag geleistet haben und auf dem Rücken seiner kostspieligen Forschungs- und medizinischen Informationsarbeit mit ins Ziel reiten wollen. Patentschutz ist also Marktanteilschutz und nicht ein Mittel, um ungerechtfertigt hohe Preise einzukassieren!

Im Vergleich zu zahlreichen Industrien, in denen die variablen Kosten – also jene Kosten, welche direkt proportional mit wachsendem Verkaufsvolumen zunehmen – im Verhältnis zu den fixen Kosten relativ hoch sind, sind bei den intensiv forschenden Pharmaunternehmen die variablen im Verhältnis zu den fixen Kosten ausgesprochen tief. Mit anderen Worten, eine großzügig konzipierte Pharmaforschung, die langfristig betrieben werden muß, wenn sie zum Erfolg führen soll, ist ein Ausgabenposten, den man nicht einfach von Jahr zu Jahr den sich eventuell verändernden Umsätzen anpassen kann. Diese Forschungskosten, als auch ein großer Teil der medizinischen Informationskosten, sind somit als ausgesprochen fixe Kosten anzusehen. Sobald aber ein neues Heilmittel erfunden, erprobt und bei der Ärzteschaft weltweit bekanntgemacht

worden ist, sind die reinen Herstellungskosten für ein solches Heilmittel in den meisten Fällen relativ tief. Diese tiefen Kosten sind die sogenannten variablen Kosten.

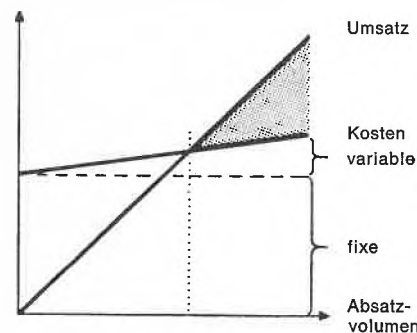
Wenn man diese Tatsachen einmal voll zur Kenntnis genommen hat, läßt sich die ganze Problematik der Pharmaindustrie in bezug auf ihre Preise und Gewinne anhand von zwei einfachen Graphiken in äußerst anschaulicher und denkbar einfacher Art und Weise illustrieren und auch verstehen:

Industrie oder Unternehmen mit «hohen variablen Kosten»



Graphik 1

Industrie oder Unternehmen mit «tiefen variablen Kosten»



Graphik 2

Während die erste Graphik den Verlauf der Kosten und Erlöse in Abhängigkeit des Absatzvolumens für eine Industrie mit hohen variablen Kosten (wie z. B. die Automobilindustrie) darstellt, zeigt die zweite Graphik die gleichen Zusammenhänge für ein intensiv forschendes pharmazeutisches Unternehmen mit den dafür typischen hohen fixen und tiefen variablen Kosten auf. Man sieht sofort, daß Gewinne und Verluste in diesem Fall äußerst empfindlich auf Veränderungen des Umsatzes reagieren, und es ist gerade diese Empfindlichkeit, welche als ein direkter Maßstab für das der Forschung innewohnende Risiko angesehen werden kann. Wenn die erhoffte Summe der anvisierten Wunschsätze aller einzelnen Medikamente nicht erreicht wird, dann kann es zu ebenso massiven Verlusten kommen, wie eine auf medizinischem Erfolg basierende starke Umsatzzunahme zu hohen Gewinnen führen kann. Genauso wie man bei Nichterreichen des angestrebten

Umsatzvolumens nicht einfach behaupten kann, die in genauer Kenntnis der Konkurrenzlage festgesetzten Preise seien nun zu niedrig und müßten erhöht werden, kann man ebensowenig bei unerwartet stark angestiegenem Absatzvolumen die anfallenden hohen Gewinne als übersetzt bezeichnen und eine Reduktion der Verkaufspreise fordern.

Wenn ein intensiv forschendes Pharmaunternehmen mit einem in bezug auf die Konkurrenz preislich richtig liegenden Medikament auf Grund dessen Sicherheit, Wirksamkeit und Qualität ein überdurchschnittliches Absatzvolumen erzielt, so *müssen* die Gewinne stark ansteigen. Und wenn diese Gewinne dann zum größten Teil wieder in die Forschung zurückfließen, anstatt an die Aktionäre verteilt zu werden, so ist dies eine weitblickende Vorsichtsmaßnahme, die sowohl dem Publikum neue Medikamente liefern als auch den Arbeitsplatz aller in einem solchen risikoreichen Unternehmen engagierten Mitarbeiter sichern soll. F. H-LR

## Generalversammlungen

### CIBA-GEIGY AG

Der Konzernumsatz stieg um 6 % auf 8064 Millionen Franken und der Umsatz des Stammhauses um 8 % auf 2631 Millionen Franken. Der Reingewinn des Stammhauses belief sich auf 102,1 Millionen Franken. Dem Vorschlag auf eine Dividende von Fr. 22.– pro Aktie bzw. Partizipationsschein auf das Aktien- und Partizipationsscheinkapital von insgesamt 414,7 Millionen Franken wurde zugestimmt und Verwaltungsrat und Direktion Décharge erteilt.

Dem Antrag auf Erhöhung des Aktienkapitals von Franken 368 100 000.– um Fr. 36 810 000.– auf Fr. 404 910 000.– durch Ausgabe von 302 625 Namenaktien und 65 475 Inhaberaktien im Nennwert von je Fr. 100.– sowie auf Erhöhung des Partizipationsscheinkapitals von Fr. 46 600 000.– um Fr. 4 660 000.– auf Fr. 51 260 000.– durch Ausgabe von 46 600 auf den Inhaber lautenden Partizipationsscheinen im Nennwert von je Fr. 100.–, unter Einräumung eines Bezugsrechtes an die Aktionäre und Partizipationsscheinhaber im Verhältnis 10 : 1, wurde mit großer Mehrheit zugestimmt.

Ferner wurde der Verwaltungsrat ermächtigt, Partizipationsscheine bis zum Höchstbetrag von weiteren Franken 25 000 000.– unter Ausschluß des statutarischen Bezugsrechtes auszugeben.

In seiner Präsidialadresse betonte Dr. L. v. Planta, daß infolge der Währungsänderungen und Inflation die Standortvorteile der Schweiz rasch abnehmen, wodurch die bisher günstigen Existenzbedingungen unserer Wirtschaft gefährdet werden. Das 1972 erzielte erfreuliche Resultat von CIBA-GEIGY müsse im Licht der sich rasch verändernden äußeren Gegebenheiten gesehen werden. Diese stellten eine Herausforderung dar, die es anzunehmen gelte, und zugleich einen Anstoß zur Besinnung auf das Wesentliche des Unternehmens, seine eigentliche Aufgabe und seine gesellschaftliche Berechtigung und Verpflichtung.

Dr. S. Koechlin, der Vorsitzende der Konzernleitung, ging auf die operative Tätigkeit der einzelnen Bereiche sowie auf die im vergangenen Jahr erarbeiteten Instrumente zur Führung des Konzerns ein. Diese tragen einer fortschreitenden Dezentralisierung Rechnung und weisen den Konzerngesellschaften im Rahmen einer gegebenen Unternehmenspolitik ein großes Maß an Selbstverantwortung zu.

### SANDOZ AG

Der Konzernumsatz nahm um 12 % auf 3395 (im Vorjahr 3030) Millionen Franken zu. Ohne die Paritätsänderungen hätte der Zuwachs sogar 17 % betragen. Dabei stehen die Farbstoffe/Chemikalien, auf die 1118 Millionen entfallen, wie 1971 mit einem Zuwachs von 15,1 % über dem Konzernmittel. Der Bereich Pharmazeutika erzielte einen Umsatz von 1813 Millionen (+ 11,1%), und auf die Sparte Agrochemikalien/Diätetika/Diverses entfielen 464 Millionen (+ 8,6 %). Der Konzerngewinn *brutto* erhöhte sich auf 258 (219) Millionen oder um 17,8 %, der um die Bewertungsverluste aus Kursdifferenzen (23 Millionen) korrigierte «*statistische Konzerngewinn netto*» wuchs gar um 33,5 % auf 235 (176) Millionen. Dabei darf nicht übersehen werden, daß die währungsbedingten Bewertungsverluste nur noch etwa halb so groß waren wie jene des Vorjahres. Der Konzernertrag ist mit 6,9 % im Verhältnis zum Umsatz zwar höher als 1971 (5,8 %), tiefer dagegen als 1970 (7,5 %). Anhaltend gut ist der *Cash flow*, der 423 (344) Millionen erreichte und damit, gemessen am Umsatz, 12 % wiederum – wie 1970 – überschritt. Vergleicht man den *Cash flow* mit den *Anlageinvestitionen* von 305 Millionen, so zeigt sich, daß die Ertragslage und die Finanzierungssituation der Sandoz sehr solide sind. Beim Konzernumsatz waren rund 150 Millionen und beim *Cash flow* rund 50 Millionen an Umrechnungsverlusten durch die Konsolidierung in Schweizer Franken bedingt.

In der Präsidialadresse Dr. C. M. Jacottets wurden in offener Weise die heutige Lage und die Zukunftsaussichten dargelegt. Der Delegierte des Verwaltungsrates Dr. Yves Dunant sprach zum Thema «Der 10-Jahres-Plan von SANDOZ» und beleuchtete damit die langfristigen Ziele des Unternehmens.

## ACHEMA 73

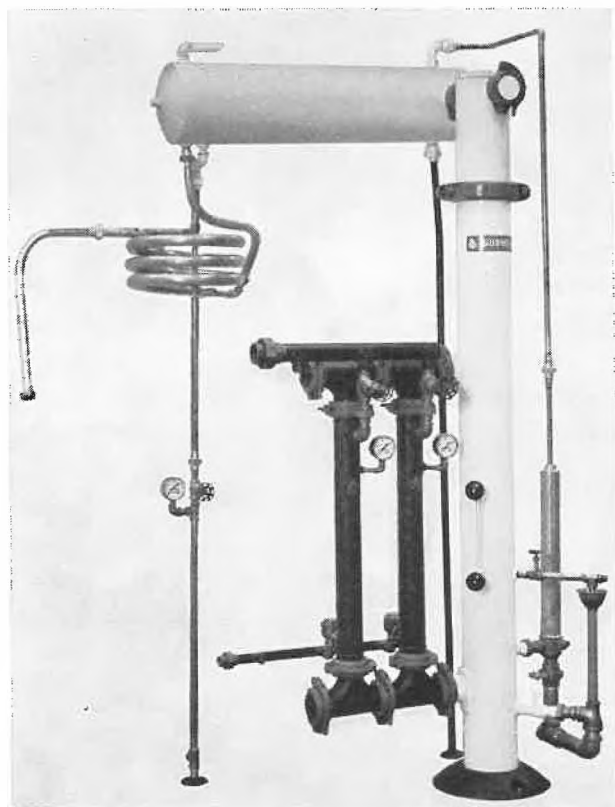
### Standbesprechungen

#### Barnstead Company, Boston, Mass., USA

(Halle 6/II, Stand L 20)

Dieses Schwesterunternehmen der Pfaudler-Werke AG, D-6830 Schwetzingen, zeigt die für Europa neuen Thermdrive-Wasser-Destillieranlagen.

Modell TD 15 erzeugt Sekunden nach dem Anlaufen pyrogenfreie Destillate mit einer Restleitfähigkeit zwischen 3,3 und weniger als  $1\mu\text{S}$  bei  $25^\circ\text{C}$  in Mengen von 55 bis 225 l/h.



Das Thermdrive-Grundmodell für 55 Liter/h besteht aus einem dampfbeheizten Mantelrohrverdampfer, einer Zentrifugaltrennstufe und einem Kondensator mit Kühlspirale. Seine Leistung läßt sich jederzeit in Stufen von 55 Liter/h bis auf 220 Liter/h steigern, lediglich durch Hinzufügen weiterer Verdampfer- und Kondensatorelemente.

Mit solchen Elementen kostet die Steigerung der Leistung um jeweils 55 Liter/h nur etwa die Hälfte der gleichen Leistungsverbesserung mit einer konventionellen Anlage.

Die größere Einheit TD 50 läßt sich in Stufen von je 190 Liter/h bis auf maximal 755 Liter/h erweitern.

Thermdrive-Destillieranlagen lassen sich beliebig mit Rohwasser, vorbehandeltem Wasser oder Dampfkesselkondensaten betreiben. Die Wirkstoffe wurden besonders im Hinblick auf die Reinheit des Destillats ausgewählt. Die mit Reindampf und Destillat in Berührung kommenden Teile sind mit reinem Zinn beschichtet.

Für beide Thermdrive-Modelle ist ein komplettes Zubehörprogramm entwickelt worden, mit dem die Destillatqualität weiter verbessert, der Betrieb vereinfacht und automatisiert werden kann.

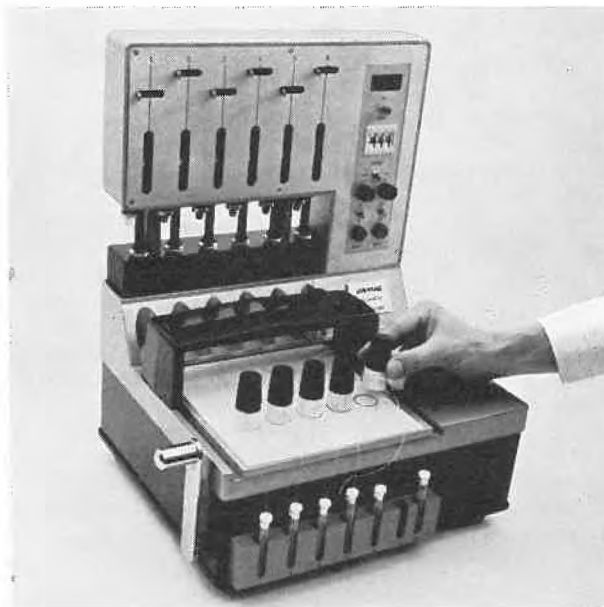
#### Camag AG, CH-4132 Muttenz

(Halle 6 I, Stand D 11-12)

#### Automatisches Elutionsgerät für die Dünnschicht-Chromatographie

Das Camag-Eluchrom dient zum automatischen Eluieren quantitativer Trennzonen direkt von der Dünnschichtplatte, ohne Abkratzen der Schicht.

Es können gleichzeitig 6 Proben eluiert werden, die mit einem vorgewählten, exakt eingehaltenen Endvolumen anfallen. Sie können somit unmittelbar einer quantitativen Bestimmung zugeführt werden.



Der Arbeitsgang ist folgender:

1. Sechs Proben werden in geeigneter Weise quantitativ auf die DC-Platte aufgetragen und chromatographiert. Voraussetzung für die quantitative Elution ist ein Abstand von mindestens 2,5 mm von einer Trennzone zur anderen und eine maximale Ausdehnung der zu eluierenden Trennzone von 20 mm.
2. Mit dem Kreisfräser wird um die zu eluierenden Zonen eine Abgrenzung freigelegt.
3. Die so vorbereitete DC-Platte wird in das Eluchrom eingelegt. Die Elutionsköpfe werden auf die Trennzonen gesetzt und alle gleichzeitig durch einen Hebeldruck festgespannt.
4. Nach Vorwählen des Endvolumens (1 bis 5 ml) wird die automatische Elution eingeschaltet.
5. Die Küvetten mit dem quantitativen Eluat werden dem Gerät entnommen.

Diese Art der quantitativen DC-Auswertung ist in den Fällen einer optischen *In-situ*-Messung überlegen, in denen Anfärbereaktionen nicht möglich sind oder nicht quantitativ verlaufen.

#### Brogli & Co. Aktiengesellschaft, CH-4123 Allschwil

(Halle 8, Stand E 30)

Die sterile Verarbeitung spielt gerade in der heutigen Zeit, da die Bestimmungen strenger werden, eine immer größere Rolle, die manche Firmen der chemischen und pharmazeutischen Industrie zur Umstellung ihrer Produktion auf sterile Verarbeitung veranlaßt. Die Multi-Homo-Misch- und Homogenisiermaschine wird auch in einer Sterilausführung der

Größen 1 bis 2500 Liter und mehr gebaut – speziell den Bedürfnissen des Marktes angepaßt – für die sterile Verarbeitung von Salben, Cremes, Emulsionen, Lotionen, Sirupen usw.

Alle produkteberührten Teile der Maschine, wie Behälter, Ventile u. a. m., sind bei Temperaturen bis 150 °C und einem Druck bis zu 4 atü und mehr sterilisierbar. Der Sterilisierung kann nicht nur vor dem Fabrikationsvorgang vorgenommen, sondern auch während des gesamten Verarbeitungsprozesses aufrechterhalten werden, um eine nachträgliche Kontaminierung des Produktes zu verhindern.

#### **Contraves AG, CH-8152 Glattbrugg**

(Halle 1 A, Stand QR 1-3)

##### *Laborviscometer Rheomat 15-T*

Beim Contraves-Rheometer Rheomat 15-T handelt es sich um ein Laborviscometer nach dem Rotationsprinzip. Gegenüber seinem Vorgänger, Rheomat 15, weist das neue Viscometer vor allem auf der technischen Seite wesentliche Verbesserungen auf. Dagegen sind die Vorteile der empfindlichen und genauen Drehmomenten-Meßeinrichtung, die in keiner Weise durch Leistungsreibung innerhalb der Antriebseinheit beeinflusst wird, beibehalten worden.

Die Antriebs- und Steuereinheit über einen Synchronmotor ist durch einen geregelten Gleichstromantrieb ersetzt worden. Die Drehzahlen der 15 wählbaren Geschwindigkeitsstufen werden mit einem Digital-Tachometer kontrolliert und in engsten Grenzen gehalten.

Die Bedienung samt den technischen Daten stimmen mit den bis heute verwendeten Rheomaten 15 überein. Somit können auch alle bestehenden Meßsysteme verwendet und die einzelnen Meßwerte untereinander direkt verglichen werden.

Rheomat 15-T  
Meß- und Steuereinheit



#### **Polymetron/Zellweger AG, CH-8634 Hombrechtikon**

(Halle 1, Stand R 4 Q 4)

Auf dem Gebiete der elektrochemischen Meß- und Regeltechnik präsentiert Polymetron einige bahnbrechende Neuentwicklungen, wobei die meisten Instrumente und Systeme

in Funktion gezeigt werden. So sind nebst Instrumentierungen für Abwasseranlagen (pH / Redox / Leitfähigkeit), einer Cyanid- und Chromat-Entgiftungs- und Neutralisationsanlage mit Endkontrolle sowie den Instrumenten für die Prozeßindustrie die neuen Analysenautomaten für die kontinuierliche Konzentrationsmessung und Regelung von chemischen Größe in wäßrigen Lösungen zu sehen.

Ausgestellt ist ein Condimat für die Bestimmung von Cyanid im Kreislaufwasser einer Ionenaustauschanlage. Der Condimat ist grundsätzlich auch mit einem Photometer kombinierbar, was auf diesem Stand sowie auf dem Stand der Sigrist-Photometer AG für Phenol- und Chromatmessungen in Wasser vorgeführt wird.

Der ACC (Automatic Concentration Control) wird als kontinuierlicher Titrator, u. a. für die Regelung von Peroxid-, Hypochlorit- und Chloritbleichbädern der Textilindustrie, eingesetzt und stellt ein weiteres Beispiel der maßgeschneiderten Analysatoren dar. Dazu gehören auch der Bondomat für die Regelung von Oberflächenbehandlungsbädern sowie der Titrimat, der für die Analyse und Regelung von Wasseraufbereitungsanlagen von Beizbädern (auch für CrNiMo-Legierungen), Verzinnungsbädern usw. eingesetzt werden kann.

Für betriebliche Labormessungen bietet Poymetron eine Linie eigener ionensensitiver Elektroden (Sensotroden) für CN<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, Ag<sup>+</sup>, F<sup>-</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> usw. sowie die ganze Reihe der gebräuchlichen Standardelektroden. Neu ist das einfach zu bedienende Steckkarten-Ionenmeter Typ 8110, welches das Laborgeräteprogramm erweitert.

#### **Von Roll, D-6 Frankfurt am Main**

(Halle 5, Stand P 16-17)

Der Sektor Chemieapparate der Von Roll AG, Klus (Schweiz), zeigt als Neuheiten: Eine ausbaubare Wellendichtung und einen mehrteiligen Ankerrührer, ferner korrosions- und temperaturschockbeständige Behälter aus glasemalliertem Stahl, die abriebfest sind und alle Sauberkeitsansprüche erfüllen.

Das Programm umfaßt Rührwerkbehälter, Vorlagen, Standgefäße und Lagertanks im Bereiche von 100 bis 10 000 Liter Inhalt. Die Einstückbehälter mit der Montageöffnung entsprechen der neuen DIN-Norm, die Zweistückbehälter der Basler Norm. Im weiteren stellt Von Roll auch glasemallierte oder dickvernickelte Gleitringdichtungen, Stopfbüchsen und Bodenauslaufventile her.

#### **Dr. F. Schneider, Belatec, CH-4465 Magden**

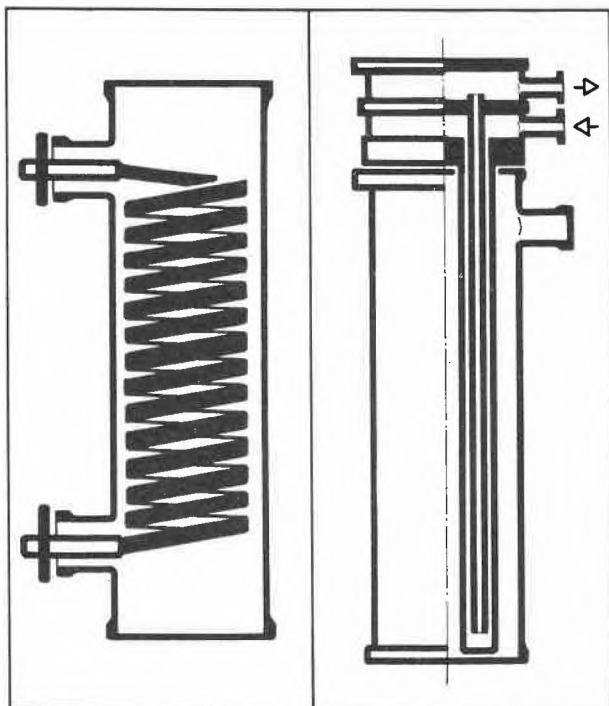
(Halle 4, Stand H 12)

##### *Sicherheitskühler*

Wenn man Reaktionsansätze vergrößert, besteht immer die Gefahr, daß auftretende Reaktionshemmungen zu einem Energiestau führen, der sich dann plötzlich entladen kann. Die Folgen sind steiler Temperaturanstieg und die Entwicklung von großen Mengen Dämpfen, Gasen usw.

Es liegt deshalb im Interesse der Sicherheit, daß solche Apparate mit Kühlern ausgerüstet werden, die eine sehr große Kühlkapazität haben und keine zusätzlichen Gefahren durch die Kühlpakete heraufbeschwören. Der Glasmantel läßt eine drohende Verstopfung durch Sublimationsprodukte und sonstige sich festsetzende Stoffe sofort erkennen.

Belatec-SKK- und -SSK-Sicherheitskühler entsprechen den Anforderungen. Speziell der SKK-Typ mit Kühlkerzen aus Graphit bietet Kondensationsleistungen, die sonst nur noch mit Tantal erreicht werden können, d. h. etwa 5- bis 6fache Leistung der Glas-Schlangenkühler mit gleicher Fläche.



SSK-Sicherheitskühler

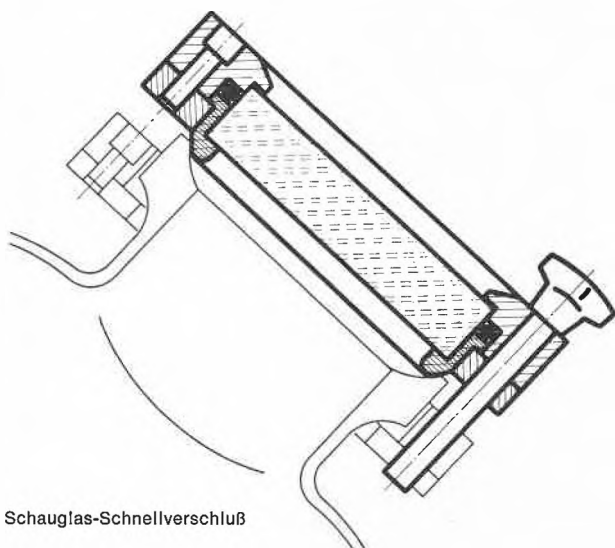
Die SKK-Sicherheitskerzenkühler sind vorerst in Graphit, Hastelloy C, Edelstahl und Tantal erhältlich, die SSK-Typen in Hastelloy C und Edelstahl.

Beide Kühlertypen weisen sehr große freie Durchtritts- querschnitte für Dämpfe und Gase auf, was sich besonders im Vakuumbetrieb positiv auswirkt (geringe Nebelbildung, geringer Druckabfall).

#### Schauglas-Schnellverschluss für Glasstutzen

Viele Operationen der chemischen Entwicklungsstufe werden mit Vorteil in großen Glasgefäßen durchgeführt. Das Öffnen und Schließen der Glasstutzen ist jedoch bislang oft ein Geduldspiel geblieben.

Die VS-Schauglasschnellverschlüsse NW 80, NW 100 und NW 150 schaffen hier Abhilfe.



Schauglas-Schnellverschluss

Schauglas, Schauglasfassung, Dichtung und Sternschrauben bilden eine Einheit, die als Ganzes nach dem Öffnen

von Hand weggelegt werden kann und dann in keiner Weise beim Chargieren, Probenehmen oder Reinigen stört. Der Gegenflansch ist am Glasstutzen mit selbstvulkanisierendem Siliconband unverrückbar fixiert.

Der Schnellverschluss mit Schauglas bietet eine klare unverzerrte Sicht auf das Reaktionsgut, was vor allem bei den großen formgeblasenen Glasapparaten mit unregelmäßiger Oberfläche von großem Vorteil ist.

Der SV-Schnellverschluss ist auch vakuumfest und dichtet bei 0,15 Torr mit Handanzug noch einwandfrei ab. Er paßt auf alle KF-Enden, ob Kugel, Pfanne oder plan.

#### Varian AG, CH-4011 Basel

(Halle 6 III, Stand F G 1-4 / H 2-4)

#### CFT-20, ein neuartiges gepulstes $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrometer

Das  $^{13}\text{C}$ CFT Kernresonanzspektrometer CFT-20 ist das jüngste Glied in der Reihe der Kernresonanzgeräte. Es ermöglicht die routinemäßige Aufnahme von  $^{13}\text{C}$ -Spektren.

Das CFT-20 ist ein «Dedicated fourier-Transform NMR Spectrometer», das bei einer Resonanzfrequenz von 20 MHz arbeitet. Das Gerät ist eine Synthese zwischen modernster Digitalelektronik und den letzten Erkenntnissen der NMR-Technologie.

Stabile Feld/Frequenz-Verhältnisse werden dadurch gewährleistet, daß sämtliche Referenzfrequenzen und digitalen Funktionen durch direkte Division von einem zentralen Mutterquarz abgeleitet sind.

Der Computer als integraler Bestandteil des Spektrometers hat nicht nur die Aufgabe, das Spektrum aus der Zeit- in die Frequenzdomäne überzuführen, auch Spektrometerfunktionen und Pulsprogrammierung sind softwarekontrolliert.

Die Befehlseingabe erfolgt ausschließlich über ein in die Konsole eingebautes alphanumerisches Keyboard. Die Daten können entweder auf einem XY-Schreiber oder in digitaler Form ausgeschrieben werden. Die eingebaute Magnetbandkassette ermöglicht das rasche Einlesen der Programm-Software.

Der Elektromagnet, mit Stromversorgung und Wärmeaustauscher in einer Einheit zusammengefaßt, ist doppelt thermisch isoliert. Letzteres garantiert hohe Auflösungsstabilität bei Langzeitexperimenten. Der 2-cm-Luftspalt ermöglicht Messungen bei variabler Temperatur mit 5- und 8-mm- sowie 10-mm-Probenröhrchen bei Raumtemperatur.

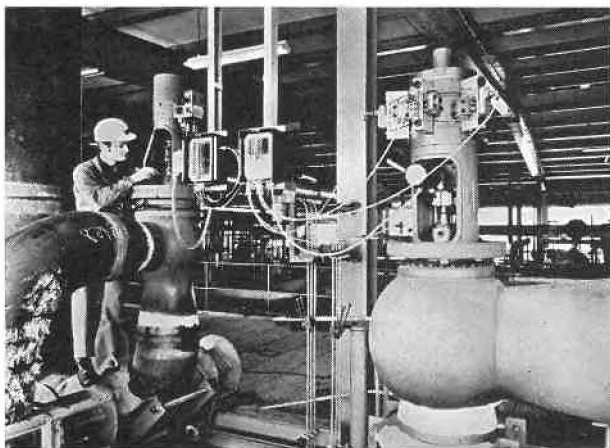
Die flexible Programm-Software ermöglicht nebst Routinemessung auch anspruchsvolle wissenschaftliche Experimente, wie z. B. Spin-Gitter-Relaxationsmessungen sowie verschiedenartige gepulste Doppelresonanzexperimente.



**Gebrüder Sulzer Aktiengesellschaft, CH-8401 Winterthur**

Die Ausstellungsobjekte: Halle 4, Stand D 16/17 – E 17/18:

- Modell einer Einheit zur Endanreicherung des D<sub>2</sub>O in der Schwerwasseranlage Baroda (Indien), gebaut von Sulzer (Winterthur), Air Liquide (Paris) und Compagnie de Construction Mécanique, Procédés Sulzer (Paris). Die Anlage entzieht dem Synthesegas einer Ammoniakfabrik die Deuteriumatome im Wasserstoff.
- 2 Sulzer-Füllkörper, Typen BX und CY, in rostfreiem Stahl und Bronze, für Rektifizierkolonnen, insbesondere im Vakuum. Durchmesser 2 m.
- Neuentwickelte Sulzer-Mischelemente, die sich speziell für das statische Mischen von Fluiden, zum Dispergieren unmischbarer Flüssigkeiten und für den Stoffaustausch zwischen Gasen und Flüssigkeiten eignen. Dank dem engen Verweilzeitspektrum kann das Mischelement als Reaktoreinbau verwendet werden. Es ist in verschiedenen Metallen und Kunststoffen erhältlich. Die Geometrie der Mischelemente läßt sich sowohl dem Mischproblem als auch dem zulässigen Druckabfall anpassen. Der «scale-up» ist problemlos. Das ausgestellte Modell zeigt die Mischwirkung. Halle 5, Stand B 15-19 – C 15-19:
- 6 Kolben des Sulzer-Labyrinth-Kolbenkompressors, Typ 6 D 375-3A, zur ölfreien Verdichtung von Luft und Gasen. Fördermenge 11 300 m<sup>3</sup>/h. Druck 45 atü, Leistungsbedarf 2600 PS.
- Elektromechanischer Klappantrieb, Typ DSM 400. Nennmoment 400 mkg, Stellzeit 13 bis 75 sec für 90°, Antrieb explosionsgeschützter 3-Ph-Asynchronmotor. Steuereinheit: Halbleiterleistungsschalter mit dynamischer Bremse, elektronischer Drehmomentüberwachung (*solid state*) ohne mechanischen Schalter und Positionierverstärker. Stellungsmelder R-SG10.
- Elektromechanischer Stellantrieb, Typ SMF 40. Stellkraft 4000 kg, Stellgeschwindigkeit 76 bis 860 mm/min, Antrieb zwei 3-Ph-Asynchronmotoren. Steuereinheit: Schrittreger für Asynchronmotoren in Halbleitertechnik, Typ SAM 6000. Stellungsmelder R-SG10 + 2K + P.
- Regelschrank, Typ S 20, zur Unterbringung der Regler und der elektronischen Hilfsgeräte.
- Elektromechanischer Stellantrieb, Typ SMF 16, mit Keilplattenschieber, Typ KPS 250. Stellkraft 16 000 kg, Stellgeschwindigkeit 62 bis 680 mm/min, Antrieb 3-Ph-Asynchronmotor. Steuereinheit: Halbleiterleistungsschalter mit elektronischer Drehmomentüberwachung (*solid state*) ohne mechanische Schalter. Stellungsmelder R-2K+P. Keilplattenschieber: Druck 240 atü, Temperatur 500 °C.
- Elektromechanischer Stellantrieb SMFI mit Speisewasser-ventil, Typ SW 56, Stellkraft 1000 kg, Stellgeschwindigkeit



Montage von Sulzer-Regelventilen in einem Großkraftwerk

35 bis 325 mm/min, Antrieb 1-Ph-Asynchronmotor. Steuereinheit: Halbleiterleistungsschalter mit dynamischer Bremse und Positionierverstärker. Stellungsmelder R-2P+4K. Druck des Ventils 350 atü, Temperatur 300 °C, Durchfluß 120 t/h.

## Notizen

### Schwedische Warnung vor Kunststoffnestkisten

Im Verlaufe von zwei Jahrzehnten hat der schwedische Ornithologe *Henrik Johansson* in einem staatlichen Parkgebiet etwa 100 km nordwestlich von Stockholm 3550 Nestkisten untersucht und dabei festgestellt, daß die für Luft und Feuchtigkeit undurchlässigen Nestkisten aus Bakelit oder einem anderen Kunststoff für diese Zwecke völlig ungeeignet sind; denn durch die Nestwärme entsteht in den Nestkisten Feuchtigkeit, die sich als Schwitzwasser an den Innenwänden niederschlägt und für die frisch geschlüpften oder Jungvögel ausgesprochen lebensgefährlich ist. Aus Holz hergestellte Nestkisten haben diesen Nachteil nicht, da sie «atmen». Die Feuchtigkeit wird durch den Atem und durch die hohe Körpertemperatur der Vögel verursacht. Hierdurch werden diese feucht und erkälten sich.

Zwei Singvogelarten haben darunter besonders stark gelitten, nämlich Fliegenschnäpper (*Muscicapa grisola*) und Kohlmeisen (*Parus major*), in deren Nestkisten aus Kunststoff nicht weniger als 31 % der Bruten eingegangen sind. Wie der schwedische Ornithologe annimmt, haben auch viele Altpaare die Kunststoffnestkisten verlassen, weil sie sich darin offenbar nicht wohlfühlten haben. Bi

### Fleisch ohne «gesättigtes Fett» könnte Herzkrankheiten eindämmen

«Gesättigte» tierische Fette aus dem Fleisch und aus der Butter werden beschuldigt, die Sklerose («Verkalkung») der Arterien mit ihren Folgen für das Herz zu fördern. Sie erhöhen den Cholesterolgehalt des Blutes, und dies bedeutet ein Gefahrenmoment für den Patienten, der daher die Aufnahme gesättigter Fette einschränken sollte.

Nun haben einige findige australische Wissenschaftler eine Methode entdeckt, Tiere zu züchten, deren Schlachtfleisch Fette mehrfach ungesättigten Charakters enthält.

Eine Arbeitsgemeinschaft aus der wissenschaftlichen und industriellen Forschungsorganisation des australischen Commonwealth berichtete über ihre Erfahrungen mit mehrfach ungesättigten Fetten, die sie Schafen und Rindern zum normalen Futter hinzusetzten. Allein die Bakterien, die normalerweise im Pansen der Tiere bei der Verdauung mithelfen, bewirkten eine Hydrogenisierung und damit Sättigung der zugeführten Fette.

Die Forscher fanden nun eine Lösung dieses Problems, indem sie ungesättigte Fettgaben mit einer Mischung von Leinöl, Formalin und Natriumcaseinat überziehen konnten. Ein solcher Überzug schützt die Fette vor der Einwirkung der Bakterien.

Kühe, die einen solchen Fettzusatz erhielten, gaben schon nach 24 Stunden eine Milch ab, die vorwiegend ungesättigte Fette enthielt. Nach mehreren Wochen einer solchen Fütterung merkte man, daß auch der Fettgehalt im Fleisch dieser Tiere ungesättigten Charakter hatte.

Die australische Arbeitsgruppe machte auch die Beobachtung, daß freiwillige Versuchspersonen, die Fleisch und Milch dieser Art als Nahrung aufnahmen, in einem Monat eine Senkung des Cholesterolspiegels um 10 % aufwiesen.

Der Geschmack dieses Fleisches bleibt unbeeinflusst, und die Gesteuerungskosten erhöhen sich nur um einige Cents pro Pfund.

Pharma Information, Basel

# Zerbrechen Sie sich immer noch den Kopf mit Formeln und Tabellen?



Hier steckt mehr drin!



Verglichen mit dem HP-35 scheint der gewöhnliche Taschenrechner mit vier Grundrechenarten nicht viel mehr als ein primitiver Abakus zu sein.

Denn diese kleine Maschine schafft viel mehr als simple Arithmetik: Der HP-35 berechnet Logarithmen, Wurzeln, Potenzen, Winkel- und andere Funktionen in Sekundenbruchteilen auf zehn Stellen!

## Viele Funktionen - viele Möglichkeiten

Nach bewährtem Computerkonzept besteht das Herz des HP-35 aus 5 MOS-Halbleiter-Chips, die soviel leisten wie 30000 Transistoren. Und das in einem Gerät von 147 x 81 mm! Durch Einführung neuartiger Konstruktionsprinzipien gelang Hewlett-Packard die Entwicklung eines völlig neuen Mini-Rechners. Ob Sie Ingenieur oder Wissenschaftler, Statistiker oder Vermesser sind, der HP-35 wird für Sie bald so unentbehrlich sein wie Ihr Notizblock.

Der HP-35 hat 5 Speicher: 4 Arbeitsspeicher und 1 Konstantenspeicher. Damit wird das Notieren von Zwischenlösungen praktisch überflüssig.

Der Rechenbereich des HP-35 umfasst 200 Dekaden  $\pm (10^{-99}$  bis  $10^{99})$ . Hier nun einige Beispiele, die er in Sekunden löst:

**HEWLETT  PACKARD**

Hewlett-Packard (Schweiz) AG  
Zürcherstrasse 20, 8952 Schlieren  
Tel. 01 98 20 55  
Zweibüro: 1214 Vernier/Genève

Fachgebiet	Problem	Formel
Wissenschaft	Räumlicher Aufwinkwinkel einer Punktquelle	$\Omega = 2\pi \left[ 1 - \sqrt{\frac{1}{\epsilon^2 + 1}} \right]$
Technik	Impedanz eines geschlitzten Zylinders	$Z_0 = \frac{129}{\log_e (\cot^2 \frac{\alpha}{2} + 1) \cot^2 \frac{\alpha}{2} - 1}$
Navigation	Grosskreis-Entfernung	$a = 60 \text{ arc cos} (\cos B \cos C + \sin B \sin C \cos A)$
Vermessungswesen	Abstand zu den Koordinaten	$d_{12} = \sqrt{(E_2 - E_1)^2 + (N_2 - N_1)^2}$

Der HP-35 zeigt die Resultate als 10-stellige Zahlen an. Während des Rechenvorganges hält er das Dezimalkomma automatisch an der richtigen Stelle. Dateneingabe und Resultatanzeige in Fest- oder Gleitkomma-Darstellung auf hellen Halbleiter-Leuchtdioden (LED's).

## Funktionsbereit - immer und überall

Der HP-35 wird wahlweise direkt vom Wechselstromnetz oder von seinen internen wiederaufladbaren Batterien gespeist. Dabei kann er auch während des Aufladens weiterbenutzt werden. Sie bekommen ihn betriebsbereit zusammen mit einem Weichlederetui, einem Reise-Etui, mit Batterieaufladegerät und einer umfassenden Gebrauchsanleitung (mit Anwendungsbeispielen aus vielen Fachgebieten). Ausserdem ein volles Jahr Garantie, die Ersatzteile und Arbeitszeit umfasst.

Sie werden schon bald sehen, dass der HP-35 sowohl in Ihrem Berufs- als auch in Ihrem Privatleben von unschätzbarem Wert sein kann. Mit ihm berechnen Sie komplexe Probleme ebenso leicht wie den besten Flug- oder Segelkurs.

## 10 Tage ausprobieren:

Mehr als 50000 HP-35 Mini-Rechner helfen nun schon ihren Besitzern Zeit und Geld sparen. Probieren Sie es selbst. Sie brauchen nur den Coupon auszufüllen. Sie bekommen dann Ihren HP-35 für 10 Tage unverbindlich zur Ansicht. Sollte der HP-35 nicht restlos Ihre Erwartungen erfüllen, senden Sie ihn uns einfach zurück. Der Preis für den HP-35 beträgt Fr. 1550.- Bei Zahlung innerhalb 10 Tagen nach Erhalt der Rechnung können Sie 2% Skonto sparen.

## Bestellformular

PH

Hewlett-Packard (Schweiz) AG  
Zürcherstrasse 20, 8952 Schlieren

Bitte senden Sie mir den HP-35 mit Zubehör per Einschreiben für Fr. 1550.- inkl. Versandkosten. Für das Gerät übernimmt Hewlett-Packard volle Garantie für ein Jahr. Sollte ich nicht vollkommen zufrieden sein, schicke ich den HP-35 mit Zubehör innerhalb von 10 Tagen gegen vollständige Rückerstattung der Bestellsumme zurück.

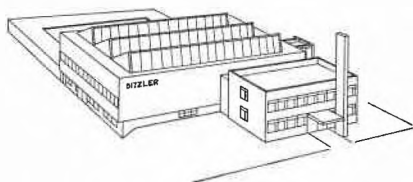
### Ich wähle folgende Zahlungsart:

- Rechnung an meine Firma über Fr. 1550.- Bestellung liegt bei.
- Ich spare Fr. 62.- (Vorauszahlungsrabatt) Scheck oder Postscheck über Fr. 1488.- liegt bei.
- Natürlich gilt in beiden Fällen das 10-Tage-Rückgaberecht. Das Angebot gilt 30 Tage.

Name \_\_\_\_\_  
Firma \_\_\_\_\_  
Abteilung \_\_\_\_\_  
Adresse \_\_\_\_\_  
Datum \_\_\_\_\_  
Unterschrift \_\_\_\_\_

Wir suchen einen **Assistenten**  
**ins chemisch-toxikologische Laboratorium**

für Rückstandsanalytik bei Lebensmitteln tierischer Herkunft und Arbeiten zum Metabolismus von Arzneistoffen und Umweltgiften mit Hilfe von UV- und Atomabsorptions-Spektrometrie, Gaschromatographie und radioaktiver Tracertechnik. Ausarbeitung einer Dissertation ist möglich. Auskunft erteilt Prof. Dr. med., Dr. phil. II Ch. Schlatter, Veterinär-Physiologisches Institut der Universität, Winterthurerstraße 260, 8057 Zürich.



**DITZLER**

AKTIENGESELLSCHAFT

4143 DORNACH b/Basel  
 Tel. 061-72 45 45

Wir planen, bauen und montieren für die  
 Chemischen Industrien

**Kunststoff-Anlagen, Apparate,  
 Behälter, Armaturen,  
 Laboreinrichtungen,  
 Rohrleitungs- und Lüftungsanlagen**

**Laborgeräte aus PTFE «GAFLO»**

dem modernen, hochresistenten Werkstoff

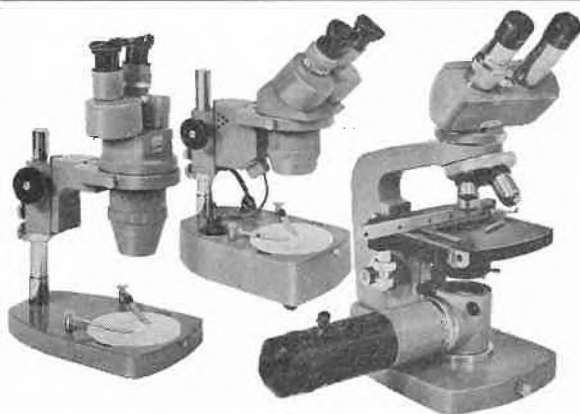
Becher  
 Tiegel  
 Magnetrührstäbchen

Flaschen  
 Schalen

prompt ab Lager Zürich



**DR. BENDER & DR. HOBEIN AG**  
 8042 Zürich Tel. 01 26 17 77



**ADMIRAL hat genau das Richtige für jeden,  
 der mit einem Mikroskop arbeitet.**

Vom einfachen Schülerinstrument bis zum Hochleistungs-Forschungsmikroskop. ADMIRAL-Mikroskope zeichnen sich aus durch:

- grösste Qualität
- höchste Präzision
- guten Preis
- erstklassigen Service
- grosses Zubehörprogramm



Verlangen Sie die detaillierte Dokumentation!  
 Generalvertretung für die Schweiz:  
 Gujer, Meuli + Co., Postfach, 8953 Dietikon.

# Kühlflüssigkeiten und Kälteträger

ihre Eigenschaften und der  
Schutz gegen ihre korrosive  
Wirkung

Dr. sc. techn. Luigi Piatti

190 Seiten.  
63 Abbildungen.  
Leinen Fr./DM 28,-

Nicht nur die fortschreitende  
Industrialisierung, auch neue  
Kühlaufgaben in vielen  
technischen und weiteren  
Bereichen, u. a. die Klima-  
tisierung von der Allgemein-  
heit oder auch dem einzelnen  
dienenden Räumen, haben  
bekannte Probleme, die Kühl-  
flüssigkeiten und Kälteträger  
betreffen, kompliziert und  
stellen an diese neue Anfor-  
derungen. Insbesondere  
die Fragen der Metall-  
schädigung durch Korrosion  
und ihre Vermeidung durch  
geeignete Hemmstoffe wurden  
wichtiger.

Mit solchen Aufgaben  
hatte sich der Autor im Laufe  
seines viereinhalb Jahrzehnte  
währenden technischen  
Schaffens in vielen Ländern  
Europas und in Übersee  
vielfach zu befassen. Dabei  
gewann er den Eindruck, daß  
den mit ähnlichen Arbeiten  
Beschäftigten eine nicht zu  
umfangreiche Darstellung  
der Materie nützlich sein  
könnte.

Verlag Sauerländer Aarau und Frankfurt am Main

# LABORA<sup>2000 S</sup>

LABORA  
für Qualitäts-  
Laborarmaturen

2000  
für Form und Konzeption  
der Zukunft

S  
für System

Labora 2000 S ist ein neues System für Laborarmaturen mit folgenden Vorteilen:

**Mühe**lose Anpassung an jede Norm.  
**Kombinationsmöglichkeiten** unbeschränkt.  
**Keine Lieferverzögerungen** bei Sonderwünschen.  
**Günstige Preise** durch Serienproduktion der Baukastenteile.  
**Modernste Form**, welche je im Armaturenbau erreicht wurde.  
**Tadelloser Säureschutz** durch elektrostatische Einbrennlackierung.  
**Klare Kennzeichnung der Medien** durch verschiedenartige Griffe und Farbwahl bei der Einbrennlackierung.



**Qualität** durch sorgfältige Fabrikation, bestgeeignete Dichtungen je nach Medium, rostfreie Chromstahlsitze usw. und langjährige Erfahrung in der Herstellung konventioneller Laborarmaturen, Gehäuse, Verlängerungen und Tüllen in Messing, auf Wunsch in Bronze oder rostfreiem Stahl.

In- und ausländischer Patentschutz

Verlangen Sie Dokumentation oder Vorführung durch den Hauptsitz oder eine Filiale.

**RN  
CO**

## R. Nussbaum & Co. AG

4600 Olten 1

Verkaufsdepot  
mit Reparaturwerkstatt und  
galvanischer Anstalt in:

8045 Zürich, Eichstraße 23  
Telephon 01 35 33 93  
Telex 53 077

4000 Basel, Hammerstraße 174  
Telephon 061 32 96 06  
Telex 62 857

Metallgießerei und  
Armaturenfabrik  
Telephon 062 21 33 33  
Telex 68 248

1000 Lausanne,  
12, chemin des Avelines  
Telephon 021 25 61 47  
Telex 24 826

A new indispensable work of reference in Inorganic Chemistry

# COMPREHENSIVE INORGANIC CHEMISTRY

6000 pages (approx) 245mm(9<sup>5</sup>/<sub>8</sub>" )x168mm(6<sup>5</sup>/<sub>8</sub>" )

- The most modern and authoritative standard reference work and literature guide to Inorganic Chemistry

Compiled under the editorial control of

**J C Bailar Jr**    **H J Emeléus FRS**  
**† Sir Ronald Nyholm FRS**    **A F Trotman-Dickenson**

- Written by 71 of the world's most eminent research workers, industrial practitioners and teachers in chemistry.
- Easy retrieval – each volume has an individual subject index and the fifth volume contains a master index to the entire work.

#### Contributors:—

E W Abel <i>PhD, DSc, FRIC</i>	S H Eberle <i>PhD</i>	J A Lee <i>BSc, PhD</i>	J Rydberg <i>DSc</i>
C J Adams <i>MA, DPhil</i>	E A V Ebsworth <i>DSc, FRIC</i>	J O Liljenzin <i>tekn Dr</i>	M Schmidt <i>PhD</i>
S Ahrland <i>PhD</i>	D A Everest <i>PhD, FRIC, AMINN</i>	S E Livingstone <i>DSc, FSTC</i>	B L Shaw <i>BSc, PhD</i>
B J Aylett <i>MA, PhD</i>	R D Goodenough <i>BSc</i>	K M MacKay <i>PhD</i>	W Siebert <i>BSc, PhD</i>
K W Bagnall <i>DSc, FRIC</i>	J C Green <i>PhD</i>	P G Mardon <i>MA</i>	F O Sladky <i>PhD</i>
A J Banister <i>PhD</i>	M L H Green <i>BSc, PhD</i>	J A C Marples <i>MA</i>	K C Smith <i>BSc, FRIC</i>
N Bartlett <i>DSc</i>	N N Greenwood <i>PhD, ScD, FRIC</i>	A G Massey <i>DSc</i>	J D Smith <i>MA, PhD</i>
O F Beumel <i>Jr PhD</i>	W P Griffith <i>PhD, DSc</i>	G W C Milner <i>DSc, FRIC, AInstP</i>	V A Stenger <i>DSc</i>
D J M Bevan <i>PhD</i>	P Hagenmuller <i>DSc</i>	T Moeller <i>PhD</i>	N R Thompson <i>BSc, PhD</i>
D C Bradley <i>PhD, DSc</i>	W A Hart <i>PhD</i>	D Nicholls <i>PhD, ARIC</i>	P Thornton <i>BSc, PhD</i>
D Brown <i>PhD, DSc</i>	A K Holliday <i>DSc, FRIC</i>	T A O'Donnell <i>PhD, DSc</i>	A D F Toy <i>PhD</i>
R J H Clark <i>PhD, DSc, FRIC</i>	G Hughes <i>BSc, PhD</i>	R D Peacock <i>PhD, DSc</i>	N I Tucker <i>BSc, PhD</i>
A H Cockett <i>BSc</i>	B F G Johnson <i>BSc, PhD</i>	G Phillips <i>ARIC</i>	J J Turner <i>MA, PhD, FRIC</i>
J A Connor <i>PhD</i>	K Jones <i>PhD</i>	P E Potter <i>BSc, PhD</i>	R C Vickery <i>DSc</i>
R Davis <i>BSc, PhD</i>	C Keller <i>PhD</i>	P Powell <i>MA, DPhil, FRCO</i>	K Vrieze <i>PhD</i>
R M Dell <i>BSc, PhD</i>	R D W Kemmitt <i>PhD</i>	J E Prue <i>MA, DPhil</i>	K Wade <i>PhD, DSc</i>
M F A Dove <i>MA, PhD</i>	D L Kepert <i>PhD</i>	E G Rochow <i>PhD</i>	S M Walker <i>BSc, PhD</i>
A J Downs, <i>MA, PhD</i>		C L Rollinson <i>BSc, PhD</i>	T P Whaley <i>PhD</i>

**Publication Price £165.00/\$388.50.**

Please write to address most convenient for a full colour twenty page descriptive brochure.

Published by Pergamon Press Ltd, Headington Hill Hall, Oxford OX3 0BW

Distributed in the Western hemisphere by Compendium Publishers, Maxwell House, Fairview Park, Elmsford NY 10523, USA



## Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes 1973

Der Preis im Betrag von 5000 Franken wird im Frühjahr 1974 anlässlich eines Symposiums über Makromolekulare Chemie für eine hervorragende Arbeit auf dem Gebiete der

### Makromolekularen Chemie

verliehen. Es werden persönliche Bewerbungen wie auch Vorschläge von Drittpersonen berücksichtigt, die bis spätestens am 1. Dezember 1973 zusammen mit den entsprechenden veröffentlichten oder unveröffentlichten Arbeiten im Doppel an den Vorsitzenden der begutachtenden Kommission, Prof. Dr. W. Simon, ETH, Universitätstraße 6/8, 8006 Zürich, eingereicht werden. Die Arbeit soll in der Schweiz ausgeführt worden sein oder von einem Schweizer Bürger im Ausland stammen. Es werden vornehmlich jüngere, nicht habilitierte Bewerber berücksichtigt. Auskünfte erteilt der Vorsitzende der begutachtenden Kommission.



Walter Burri zum 60. Geburtstag

Der langjährige und verdiente Quästor des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Walter Burri, wird am 5. Juli 1973 60jährig. Dieses Anlasses zu gedenken freuen sich seine Kollegen im Vorstand zusammen mit den Mitgliedern des S Ch V.

Unser Jubilar, Bürger von Schüpfen (BE), wuchs in Bern auf, allwo er auch die Schulen durchlief. Im Technikum Burgdorf besuchte er die Chemieabteilung und schloß 1936 als einer der ersten Schüler von Dr. Max Lüthi, Präsident des S Ch V, das Studium als dipl. Chemiker ab. In späteren Jahren erwarb er sich mit Erfolg den im Register der Ingenieure, Architekten und Techniker eingetragenen Titel Ing.-Chem.

Bis zu seinem Eintritt in die Schweizerische Unfallversicherungsanstalt (SUVA) in Luzern im Jahre 1948 arbeitete Walter Burri bei verschiedenen Firmen in führender Stellung als Laboratoriums- und Betriebsleiter. Im Außendienst der

Sektion Chemie der SUVA entfaltet er, vorerst als technischer Inspektor und nach Beförderungen bis zum technischen Experten, ein erfolgreiches Wirken. Von diesem zeugt u. a. die Hochschätzung, welche die Firmen und Betriebe aus seinem Arbeitsbereich seinen Beratungen zollen.

Der S Ch V darf Walter Burri vom 27. Oktober 1940 an, also seit bald 33 Jahren, zu seinem Vorstandsmitglied zählen, und seit 1945 amtet er als gewandter, die Belange des S Ch V umsichtig wahrer Kassier. Dessen Aufgaben haben vorab in den letzten 17 Jahren durch die Aktivierung der Vortragstätigkeit des S Ch V, der Durchführung von Symposien und der ILMAC-Veranstaltungen sowie der Schaffung von Fonds, wie z. B. des Wilhelm-Buser-Fonds, des Zeitschriftenfonds und des Fonds Berufsbildung, gewaltig zugenommen. Für die Leistungen, welche der Jubilar eh und je für den S Ch V erbringt, danken wir ihm bestens. In unseren Dank eingeschlossen sei aber auch Frau Burri für die tatkräftige Unterstützung ihres Gemahls.

Vorstandskollegen und Mitglieder des S Ch V sowie ein großer Freundeskreis gratulieren Walter Burri herzlich zum 60. Geburtstag und wünschen ihm die Erhaltung seiner guten Gesundheit und viele weitere glückliche Jahre. PKo.

### Neue Mitglieder

PD Dr. Kurt Grob, Riedenerstraße 42, 8304 Wallisellen  
 Hans-Ulrich Von Weissenfluh, dipl. Chem. ETH, Sennhof,  
 8332 Russikon  
 Claudio Abächerli, dipl. Chem. ETH, Via Nosedo 3,  
 6900 Massagno

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



6. Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie  
 4. Treffen für Chemie (Vortragsreihen)  
 10. bis 14. September 1974 in Basel

## Chronik



**Professor H. Zollinger  
zum neuen Rektor  
der ETH Zürich gewählt**

Die Konferenz der Professoren der ETH Zürich hat am 21. Mai Dr. H. Zollinger zum Rektor der ETH Zürich für 1973 bis 1975 gewählt. Er wird den derzeitigen Rektor, Prof. Dr. Pierre Marmier, am 1. Oktober ablösen.

Heinrich Zollinger, 1919 in Aarau geboren, ist Bürger von Zürich und Küsnacht. Er besuchte die Primarschule in Aarau und Zürich, dann das Zürcher Kantonale Gymnasium. Ab 1939 studierte er an der ETH Chemie und erwarb 1943 das Diplom als Ingenieur-Chemiker. 1943/44 folgte die Doktorarbeit und 1944/45 Tätigkeit als Vorlesungsassistent bei Professor H. E. Fierz. Während fünfzehn Jahren war Professor Zollinger in der wissenschaftlichen Abteilung des Farbdepartements der Ciba AG tätig. Zahlreiche Veröffentlichungen zeugen von seinen Forschungen auf dem Gebiet der Farbstoffe. Von 1956 bis 1960 betreute er die Ausbildung neu eintretender Chemiker. Nach einem Studienaufenthalt am Massachusetts Institute of Technology (1951/52) folgte die Habilitation für Farbstoffchemie an der Universität Basel, wo er bis 1960 als Privatdozent wirkte. 1960 wurde er Assistenzprofessor an der ETH, 1962 außerordentlicher und 1967 ordentlicher Professor für Farbstoff- und Textilchemie. 1967–69 war er Vorsteher des Technisch-Chemischen Laboratoriums, 1968–70 Vorstand der Abteilung für Chemie. – Mehrfach folgte Professor Zollinger dem Ruf, als Gastdozent im Ausland zu unterrichten: 1968 School of Textile Technology, University of New South Wales, Kensington (Sydney); 1970/71 Division of Natural Sciences, University of California, Santa Cruz; 1973 Weizmann-Institut, Rehovot (Israel).

Zu seinen Forschungen gehören grundlegende Untersuchungen über chemische Reaktionsmechanismen, vor allem in Verbindung mit technisch-chemischen Problemen, zahlreiche Arbeiten auf den Gebieten der Farbstoffchemie und der Textilveredlungsprozesse sowie verschiedene interdisziplinäre Studien. Er ist Autor von 150 wissenschaftlichen Veröffentlichungen und drei Büchern, die zum Teil in andere Sprachen übersetzt worden sind. Preise und Ehrungen: Alfred-Werner-Preis (1959), Ruzicka-Preis (1960), Herbert Levinstein Award (1964), Conrad-Preis für Textilchemie (1970), Fellow des Crown College der University of California (1971). Professor Zollinger ist erst der zweite Chemiker, der zum Rektor der ETH Zürich gewählt worden ist. Die Amtszeit des ersten Chemikerrektors liegt 54 Jahre zurück.

### Ehrungen

*Friedrich-Miescher-Preis.* Der von der Schweizerischen Gesellschaft für Biochemie geschaffene, vom Friedrich-Miescher-Institut der Ciba-Geigy AG gestiftete Friedrich-Miescher-Preis, der mit 5000 Franken dotiert ist, wurde Dr. Kaspar Heinrich Winterhalter, Privatdozent für Molekularbiologie an der ETH Zürich, verliehen. Der Preisträger

hat die Zusammenhänge zwischen der Struktur und der Funktion von Proteinen, vor allem des Hämoglobins, bearbeitet.

*Alfred-Werner-Preis.* Die Schweizerische Chemische Gesellschaft hat den Alfred-Werner-Preis mit Medaille Dr. André Merbach, Professor für anorganische Chemie an der Universität Lausanne, für seine Arbeiten über Struktur, Stabilität und Dynamik der Addukte von Metallhalogeniden durch Kernresonanz-Spektroskopie verliehen.

Die Mathematisch-naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Uppsala hat Walter Heitler, ordentlicher Professor für theoretische Physik an der Universität Zürich, die Würde eines Ehrendoktors verliehen.

### Ernennungen

*Universität Basel.* Es haben sich habilitiert: Dr. Robert Yuan für Molekularbiologie, Dr. Johann Martin Jungen für Quantenchemie, Dr. Roger Wetzel für Mineralogie und Petrographie. – Mit Lehraufträgen betraut wurden PD Dr. Max Keller für Biochemie, PD Dr. Guido Schönenberger für Medizinische Biochemie, PD Dr. Stefan Graeser für Mineralogie. – Dr. Jürgen Vogt wurde ein Lektorat für Instrumentalanalyse übertragen.

*Universität Zürich.* Dr. Hans Heiner Storrer wurde als Assistenzprofessor für Mathematik gewählt und PD Dr. Philipp Christen als Assistenzprofessor für Biochemie an der Medizinischen Fakultät.

*Schweizerische Vereinigung für Ernährung.* Dr. J. C. Somogyi, Titularprofessor für Hygiene und Ernährungsforschung der Universität Zürich, wurde als Nachfolger von Prof. Dr. Guido Fanconi zum Präsidenten der Schweizerischen Vereinigung für Ernährung gewählt. Zum Vizepräsidenten der Vereinigung wurde Prof. Dr. H. R. Mühlemann, Zürich, gewählt.

### Gestorben

*Professor Charles Rouiller.* Der Rektor der Universität Genf, Professor Charles Rouiller, ist im Alter von 51 Jahren gestorben. Der Verstorbene wurde 1958 als ordentlicher Professor für Histologie und Embryologie an die Medizinische Fakultät der Universität Genf berufen. 1971 wurde er mit dem Otto-Naegeli-Preis, der höchsten in der Schweiz verliehenen Auszeichnung für die medizinische Forschung, geehrt.

*Professor A. Fleisch.* Der Präsident der Eidgenössischen Kommission für Kriegsernährung von 1939 bis 1945, Professor Alfred Fleisch, ist im Alter von 81 Jahren gestorben. Er war der Erfinder zahlreicher medizinischer Apparate. Sein Werk umfaßt etwa 300 Publikationen und Bücher über Kreislauf, Atmung und Ernährung.

*Professor R. Parker.* Im Alter von 80 Jahren starb Prof. Dr. Robert Parker, ehemals Professor für Mineralogie und Petrographie und Konservator der Mineralogisch-Petrographischen Sammlung der ETH Zürich.

*Edouard Dussy.* In Riehen starb im 89. Lebensjahr alt Direktor E. Dussy, der von 1901 bis 1950 in der Farbstoffabteilung der Ciba AG tätig war. Überdies wirkte er als Fachexperte bei verschiedenen Handelsvertragsverhandlungen mit dem Ausland, als Mitglied der Clearing-Ausschüsse für die Oststaaten im Vorort des Schweizerischen Handels- und Industrie-Vereins, als Vorstandsmitglied der holländisch-schweizerischen Handelskammer sowie als Mitgründer und Präsident der Genossenschaft für den schweizerisch-ungarischen Zahlungsverkehr. Besondere Verdienste erwarb er sich um die Förderung des kaufmännischen Nachwuchses.

## Berichte Informationen

### Siegfried AG, Zofingen, 100 Jahre

Nach einer Einführung ins Werk der bekannten Schweizer Firma Siegfried AG, Fabrik für chemisch-pharmazeutische Präparate, fand im Kreise von über hundert Gäste auf Schloß Lenzburg die Feier ihres 100jährigen Bestandes statt.

Den Kernpunkt der Feier bildete neben den Gratulanten, Behörden und Vertretern aus Handel und Industrie die

#### Jubiläumsansprache

von alt Bundesrat Dr. h. c. Hans Schaffner. Der ehemalige Vorsteher des Eidgenössischen Volkswirtschaftsdepartementes zog vorerst eine Parallele zwischen der 1873 vom Aargauer Bundesrat Welti vorgelegten neuen Verfassung der Eidgenossenschaft und dem im gleichen Jahr vom Zofinger Apotheker Benoni Siegfried gegründeten Unternehmen. Beide Taten entsprangen dem hochgemuten, schöpferischen Liberalismus. Der Jubiläumstag zeigt, wie die Gründung von Benoni Siegfried durch beharrliche Anstrengungen auf einen nicht immer leichten Weg zu Erfolg und Geltung führten. Solche Fälle gibt es noch viele in der Schweiz. Die Summe privatwirtschaftlicher Anstrengungen machte aus dem armen Alpenland einen Hort des Wohlstandes, der keinen Vergleich mit dem Ausland zu scheuen braucht.

Auf dem Grundsatz der Handels- und Gewerbefreiheit entfaltete sich bis in die zwanziger Jahre dieses Jahrhunderts die schweizerische Wirtschaft. Die Nachkriegszeit, die große Krise und der Zweite Weltkrieg führten dann zu außerordentlichen Eingriffen. Die seitherige Entwicklung zeigt aber, daß die schweizerische Wirtschaft dadurch des Waltens des Marktes nicht völlig entwöhnt wurde. Eine Rückkehr zum schrankenlosen Manchester-Liberalismus gab es allerdings nicht, was in den 1947 vom Volk angenommenen Wirtschaftsartikeln der Bundesverfassung zum Ausdruck kommt. Für eine aktive Konjunkturpolitik fehlt jedoch bis heute die Grundlage, weshalb jeweils zu Dringlichkeitslösungen gegriffen werden mußte, wie jetzt wieder in den fünf dringlichen Bundesbeschlüssen vom Dezember 1972. Die Wirtschaft tendiert auf ein freies Spiel der Kräfte, wobei aber der Staat die rechtlichen, ökonomischen und sozialen Rahmenbedingungen setzt. Die Mehrung des materiellen Wohlstandes ist nur möglich, wenn der erarbeitete Produktionsertrag alle Ansprüche zu decken vermag. Diese Ansprüche erfahren heute eine kumulative Steigerung, was im Widerspruch steht zu den Schlagworten gegen die Industrie- und Leistungsgesellschaft und vom Wohlstandsmalaise.

Dem Streit zwischen der monetaristischen und der einkommenspolitischen Schule gegenüber ist eher Skeptizismus am Platze. Zu leicht übersieht man bei solchen Auseinandersetzungen, daß die tiefste Ursache der Inflation im hartnäckigen Kampf aller um die Neuverteilung des nationalen Wohlstandes liegt.

Nach einem Hinweis auf die Krisenzeichen im Innern (die Ausgaben der gesamten öffentlichen Hand stiegen von 1950 bis 1972 um 569 %, das Bruttosozialprodukt stieg aber «nur» um 450 %) sprach Dr. Schaffner von den «bösen Winden», die sich draußen erheben. Das Außenhandelsklima hat sich durch Frankenaufwertung – zusätzlich zur offiziellen Aufwertung durch das Floaten – verschlechtert. Was die Handelspolitik mühsam erkämpfte (Zollsenkungen), geht so wieder verloren, oder, wie alt Bundesrat Schaffner wörtlich sagte: «Die Währungs- und Währungs- bringt uns um die Früchte unserer erfolgreichen Handels- politik.» Dennoch will der Redner nicht resignieren. Ge-

genüber den unter Druck sich vollziehenden Strukturber- einigungen sei Wehleidigkeit nicht am Platz. Die Lebens- kraft eines mittleren Unternehmens wie der Siegfried AG beweise, daß es auf Größe allein nicht ankomme. Die jubi- lierende Firma habe für sich ein realistisches, sehr über- zeugendes Leitbild herausgearbeitet. Dazu und zum Willen zur Selbständigkeit sei ihr nur zu gratulieren.

#### Neue Publikationen

Wir möchten unsere Leser auf folgende Publikationen auf- merksam machen:

##### *La suisse horlogère*

(administration et rédaction: 65, avenue Léopold-Robert, 2301 La Chaux-de-Fonds)

widmet ihre Nr. 16 vom 19. April 1973 dem Thema «La Chimie au service de l'horlogerie». Dr. Yves Dunant, Präsident der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie, führt die Nummer ein, die folgende Artikel enthält: Quelques aspects de l'industrie chimique suisse – Le verre acrylique, sa fabrication et son utilisation dans l'industrie horlogère – La fabrication du rubis synthétique pour l'horlogerie – Le développement des piles utilisées en horlogerie – Les huiles et les lubrifiants: leur importance dans l'horlogerie – La galvanoplastie moderne – L'emploi des solvants dans l'industrie horlogère – La résine acétal dans l'industrie horlogère – Lacke und Farben in der Uhrenindustrie – L'usinage chimique au service de l'industrie horlogère – La chimie dans la fabrication des circuits pour montres électroniques – La récupération des déchets de métaux précieux dans l'horlogerie – Diffusion dynamique et affichages à cristaux liquides – Colorants pour bracelets de montres – Tritium-Leuchtfarben.

##### *Schweizerischer Handels- und Industrie-Verein*

Bericht des Vororts zu seiner 1970 durchgeführten Erhe- bung über den

- Stand des industriellen Forschungs- und Entwicklungs- aufwands
- Einsatz von Akademikern und Absolventen Höherer Technischer Lehranstalten

in der schweizerischen Privatwirtschaft

Das Heft\* (35 Seiten) und ein Tabellenanhang gibt instruk- tiv und erschöpfend Auskunft über die zahlenmäßige Ver- teilung von Akademikern und HTL-Absolventen in den ver- schiedenen Sparten. Wir zitieren aus dem Kapitel «Akade- miker und HTL-Absolventen nach technischen Fachberei- chen und Arbeitsgebieten» den Abschnitt «*Chemie*»:

«Mit insgesamt 3986 Fachleuten – davon 68 % Akademiker – figuriert der Fachbereich Chemie personell an dritter Stelle. Wir haben schon bei der Analyse des Forschungs- einsetzes erwähnt, daß sich hier tendenziell gewisse Ver- lagerungen abzeichnen, indem die für 1976 geschätzte Zu- wachsrate für die Akademiker 36, für die HTL-Absolventen jedoch 46 % beträgt. Bei den 1759 forschungstreibenden Akademikern entfallen 1010 (57,5 %, 1966: 66,2 %) auf das Gebiet der organischen Chemie, mit zahlenmäßigen Schwerpunkten in der Gruppe Farbstoffe, Textilchemie, Leder, Papier (281) und Pharmazeutika (269), gefolgt von Agrochemie (131) und Industriechemikalien (103). Geht man jedoch von der Gesamtzahl in organischer Chemie be- schäftigter Akademiker (1595) aus, einschließlich der in Produktion, Verkauf usw. eingesetzten Kräfte, so figuriert das Gebiet der Pharmazeutika mit 465 Akademikern an der Spitze aller Arbeitsgebiete der Chemie. Dieses Beispiel zeigt, wie sich die Maßstäbe je nach der Position des Be- trachters verschieben.

\* Der Bericht kann für Fr. 8.– beim Vorort des SHIV, Postfach 235, 8022 Zürich, bezogen werden.

Immer vom Gesichtspunkt des Akademikereinsatzes aus betrachtet, finden wir den größten Forschungsanteil von 94 % (82 Kräfte) aller Beschäftigten im Arbeitsgebiet Biochemie, Biophysik inkl. Molekularbiologie und Enzymologie. Es sind dies die Gebiete, die sich in jüngster Zeit durch Förderungsmaßnahmen in der Schweiz stark entwickeln konnten, denen aber auch ein gewisser Anstrich von «Glamour Sciences» anhaftet. Ebenso finden wir Spitzen im Forschungseinsatz von Akademikern auf den Produkten der makromolekularen Chemie, der Farbstoffe, der Lebens- und Futtermitteltechnologie. Als Gegenstück dazu sei die Textilveredlung erwähnt, die als ausgesprochene Domäne der HTL-Absolventen erscheint, die dieses Arbeitsgebiet mit 176 Beschäftigten gegenüber nur 35 Akademikern praktisch beherrschen. Interessanterweise sind jedoch bei beiden Berufsständen prozentual gleiche Anteile – rund zwei Drittel – in F & E eingesetzt.

Es dürfte einleuchten, daß diese knappen, im Rahmen unserer Statistik möglichen Hinweise der heute in allen Sparten des täglichen Lebens festzustellenden Präsenz der Chemie, vor allem aber ihrer außerordentlich dynamisch betriebenen Forschungstätigkeit, in keiner Weise gerecht zu werden vermögen. Es sei beigefügt, daß sich dieser Fachbereich, wie wohl kaum ein anderer, durch einen intensiven Kontakt mit den Hochschulen auszeichnet.

Das breite Spektrum *interdisziplinär verflochtener Problemstellungen* sei anhand eines Beispiels über die Überschneidung von Aufgaben mehrerer Fachbereiche illustriert. So zeigen die nach Wirtschaftsgruppen geordneten Branchenanalysen, daß die Maschinenindustrie eine der beiden höchsten Zuwachsraten von Akademikern (76 %) auf dem Gebiet der Chemie voraussetzt, obschon sie 1970 bereits 136 Chemiker mit Hochschul- und 112 mit HTL-Ausbildung beschäftigt. Genau spiegelbildlich liegen die Verhältnisse bei der chemischen Industrie: eine der höchsten Zuwachsraten für Akademiker (67 %) liegt im Maschinenbau, wo bereits 1970 33 Akademiker und 115 HTL-Absolventen beschäftigt sind. Man sieht: die beiden Disziplinen werden auf gewissen Sektoren vermehrt zusammenarbeiten müssen. Um der Chemie verfahrensgerechte Maschinen liefern zu können, braucht der Maschinenbauer mehr Chemiker und die Chemie mehr Maschineningenieure.

Bezeichnend für die Erwartung grundsätzlich neuer Forschungen und Entwicklungen auf diesem Sektor scheint uns auch, daß bei beiden Arbeitsgebieten die Zuwachsraten der Akademiker gegenüber denjenigen der HTL-Absolventen deutlich überwiegen. Schließlich sei noch das zwischen den beiden Fachbereichen Chemie und Maschinenbau situierte Gebiet der *Verfahrenstechnik* erwähnt, die sich durch ausgesprochen interdisziplinäre Problemstellungen auszeichnet.»

*Anmerkung der Redaktion:* Die Erfahrungen zeigen, daß sich die Verhältnisse relativ rasch verschieben und verändern können. Es muß deshalb nachdrücklich darauf hingewiesen werden, daß die ohne Zweifel interessanten Erhebungen aus dem Jahre 1970 stammen und heute nur noch bedingt stimmen.

### La lutte contre la pollution

Application des techniques avancées à la lutte contre la pollution dans l'industrie des pâtes et papiers (1972) – ce rapport technique, qui vient d'être rendu public, examine les avantages qu'il pourrait y avoir, pour l'économie et l'environnement, à utiliser les techniques de pointe pour combattre une forme grave de pollution de l'air et de l'eau. Ce rapport est l'œuvre d'experts venus de l'industrie et des services gouvernementaux du Canada, des Etats-Unis, de la France, du Japon et de la Suède; il s'insère dans un programme de deux ans, qui a été confié à un groupe con-

joint du Comité de l'Industrie et du Comité de l'Environnement, en vue d'étudier la pollution provoquée par l'industrie des pâtes et papiers. On y passe en revue un certain nombre de nouveaux procédés qui font l'objet d'essais pour combattre la pollution imputable à cette industrie; les coûts de ces procédés sont comparés à ceux des méthodes classiques de traitement des effluents.

La principale étude du groupe conjoint comprendra un examen de l'état actuel de la pollution émise par les usines de pâtes et papiers, une estimation de ce que sera la situation en 1975 et en 1980, compte tenu des mesures d'ordre technique ou légal en cours d'adoption, ainsi que des prévisions sur le coût de mise en œuvre de ces mesures.

Ce rapport se rattache à une série d'études de l'OCDE sur les problèmes d'environnement. Des exemplaires peuvent être obtenus auprès de l'OCDE, 2, rue André-Pascal, 75 775 Paris Cedex 16.

### IUPAC Informations

The information on XXVII IUPAC Conference (Munich, 21–31 August 1973) and XXIV IUPAC Congress (Hamburg, 2–7 September 1973) has been brought up-to-date in this issue of *Information Bulletin*. A list of official delegates (as available at the time of going to press) of the National Adhering Organizations and Associated Organizations to the Conference and the agenda for the Council meetings are included.

Nomenclature of several specific subjects has been taken up for the preparation of IUPAC recommendations by the Commissions on Macromolecular and Organic Nomenclature at their last meetings, e. g. stereochemical nomenclature of polymers, nomenclature and symbolism of inorganic polymers, nomenclature of natural products, etc. Salient features of recent meetings of the following IUPAC bodies are reported: Commission on Macromolecular Nomenclature (Knokke-Zoute, 4–9 June 1972); Commission on Food Additives and Commission on Food Contaminants (Küngälv, 23–25 August 1972); Commission on Nomenclature of Organic Chemistry (Villefranche-sur-Mer, 4–10 September 1972); Section on Oils and Fats (Chester, 6–7 September 1972); Macromolecular Division Working Party on Structure and Mechanical Properties of Commercial Polymers (Lyon, 7 September 1972); Commission on Molecular Structure and Spectroscopy (Wrocław, 17 September 1972); Applied Chemistry Division Committee (Le Bischenberg, Strasbourg, 20–21 September 1972); Commission on High Temperatures and Refractories (Paris, 11–12 October 1972); Interdivisional Committee on Machine Documentation in the Chemical Field (Paris, 15–16 October 1972); Commission on Physicochemical Symbols, Terminology, and Units (Paris, 17–18 October 1972); Macromolecular Division Working Party on Molecular Characterization of Commercial Polymers (Brussels, 17 November 1972); Commission on Analytical Nomenclature (London, 22 November 1972); Macromolecular Division Working Party on Structure and Mechanical Properties of Commercial Polymers (Frankfurt am Main, 26–27 February 1973).

IUPAC Information Bulletin  
No 45, May 1973

### Diversifikation bei SANDOZ

Im Rahmen ihrer Diversifizierungspolitik will die SANDOZ AG den praktizierenden Ärzten eine komplette Therapie anbieten, indem sie zur harmonischen Ergänzung ihrer pharmazeutischen Produkte auch medizinische Apparate auf den Markt bringt. Das Schweizer Unternehmen hat deshalb kürzlich ein Exklusivabkommen zur Entwicklung und Herstellung von medizinischen Meßapparaten mit der Firma Sharp (Japan) abgeschlossen.

### Schweizerisches Qualitätsgesetz beeindruckt international

In Madrid fanden kürzlich das erste europäische Seminar über die Qualitätskontrolle in der Lebensmittelindustrie und gleichzeitig das erste europäische Seminar über die Qualitätskontrolle in der Pharmazeutik- und Kosmetikindustrie statt, die beide von der spanischen Gesellschaft für Qualitätskontrolle organisiert wurden. Referenten aus Belgien, der Bundesrepublik, Bulgarien, Italien, Österreich, Portugal, Spanien und den USA sprachen über die vielfältigen Probleme, die sich auf dem Gebiet der Qualitätssicherung und -überwachung in diesen Industrien ergeben.

Die Schweiz war durch den Vizedirektor des Eidgenössischen Amtes für Maß und Gewicht, Dr. P. Koch, und durch Dr. R. Lehner, Mitglied der Schweizerischen Arbeitsgemeinschaft für Qualitätsförderung SAQ, vertreten.

Die beiden Referenten sprachen über den Folgeplan zur Prüfung der Mittelwerts- und Toleranzbedingung für Fertigpackungen in der schweizerischen Gesetzgebung, d. h. in der Deklarationsverordnung. Der Folgeplan beeindruckte den internationalen Teilnehmerkreis durch seine bestehende Einfachheit in der Anwendung, und es wird angenommen, daß dieser wesentlich zur Harmonisierung der entsprechenden Gesetzgebung in den EG beitragen wird.

Dr. R. Lehner, als ehemaliger Präsident der Schweizerischen Arbeitsgemeinschaft für Qualitätsförderung (SAQ), war an der Ausarbeitung dieser Prüfverfahren maßgeblich beteiligt. Die SAQ hat es sich zur Aufgabe gemacht, in diesem und in allen andern Zweigen der Wirtschaft Bestrebungen zur Förderung der Qualität zu unterstützen. Darum begrüßt sie auch die Kontrolle der Füllmengen, denn der Konsument soll damit rechnen können, daß ein auf der Verpackung angegebenes Gewicht auch den gesetzlichen Vorschriften entsprechend eingefüllt ist.

SAQ

### 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.

### Algerisches Erdgas für die Schweiz

Am 28. April 1973 wurden in München zwischen der algerischen Erdöl- und Erdgasgesellschaft Sonatrach und einem europäischen Konsortium Vertragsdokumente unterzeichnet, welche die Lieferung von algerischem Erdgas nach Europa von 15,5 Milliarden m<sup>3</sup> jährlich, und zwar für die Dauer von zwanzig Jahren, regeln. Der Vertrag tritt allerdings erst endgültig in Kraft, wenn die Finanzierungsfragen in einer sowohl für den Verkäufer als auch für den Käufer annehmbaren Weise gelöst sein werden.

Im Rahmen dieses bisher umfangreichsten gemeinsamen europäischen Beschaffungsprojektes ist der Beginn der Anlaufphase mit ersten Erdgaslieferungen für das Jahr 1976 vorgesehen; der Normalbetrieb soll im Jahre 1978 verwirklicht sein.

Dem Konsortium gehören an die Gaz de France, die Distrigaz, Brüssel, die Saar Ferngas AG, Saarbrücken, die Bayerische Ferngas GmbH, München, die Gasversorgung Süddeutschland GmbH, Stuttgart, die Swisssgas, Schweizerische Aktiengesellschaft für Erdgas, St. Gallen/Zürich, und die Austria Ferngasgesellschaft mbH, Wien.

Die Swisssgas hat sich aus diesem kollektiven Vertragswerk eine jährliche Bezugsmenge von 1 Milliarde m<sup>3</sup> Erdgas sichern können. Die unserem Lande zustehenden Mengen werden – nach den heutigen Vorstellungen – die Schweiz mit aller Wahrscheinlichkeit über zwei verschiedene Transportwege erreichen, und zwar die eine Hälfte über Fos (Marseille) – Louhans – Vallorbe – Orbe, während die weiteren 500 Millionen m<sup>3</sup> über Monfalcone (Triest) – Ulm – Region Schaffhausen nach Zürich geleitet werden.

Als Folge der Realisierung dieses Projektes wird die Schweiz in wenigen Jahren – zusammen mit der sich zur Zeit im Bau befindenden Transit-Pipeline Holland-Italien – Erdgas über drei bedeutende internationale Transportsysteme erhalten, die ihrerseits mit den großen europäischen und russischen Erdgasnetzen verbunden sein werden.

Usogas

## Veranstaltungen

### Inland

*Basler Chemische Gesellschaft.* 28. Juni: Prof. Dr. H. J. Bestmann (Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg), Synthesen zyklischer Verbindungen via Phosphinalkylene (17.15 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität).

*Berner Chemische Gesellschaft.* 15. Juni: Dr. J.-C. Courvoisier (Institut Battelle, Genf), Surface physics as a tool to investigate heterogeneous catalysis. – 29. Juni: Prof. Dr. H. Weisz (Universität Freiburg im Breisgau), Einige Anwendungen katalysierter Reaktionen in der analytischen Chemie. – 6. Juli: Jahresversammlung der Berner Chemischen Gesellschaft und Vortrag von Prof. Dr. R. Scheffold (Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern), Rechts und Links in der Chemie (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität).

*Chemische Gesellschaft Freiburg.* 19. Juni: Professor B. Willhalm (Firmenich S. A., Genève), Probleme bei der Kupplung GC-MS-Computer.

*Zürcher Chemische Gesellschaft.* 20. Juni: Paul-Karrer-Vorlesung in der großen Aula der Universität Zürich: Professor E. Havinga (Chemische Laboratoria, Rijksuniversiteit, Leiden/Holland), Vitamin D, Example and Challenge. – 4. Juli: Professor R. E. Ireland (Department of Chemistry, Gatef & Crellin Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, Cal., USA), An Approach to the Total Synthesis of Triterpenes: *dl*-Alnusone and *dl*-Germanicol (18.15 Uhr im großen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität).

*Société Vaudoise des Science Naturelles – Section Chimie.* 27. Juni: Michel Cais (Professeur au Technion, Israel Institute of Technology, Department of Chemistry, Haifa, Israel), The use of organometallic cations and other complexes in organic synthesis (17 h. 30 dans l'auditoire XII de l'Ecole de Chimie et de Physique de l'Université).

*Société chimique de Genève.* 18. Juni: Séance de communications. 1. L. Balsenc, H. Berthou et C. K. Jørgensen (Département de chimie physique, Université de Genève), Etude de quelques réactions d'échange des ions alcalins et ammonium sur les phosphates de zirconium, de hafnium et de thorium par spectrométrie de photoélectrons. –

2. *Ch. Biselx et J.-J. Schaer* (Département de chimie physique, Université de Genève), Détermination des grandeurs thermodynamique accompagnant la formation des complexes Quinoléine-Interhalogènes en solution. – 3. *G. Reber et J. Deshusses* (Laboratoire de chimie biologique et organique spéciale, Université de Genève), Transport actif du méso-inositol chez une bactérie *Aerobacter aerogenes* (17 h. 30, Sciences II, salle 440).

*Photographisches Kolloquium der ETH Zürich*. 21. Juni: Prof. Dr. *W. Martienssen* (Physikalisches Institut der J. W.-Goethe-Universität, Frankfurt am Main), Relaxationsercheinungen bei der Einstellung des Fehlordnungsgleichgewichts in Ionenkristallen. – 12. Juli: Dr. *J. W. Weigl* (Xerox Corporation, Rochester, N. Y.), Sensibilisation der photoelektrischen Leitung in molekularen Festkörpern. – 19. Juli: Prof. Dr. *M. J. Herzberger* (Department of Physics,

Louisiana State University, New Orleans), Die Abbésche Theorie des Mikroskops, ihre Grenzen und Anwendungen in der modernen Physik (in nicht-mathematischer Behandlung) (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal 22 f, Clausiusstraße 25).

#### *Gesellschaft Schweizerischer Mikroanalytiker*

Am 23. Juni 1973 führt die Gesellschaft Schweizerischer Mikroanalytiker im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bern ihre 21. Hauptversammlung durch. Der wissenschaftliche Teil am Nachmittag umfaßt Vorträge von Dr. *G. Meier* (Institut für Angewandte Festkörperphysik, Freiburg im Breisgau) über «Flüssige Kristalle – Physikalische Grundlagen und Anwendungen» sowie Prof. Dr. *P. Diehl* (Physikalisches Institut der Universität Basel), über «NMR-orientierte Moleküle in flüssig-kristallinen Lösungsmitteln». Auskunft: Dr. H. Lehner, Wander AG, 3001 Bern.

## Bücher

**Grundriß der Biochemie.** Von *E. Buddecke*. 3. Auflage. XXXII + 515 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin/New York 1973. Broschiert DM 29,50.

Dieser «Grundriß» beabsichtigt – wie es der Verfasser im Vorwort klarmacht –, den angehenden *Medizinern* einen Überblick in diese Materie zu geben. Entsprechend werden für die Medizin wichtige Kapitel behandelt (wie etwas Organ-Biochemie und einige Stoffwechselstörungen), nicht aber, oder viel weniger andere Sparten (z. B. Reaktionsmechanismen, Stoffwechsel von Mikroorganismen). Das Buch enthält hie und da Unvollständigkeiten und gewisse Ungenauigkeiten, die aber nicht ins Gewicht fallen. Dieses Buch erreicht sicherlich, in den Grenzen, die sich der Verfasser gestellt hat, sein Ziel. Die Studierenden der Medizin und der Zahnmedizin finden hier einen klaren Überblick über diejenigen Teile der Biochemie, die sie direkt angehen, und außerdem Hinweise auf Gebiete, in welche sie sich später vertiefen können, wenn sie es wollen; Chemiker finden hier, neben den Hauptzügen des Intermediärstoffwechsels, die Behandlung ihnen vielleicht weniger geläufiger physiologisch-chemischer Prozesse. Der Erfolg früherer Auflagen wird sich sicherlich auch bei der vorliegenden 3. wiederholen. G. Semenza

**Thermogravimétrie.** Par *P. Vallet*. XXIV + 388 pages. Editeur Gauthier-Villars, Paris 1972. Relié 160 F.

Cet ouvrage est préfacé en termes élogieux par le Professeur André Chrétien, qui montre l'importance sans cesse croissante de cette méthode d'investigation dans la recherche et dans l'industrie. – Le Principe de la Thermogravimétrie, comprenant entre autres l'étude des principaux types de réactions et de leur cinétique, ainsi que l'aspect quantitatif de cette méthode, constitue le premier chapitre. – Puis l'Obtention des Thermogrammes donne à l'auteur l'occasion de passer en revue les divers appareils de laboratoire et les principaux systèmes de thermobalance. – La Perte et Fixation de Matière est un vaste chapitre où les principaux facteurs influençant les thermogrammes sont examinés en détail. – Le chapitre IV a pour objet un examen approfondi des difficultés rencontrées dans l'interprétation des thermogrammes. Il y est montré que cette méthode très remarquable présente des difficultés, car une foule de facteurs peuvent intervenir et fausser les résultats. L'interprétation doit être faite avec beaucoup de prudence et de discernement. – L'Emploi de la Thermogravimétrie en Cinétique Hétérogène permet, autre, autres, de rechercher le mécanisme de réaction. Ce chapitre comprend aussi une étude théorique des thermogrammes. – Le cha-

pitre VI s'intitule «Applications Diverses» et traite de la thermogravimétrie analytique qui rend de si grands services dans l'étude de la stabilité des «corps posés» et qui permet une étude systématique des composés utilisés en gravimétrie. Il est aussi question des réactions de déshydratation et de décomposition, ainsi que de l'étude des réactions métallurgiques qui apportent des renseignements précieux à l'industrie. – La Thermogravimétrie et Phénomènes Biologiques constitue le dernier chapitre de cet ouvrage, où l'influence de la température sur l'évolution des phénomènes biologiques et la détermination de l'énergie d'activation apparente sont esquissées. Ces études sont encore superficielles; les problèmes ne sont qu'effleurés, mais laissent entrevoir d'importants développements. – Ce livre a été écrit par un spécialiste qui travaille depuis de longues années dans ce domaine, ce qui lui permet de faire part de ses expériences, des échecs, des difficultés rencontrées et des précautions à prendre. Aussi, la lecture de cette monographie rendra les plus grands services à tous ceux qui auront recours à cette méthode d'investigation. D. Monnier

**Geschichte der pharmazeutischen Chemie.** Von *W. Schneider*. 376 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1972. Gebunden DM 68,-.

Als Ergebnis vieljähriger Arbeiten hat der Verfasser das vorliegende Buch verfaßt und es allen seinen zahlreichen Mitarbeitern gewidmet; dem an der Geschichte und Entwicklung der pharmazeutischen Chemie Interessierten schenkt er ein wahrhaft vorzügliches Werk. – Der Periodisierung legte der Verfasser folgende Richtzahlen zugrunde

bis Anfang			
14. Jahrhundert	Vorgeschichte mit Antike	}	Frühe pharmazeutische Chemie
1300–1500	Alchemistische Periode		
1500–1600	Vorchemiatrie		
1600–1670	Chemiatrie		
1670–1800	Nachchemiatrie		
1800–1870	Anorganische Periode der pharmazeutischen Chemie	}	Klassische pharmazeutische Chemie
1870–1950	Organische Periode der pharmazeutischen Chemie		

Die Schilderung der einzelnen Perioden erfolgt in den Kapiteln I bis VIII und wurde nicht eingengt durch die oben angeführten Jahreszahlen; da die Übergänge fließend sind, ließen sich scharfe Grenzen nicht ziehen. Die einzelnen Kapitel behandeln: I. Die Antike, II. Die Alchemie, III. Die Vorchemiatrie, IV. Die Chemiatrie, V. Die Nach-

chemiatrie, VI. Übergang zur pharmazeutischen Chemie, VII. Pharmazeutische Chemie: Allgemeines und anorganische Periode, VIII. Die Pharmazeutische Chemie: Organische Perioden, IX. Anmerkungen: Literaturangaben. Die klar aufgebauten Abhandlungen beschreiben die zu ihrer Zeit geltenden medizinischen und pharmazeutischen Grundsätze anhand ihrer Vertreter, ihrer Heilmethoden und des Arzneischatzes. Die sehr lebendige Darstellung der Alchemie, Vorchemiatrie und Chemiatrie leitet unter gebührender Berücksichtigung der Leistungen Paracelsus' zur wissenschaftlichen pharmazeutischen Chemie über. Ihre Entwicklung und ihr heutiger Stand haben eine klare und leichtverständliche Beschreibung gefunden. – Dem vorzüglichen Werk ist eine große Verbreitung zu wünschen, gibt es doch einen wissenschaftlich fundierten, objektiven geschichtlichen Überblick der pharmazeutischen Chemie. Seine Lektüre ist ein großer Gewinn für jeden an der chemischen Entwicklung der Arzneimittel Interessierten. J. Büchi

**Introduction to Chemical Engineering Analysis.** Von T. W. F. Russel und M. M. Denn. XVIII + 502 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 7.25.

Dieses Buch wurde geschrieben, um Studenten in Chemie-Ingenieur-Wesen einen Kurs anzubieten, der ihre technische Analysengeschicklichkeit entwickelt. Es benützt Erhaltungssätze und empirische Verfassungsgleichungen in der Ableitung eines mathematischen Modells für typische Systeme der chemischen Industrie. Zur Prüfung und Ergänzung von Modellvorhersagen wird der Wert von Experimenten nachdrücklich betont. Verfahren mit einfachen Tank- und Rohranlagen werden modelliert, und zeitliche Vorgänge werden immer berücksichtigt, so daß die Entwurfsfolgerungen untersucht werden können. – Das Buch ist klar geschrieben und im Unterricht erprobt; wahrscheinlich gibt es kein besseres Werk zur Einführung in die Analyse. Obwohl die abschließliche Verwendung von analytischer Mathematik Vorteile bringt, könnte der Leser doch fälschlicherweise annehmen, daß nur solche analytischen Methoden benützt werden. Der Analog-Rechner wird beiläufig erwähnt. Die Auswahl der Beispiele wird begrenzt durch die Vernachlässigung kräftiger Digitalisations- und anderer numerischer Berechnungsmethoden. Im besonderen wird das Verhalten von mehrstufigen Rücklaufsystemen nicht erwähnt, so daß ein auf diesem Buch basierender Kurs auf ein traditionelles stöchiometrisches Werk nicht verzichten kann. Man fragt sich daher, warum ein Kapitel über Mehrstufen-Trennprozesse einbezogen wurde. Manchmal sind die Formelzeichen verwirrend; für Vektoren werden nicht wie üblich fettgedruckte Buchstaben verwendet. – Da verschiedene Teile des Buches andere Aspekte des Chemie-Ingenieur-Wesens berühren, die üblicherweise separat unterrichtet werden, wie z. B. Transportvorgänge und Reaktionstechnik, könnte die Verwendung dieses Buches größere Änderungen im Unterricht hervorrufen. Wenn man aber

eine Einführung für Studenten vorbereitet, die nicht Chemie-Ingenieur-Wesen studieren – wie Industriechemiker –, dann gibt dieses Werk eine ausgezeichnete Basis.

R. B. Keey

**Handbuch der Infrarot-Spektroskopie.** Von H. Volkmann. XX+505 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1972. Gebunden DM 148,-.

In der vorliegenden Monographie werden in 18 Kapiteln durch 18 Autoren neben der elementaren, vorwiegend klassischen Behandlung von Grundlagen wertvolle Übersichten im Hinblick auf den praktischen Einsatz der Infrarot-Spektroskopie in den verschiedensten Fachgebieten, wie z. B. Quantitative Analyse, Strukturforschung und Thermodynamik, Kristalle, Halbleiter, Anorganische Verbindungen, Komplexverbindungen, Gläser, Bodenkunde, Organische Verbindungen, Hochpolymere, Lipide, Pharmakologie und Toxikologie, gegeben. Das Werk richtet sich dementsprechend vorwiegend an Praktiker und/oder Anfänger, die sich in einen für sie neuen Anwendungsbereich der IR-Spektroskopie einzuarbeiten haben. Da bis anhin das entsprechende Wissen einer größeren Anzahl von Originalarbeiten und eng begrenzten Monographien entnommen werden mußte, wird durch dieses Handbuch eine gewisse Lücke geschlossen. Trotz den vielen Autoren ist es gelungen, Überschneidungen weitgehend zu vermeiden. – Es ist zu bedauern, daß die instrumentelle Behandlung etwas einseitig ausgefallen ist. So werden u. a. auch der Interferometrie bzw. der Fourier-Transformations-Spektroskopie, die schon vor Jahren auch für den mittleren Infrarotbereich praktische Bedeutung erlangt hat, total nur 9 Zeilen zugestanden. Gelegentlich sind auch Formulierungen verwendet worden, die wohl für gewisse Praktiker das Verständnis zwar erleichtern mögen, jedoch reichlich überholt sind. – Der relativ hohe Preis des Handbuches wird leider die große Verbreitung, die ihm zustehen würde, kaum ermöglichen. W. Simon

#### Weitere eingegangene Bücher

*Potassium in Biochemistry and Physiology.* Proceedings of the 8th IPI-Colloquium in Uppsala, Sweden, July 1971. 228 Seiten. Herausgegeben vom Internationalen Kali-Institut, Bern. Gebunden sFr. 26.-.

*Potassium in Soil.* Proceedings of the 9th IPI-Colloquium in Landshut, Federal Republic of Germany, June 1972. 208 Seiten. Herausgegeben vom Internationalen Kali-Institut, Bern. Gebunden sFr. 26.-.

*Chemistry and Biology of Peptides.* Edited by J. Meienhofer. Proceedings of the Third American Peptide Symposium. XIV + 762 pages. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor (Michigan) 1973. Gebunden £ 11.00.

## Zeitschriften

**Angewandte Chemie.** Herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Redaktion: H. Grünwald, O. Smrekar, G. Kruse. 6940 Weinheim/Bergstraße, Boschstraße 12. Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim/Bergstraße.

Nr. 8, 85. Jahrgang, Zweites April-Heft 1973: Veränderungen der Umwelt – Toxikologische Probleme, D. Henschler. – Synthetische Edelsteine, J. Liebertz. – Direkte quantitative Photometrie an Dünnschicht-Chromatogrammen, U. Hezel.

Nr. 9, 85. Jahrgang, Erstes Mai-Heft 1973: Die Cytochalsane, eine neue Klasse biologisch aktiver Metabolite von

Mikroorganismen, M. Binder und Ch. Tamm. – Mechanistische Analyse von Lösungsreaktionen durch nichtisotherme Kalorimetrie, E. Koch. – Eisen-Schwefel-Proteine: Strukturchemie ihrer Chromophore und verwandter Systeme, R. Mason und J. A. Zubieta.

**Chemie-Ingenieur-Technik.** Herausgeber: Gesellschaft Deutscher Chemiker. Dechema Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen. Verein Deutscher Ingenieure: Verfahrenstechnische Gesellschaft. Hauptschriftleitung: D. Moeg-

ling und K. Steffes, 6940 Weinheim/Bergstraße, Boschstraße 12. Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim/Bergstraße.

Nr. 8, 45. Jahrgang, April 1973: Die Sauerstoff-Empfindlichkeit von Lebensmitteln und die Berechnung einer verkaufsgerechten Kunststoff-Verpackung, W. Herlitz, R. Heiß, K. Becker und K. Eichner. – Fettkügelchen-Größenverteilung in homogenisierter Milch und anderen Öl-in-Wasser-Emulsionen, H.-A. Kurzhals und H. Reuter. – Gefrierkonzentrierung von Pasten und hochviskosen Flüssigkeiten im Hinblick auf eine wirtschaftlichere Gestaltung des Gefrier-trocknungsverfahrens, W. E. L. Spieß, W. Wolf, W. Buttm und G. Jung. – Unerwünschte Strukturänderung bei Lebensmitteln durch hohe Schergeschwindigkeiten beim Rühren, E. Stelzer. – Neuartiges Trenn- und Nachweisverfahren der Elektrophorese, K. G. Schmidt, H. Blenke und H. Keller. – Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften agglomerierter Pulver, L. Pfalzer, W. Bartusch und R. Heiß. – Einfluß der Stoff- und Wärmeübertragungshemmungen im Einzelkorn auf die Kinetik heterogener Gaskatalysen, K.-J. Hinger und H. Blenke. – Untersuchung der Quer- und Längsmischung im Kreislaufreaktor mit Hilfe von Entfärbungsmethoden, K.-H. Hartung und J. W. Hiby. – Aufarbeitung von Polyäthylen-Rückständen zu niedermolekularen Destillaten, S. Speth. – Dynamik und Regelung von Rührkessel-Reaktoren, erläutert am Beispiel der Oxo-Reaktion, H. Dubil und J. Gaube. – BF-Verfahren zur Sauerstoff-Anreicherung der Luft mit Molekularsiebkoxen aus Steinkohle, H. Jüntgen, K. Knoblauch, H. Münzner und W. Peters. – Stofftransport in technischen Adsorbentien, W. Kast und F. Jokisch. – Aufgaben und Arbeitsweise des Technischen Erfahrungsaustausches der BASF, E. Tabler. – Information und Literaturauswertung in einem Unternehmen der Apparatebauindustrie, P. Paikert. – Kreislaufsaltungen von Rohrleitungen zum Heizen und Kühlen von chemischen Versuchsanlagen, K.-D. Dohm. – Verfahrenstechnische Konzeption von Apparaten und Rohrleitungssystemen im Technikum, B. Thier. – Einfluß von grenzflächenaktiven Stoffen auf den Stoffübergang an der Phasengrenze flüssig-flüssig. Untersuchungen an Tropfen, W. Otto und K. Schügerl.

**Chemiker-Zeitung.** Chemie, Technische Chemie, Chemie-wirtschaft. Redaktion: PD Dr. Klaus Maas, Dr. Heinz Möllinger, Prof. Dr.-Ing. Hermann Vollbrecht, Dipl.-Ing. Erik Zimmer. Verleger und Herausgeber: Dr. A. Hüthig, D-6900 Heidelberg.

Nr. 4, 97. Jahrgang, April 1973: Möglichkeiten der Polymerchemie zur Erreichung spezieller Endigenschaften, H. Pohlemann. – Vernetzungssysteme beim Siliconkautschuk, J. Patzke und E. Wohlfarth. – Zur theoretischen Deutung der Niederdruck-Polymerisations-Katalyse von Olefinen, K. Wisseroth. – Ursache und Bedeutung des Glasübergangs bei amorphen Kunststoffen, A. Franck. – Zur Untersuchung von Stippen in Kunststoff-Oberflächen mit elektronenmikroskopischen Methoden, K. v. Bassewitz. – Abdruckfolien zur chemischen Analyse im «mikroskopisch-kleinen» Bereich, H. Schmidt-Brücken und W. Schlapp.

**CZ – Chemie – Technik.** Verfahrenstechnik, Chemische Apparatur, Betriebs- und Laborpraxis. Chefredakteur: PD Dr. rer. nat. Klaus Maas unter Mitarbeit von Prof. Dr.-Ing. Hermann Vollbrecht. Verlag und Herausgeber: Dr. A. Hüthig, D-6900 Heidelberg.

Nr. 3, 2. Jahrgang, März 1973: Einfluß der Reaktionsbedingungen auf Umsatz und Produkteigenschaften bei der Hochdruck-Polyäthylensynthese, G. Luft. – Die Entfernung

niedermolekularer Anteile in Polyamid-6-Schmelzen mittels Vakuum, K.-H. Riggert und F. Terrier. – Meßeinrichtungen für die Untersuchung und Kontrolle viskositätsbeeinflussender Reaktionen im Laboratorium, Technikum und in der Produktion, H. K. Bruß. – Über die Fraktionierung von Rohlecithin im technischen Maßstab, H. Liebing. – Checklisten zur Prüfung von Fließbildern, H.-J. Ullrich. – Die Leitfähigkeitsmessung – ein betriebssicheres und hochempfindliches Analysenverfahren, O. Maurer. – Volumenmessung und Volumenmeßgeräte, F. Geyer.

Nr. 4, 2. Jahrgang, April 1973: Stahldrahtverstärkter Kunststoff – ein neuer Konstruktionswerkstoff, H. Ahlborn, W. Heinrich und J. Nixdorf. – Einfluß korrosiver Flüssigkeiten auf das Verformungsverhalten von Plastomeren, G. Menges und R. Rieß. – Metallausscheidung in chemischen und kunststoffverarbeitenden Betrieben, J. Ihser. – Einsatz von Siliconen im Bautenschutz, M. Roth. – Herstellung und Anwendungsmöglichkeiten von Siliciumnitrid-Werkstoffen, A. Fickel. – Chemisch-verfestigtes Glas – ein vielseitiger Werkstoff, A. N. Martin. – Die Bruchmechanik – ein neues Teilgebiet der Festigkeitslehre, H. Vollbrecht. – Bestimmung des Sauerstoff-Permeationskoeffizienten in Schläuchen und Rohren mit Hilfe fester Ionenleiter, K. Petanides und G. Heimke. – Terminplanung und Terminkontrolle in der Forschungsplanung, K.-H. Vahl.

**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, 60. Jahrgang, März 1973: Sexualhormone der Schmetterlinge als Modelle chemischer Kommunikation, P. Karlson und D. Schneider. – Musterinduzierte Flugorientierung. Verhaltens-Versuche an der Fliege *Musca domestica*, W. Reichardt. – Neue Ergebnisse parasitologischer Forschung, G. Piekarski. – Zum Problem «Polywasser», D. Schuller.

Nr. 4, 60. Jahrgang, April 1973: Brain, Speech and Consciousness, J. C. Eccles. – Survey of Chemical and Related Weapons of War, J. B. Neilands. – Relativistische Astrophysik, V. Weidemann. – Substructure Search and Correlation in the Management of Chemical Information, Ch. E. Granito and E. Garfield.

**verfahrenstechnik.** Unabhängige Zeitschrift für mechanische, thermische und chemische Verfahrenstechnik, Prozeß- und Anlagentechnik und Apparatebau. Herausgeber: Otto K. Krausskopf. Chefredaktion: Dr.-Ing. Hermann Kraußkopf. Verlag: Krausskopf-Verlag für Wirtschaft GmbH, D-6500 Mainz.

Nr. 4, 7. Jahrgang, April 1973: Laudatio zum 65. Geburtstag von Prof. Dr.-Ing. R. Gregorig, Prof. Dr. P. Grassmann. – Optimisation of a two phase co-current flow nozzle for mass transfer, A. K. Mitra and H. Brauer. – Das schwingende Band als Meßgrößenumformer bei der Registrierung von Staubkonzentrationen, Th. Gast und N. Pramanik. – Berechnungsmöglichkeiten von Dampfflüssigkeitsgleichgewichten in Mehrstoffsystemen, J. Plöcker, L. Oellrich und H. Knapp. – Optimierung der Geometrie quer angeströmter Rohrrippen hinsichtlich des Wärmeübergangs, W. Körner und Mitarbeiter. – Verkrustung von Heizflächen durch Calciumsulfat, J. Lammers. – Methanbrenner mit Heißluftkarburator, J. Holtze und H. Meier zu Köcker. – The growth rate parameter in freezing and melting, J. A. Clark and M. E. Korybalski. – Sizing counter flow shell-and-tube heat exchangers for a given job, W. M. Rohsenow. – Bericht über die Tagung der Arbeitsgruppe «Schüttgutmechanik», O. Molerus.

## Mouvement brownien et la relaxation des spins dans les systèmes moléculaires organiques\*

Par RUDOLF LENK

Département de chimie physique, Université de Genève

### Summary

A survey is given of the possibility of applying the spin-proton relaxation method to the study of Brownian motion in organic substances.

Brownian motion is represented by the FOKKER-PLANCK equation and it is connected to the spin relaxation by means of the random modulation of dipole-dipole interaction.

The cases of rotational and translation Brownian motions are discussed.

### Introduction

La relaxation des spins nucléaires (protons) se révèle être une méthode d'investigation très précieuse pour les études diverses de la matière.

Pour le développement de la biochimie, les méthodes spectroscopiques diverses ont besoin entre autre d'utiliser les méthodes pulsées. La majorité des systèmes macromoléculaires possède une grande entropie déterminée par un grand nombre de configurations possibles. Les fluctuations entre ces configurations sont réalisées par hasard sous l'influence de forces aléatoires.

Dans les liquides, dans les macromolécules en solution ou «solides»-amorphes, qui sont caractérisés par l'absence de toute symétrie, le mouvement est la caractéristique la plus importante des échantillons mentionnés.

La résonance magnétique peut être assez facilement appliquée au régime pulsé – ce qui permet de mettre le système des spins nucléaires hors d'équilibre. Ces systèmes constituent un moyen d'investigation très approprié à l'étude des processus aléatoires (le mouvement brownien par exemple) et irréversibles. Les méthodes diverses de la résonance magnétique permettent aujourd'hui d'observer très facilement le comportement des spins hors de l'état d'équilibre, car les temps de relaxation observés sont relativement longs et, de plus, il est expérimentalement facile de suivre le retour à l'équilibre de ces systèmes.

Il est clair que les diverses méthodes de la résonance magnétique en régime pulsé sont très importantes comme méthode d'investigation des échantillons non cristallins ayant une forte entropie.

D'autre part, les théories des processus aléatoires concernant le mouvement brownien ne sont pas suffisam-

ment appliquées à la résonance magnétique en régime pulsé. Pour réaliser cette application, il faut d'abord trouver une méthode qui peut caractériser le mouvement brownien d'une façon adéquate. Ensuite, il faut regarder quelle interaction entre les particules est suffisamment sensible pour refléter les déplacements mutuels intra- et intermoléculaires.

Les propriétés qualitatives et quantitatives du mouvement brownien sont bien représentées à l'aide de l'équation de diffusion de FOKKER-PLANCK, qui donne la distribution de probabilités des coordonnées diverses dans les systèmes étudiés.

Les noyaux les plus importants dans les systèmes organiques sont les protons, parce que ceux-ci sont porteurs d'un moment magnétique nucléaire important (les autres noyaux comme l'oxygène -16 et carbon -12 possèdent un moment magnétique égal à zéro!).

L'existence d'un moment magnétique nucléaire important des protons cause l'interaction dipolaire, qui est très importante pour la relaxation des spins protoniques après une perturbation extérieure.

Le mouvement brownien module d'une façon aléatoire l'interaction dipolaire entre les protons différents et la relaxation des spins protoniques traduit les certaines caractéristiques de ce mouvement.

Il faudrait aussi brièvement remarquer comment on mesure la relaxation des spins dans les échantillons organiques. Il y a plusieurs méthodes pour ces études. La méthode la plus utilisée est la Résonance magnétique nucléaire (RMN) en régime pulsé : l'échantillon est soumis au champ magnétique extérieur et irradié par les impulsions courtes des radiofréquences. Une installation électronique adéquate détecte les «réponses» du système de spins à ces impulsions. Les détails concernant les études de la relaxation des spins sont très bien présentés tout d'abord dans l'ouvrage de FREYMAN et SOUTIF<sup>3</sup> destiné particulièrement aux chimistes, dans les livres de GRIVET<sup>1</sup>, ERBEIA<sup>2</sup> et SLICHTER<sup>4</sup>.

L'appareillage pour réaliser ces études est aujourd'hui bien développé dans l'industrie, un type de ces appareils est par exemple fabriqué par la maison Bruker à Karlsruhe.

1 P. GRIVET, *Résonance paramagnétique nucléaire*, Centre National de Recherche Scientifique, Paris 1955.

2 A. ERBEIA, *Résonance magnétique*, Masson, Paris 1969.

3 R. FREYMAN et M. SOUTIF, *La spectroscopie hertzienne appliquée à la chimie*, Dunod, Paris 1960.

4 C. P. SLICHTER, *Principles of magnetic resonance*, Harper & Row, New York/Evanston/London 1963.

\* Reçu le 13 avril 1973.

### Equation de Fokker-Planck

Les premières théories du mouvement brownien élaborées dans un premier temps par SMOLUCHOWSKI<sup>5</sup> et EINSTEIN<sup>6</sup> furent développées plus tard par UHLENBECK et ORNSTEIN<sup>7, 8, 9</sup>.

Une des descriptions fondamentales du mouvement brownien est représentée par l'équation de FOKKER-PLANCK. Celle-ci peut être dérivée à partir de la théorie générale des marches aléatoires<sup>7, 9</sup>.

Chaque particule exécute un mouvement qui est indépendant du mouvement des autres particules. En plus, les mouvements d'une même particule pendant des intervalles de temps distincts sont également mutuellement indépendants.

Introduisons donc un intervalle de temps  $\tau$  qui est très petit en comparaison avec les temps observés, mais qui est cependant assez grand pour que les mouvements d'une même particule pendant deux intervalles consécutifs de durée de parcours libre  $\tau$  soient des événements indépendants l'un de l'autre.

Pour la simplicité de la démonstration, on considère seulement le cas uni-dimensionnel où pendant l'intervalle du parcours libre  $\tau$ , la coordonnée d'une particule suivant l'axe  $x$  augmentera de  $\Delta$ .

La distribution statistique des parcours libres  $w(\Delta)$  est normalisée à l'unité :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} w(\Delta) d\Delta = 1. \quad (1)$$

Cherchons la probabilité totale  $P(x; t + \tau) \cdot dx$  que la particule se trouve à l'instant  $(t + \tau)$  entre les abscisses  $x$  et  $(x + dx)$  :

$$P(x; t + \tau) dx = dx \int_{-\infty}^{+\infty} P(x - \Delta; t) w(\Delta) d\Delta. \quad (2)$$

On peut développer  $P(x, t + \tau)$  et  $P(x - \Delta, t)$  à l'aide d'une série de TAYLOR :

$$\begin{aligned} P(x, t + \tau) &= P(x, t) + \tau \frac{\partial P}{\partial t} + \dots \\ P(x - \Delta, t) &= P(x, t) - \Delta \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\Delta^2}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} - \dots \end{aligned} \quad (3)$$

D'où l'on tire :

$$\begin{aligned} P + \tau \frac{\partial P}{\partial t} + \dots &= P \int_{-\infty}^{+\infty} w(\Delta) d\Delta - \frac{\partial P}{\partial x} \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta w(\Delta) d\Delta \\ &+ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta^2 w(\Delta) d\Delta - \dots \end{aligned} \quad (4)$$

L'intégral  $\int_{-\infty}^{+\infty} \Delta^n w(\Delta) d\Delta = \overline{\Delta^n}$  représente le moment statistique de déplacement  $\Delta$ . Dans notre cas, les moments statistiques impairs sont égaux à zéro. Lorsque

on néglige dans (4) les termes supérieurs, on obtient :

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \Lambda P \quad (5)$$

$$\text{avec } \Lambda = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad \text{et } D = \frac{1}{2} \frac{1}{\tau} \overline{\Delta^2}.$$

$D$  = constante de diffusion.

L'équation (5) représente la forme la plus simple de l'équation de FOKKER-PLANCK (voir les références<sup>7-9</sup>). Elle détermine la distribution de probabilité  $P$ .

La solution de l'équation de FOKKER-PLANCK se trouve sous la forme d'une fonction gaussienne. Dans le cas uni-dimensionnel on obtient

$$P(x, t) = (4\pi Dt)^{-1/2} \exp(-x^2/4Dt). \quad (6)$$

Il existe aussi une analogie entre l'équation de FOKKER-PLANCK et l'équation de SCHRÖDINGER<sup>10</sup>.

En fait, ces deux équations possèdent la même forme mathématique ; seulement, dans l'équation de SCHRÖDINGER, au lieu de la probabilité  $P$  se trouve la fonction d'onde  $\Psi$ . On peut aussi démontrer que le coefficient  $(h/2m)$  est comparable avec le coefficient de diffusion  $D$  et que le principe d'incertitude s'écrit

$$\overline{x^2 \cdot v^2} \geq D^2. \quad (7)$$

Pour lier le mouvement brownien avec la relaxation de spin protonique, il faut appliquer la méthode de la fonction de corrélation<sup>11, 12</sup>. Celle-ci décrit le décalage d'une fonction aléatoire dans le temps  $\tau$  et est définie par les expressions suivantes :

$$c(\tau) = \int \int x_1(0) x_2(\tau) P(x_1, 0; x_2, \tau) dx_1 dx_2 \quad (8)$$

(autocorrélation d'ensemble).

$$c(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^T x(t) x(t - \tau) dt \quad (9)$$

(autocorrélation temporelle).

$P$  détermine une probabilité pour qu'une variable aléatoire  $x(t)$  soit comprise entre  $x_1$  et  $(x_1 + dx_1)$  à l'instant  $t = 0$  et que à l'instant  $t = \tau$  elle soit comprise entre  $x_2$  et  $(x_2 + dx_2)$ .

Le processus aléatoire où l'on peut remplacer l'autocorrélation d'ensemble par l'autocorrélation temporelle s'appelle ergodique. La fonction d'autocorrélation est paire.

On constate que la fonction d'autocorrélation est une fonction de temps. Elle caractérise alors le mouvement brownien dans le domaine temporel. Il est souvent important de la caractériser dans le domaine des fréquences, c'est-à-dire de réaliser l'analyse spectrale.

Le passage du domaine temporel au domaine spectral est défini par le théorème WIENER-KHINTCHINE. Selon ce théorème, la fonction d'autocorrélation  $c(\tau)$  et la densité spectrale  $J(\omega)$  sont liées ensemble à l'aide de la transformation de FOURIER<sup>11, 12</sup> :

$$J(\omega) = \int_0^{-\infty} c(\tau) \cos(\omega\tau) d\tau. \quad (10)$$

Présentons ici seulement deux cas spéciaux des densités spectrales :

- a) la densité spectrale est constante sur toute l'étendue des fréquences (bruit blanc). La fonction d'auto-corrélation correspondante est une impulsion de DIRAC.
- b) La transformation de FOURIER de l'autocorrélation exponentielle  $\exp(-at)$  donne la raie spectrale lorentzienne<sup>13</sup>:

$$J(\omega) = a/(a^2 + \omega^2). \quad (11)$$

### Interaction dipolaire

Dans le paragraphe précédent, nous avons discuté de quelques composantes de la liaison entre le mouvement brownien et la relaxation de spins. Il reste encore à expliquer quelle interaction, modulée par le mouvement, est responsable de la relaxation des spins.

Dans les systèmes organiques, c'est l'interaction dipolaire entre les protons qui influence sensiblement la relaxation des spins. Les autres noyaux atomiques importants dans les systèmes organiques n'interviennent pas parce que leur moment magnétique est égal à zéro.

L'interaction dipolaire peut être expliquée de la manière suivante : un proton possède le moment magnétique qui produit le champ magnétique élémentaire dans le site d'un proton voisin. Ce champ magnétique élémentaire cause le changement d'énergie dans le système protonique. Lorsque les distances internucléaires sont variées dans le temps à cause du mouvement, l'énergie du système possède une composante variable dans le temps.

Les relations énergétiques dans les systèmes de spin en présence du mouvement brownien sont déterminées<sup>14, 15</sup>, par l'opérateur hamiltonien de spin aléatoire  $H_1(t)$  :

$$H_1(t) = \sum_{q=0}^2 F^{(q)}(t) A^{(q)}, \quad (12)$$

$F^{(q)}(t)$  = fonctions aléatoires du temps,

$A^{(q)}$  = opérateurs agissant sur les variables du spin.

L'expression (12) décrit la modulation aléatoire de l'interaction dipolaire.

Pour notre but recherché, il faut surtout discuter de la fonction aléatoire  $F^{(q)}(t)$ .

L'analyse détaillée de l'interaction dipolaire démontre<sup>14, 15</sup> que  $F^{(q)}(t)$  peut être décrite sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} F^{(0)}(t) &= a(1-3\cos^2\vartheta) = a(16\pi/5)^{1/2} Y_2^0(\vartheta, \varphi), \\ F^{(1)}(t) &= a(\sin\vartheta \cos\vartheta \exp(\mp i\varphi)) = a(8\pi/15)^{1/2} Y_2^1(\vartheta, \varphi), \\ F^{(2)}(t) &= a(\sin^2\vartheta \exp(\mp 2i\varphi)) = a(32\pi/15)^{1/2} Y_2^2(\vartheta, \varphi), \end{aligned} \quad (13)$$

avec  $a = 1/r$ ;  $Y_1^m(\vartheta, \varphi)$  = harmonique sphérique normalisée.

Il faut remarquer que les coordonnées de position  $r$ ,  $\vartheta$ ,  $\varphi$  sont les variables aléatoires du temps.

On va caractériser la relaxation de spin à l'aide du temps de relaxation longitudinale  $T_1$ , qui était défini par BLOCH<sup>16</sup>, parce que cette quantité est facilement mesurable expérimentalement.

Selon BLOEMBERGEN, PURCELL et POUND<sup>14</sup> et ABRA-GAM<sup>15</sup>, la vitesse de la relaxation longitudinale  $1/T_1$  est liée avec la densité spectrale  $J(\omega)$  du mouvement brownien, qui module l'interaction dipolaire par la relation suivante :

$$1/T_1 = A \{J^{(1)}(\omega) + J^{(2)}(2\omega)\}, \quad (14)$$

où  $J^{(n)}(\omega)$  est la transformée de FOURIER de  $c^{(n)}(\tau)$ , la fonction de corrélation, calculée sur la base des fonctions aléatoires  $F^{(n)}(t)$  définies par l'expression (13) :

$$J^{(n)}(\omega) = \int_0^{\infty} \overline{\{F^{(n)}(0) F^{(n)}(\tau)\}} \cos \omega \tau d\tau. \quad (15)$$

### Diffusion rotationnelle

Dans les paragraphes précédents, nous avons montré la liaison entre le mouvement brownien et la relaxation de spin à l'aide de la distribution statistique, fonction de corrélation, et la densité spectrale. Dans ce paragraphe, nous montrons comme exemple le mouvement brownien rotationnel.

Prenons le cas le plus simple de la rotation isotrope autour d'un axe de symétrie ayant comme une variable aléatoire l'angle azimutal  $\varphi(t)$ . Les autres coordonnées sont constantes (le cas d'un rotateur aléatoire).

On peut s'imaginer que dans ce cas de rotateur brownien les particules font des petites marches au hasard le long d'un cercle avec la même probabilité pour les mêmes directions en avant et en arrière.

Ecrivons l'équation de FOKKER-PLANCK (5) pour le rotateur brownien. Opérateur de LAPLACE des coordonnées sphériques, avec  $r = \text{const}$ ,  $\vartheta = \pi/2$  est très simple :

$$A(\varphi) = \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (16)$$

La solution de l'équation de FOKKER-PLANCK donne la distribution de probabilité pour la forme gaussienne [voir l'expression (6)].

5 M. SMOLUCHOWSKI, *Bull. Acad. Sci. Cracovie* 1906, 557.

6 A. EINSTEIN, *Ann. Physik* 17 (1905) 549.

7 G. E. UHLENBECK et L. S. ORNSTEIN, *Physic. Rev.* 36 (1930) 823.

8 M. C. WANG et G. E. UHLENBECK, *Rev. Mod. Physics* 17 (1945) 323.

9 S. CHANDRASEKHAR, *Rev. Mod. Physics* 15 (1943) 1.

10 R. FÜRTH, *Z. Physik* 81 (1933) 143.

11 J. STERN, J. BARBEYRAC et R. POGGI, *Méthodes pratiques d'étude des fonctions aléatoires*, Dunod, Paris 1967.

12 J. MAX, *Traitement du signal*, Masson, Paris 1972.

13 M. OBERHETTINGER, *Tabellen zur Fourier-Transformation*, Springer, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1957.

14 N. BLOEMBERGEN, E. M. PURCELL et R. V. POUND, *Physic. Rev.* 73 (1948) 679.

15 A. ABRA-GAM, *Principes du magnétisme nucléaire*, Presses Universitaires de France, Paris 1961.

16 F. BLOCH, *Physic. Rev.* 70 (1946) 460.

Le rotateur brownien module l'interaction dipolaire entre les protons. Cherchons la fonction de corrélation qui caractérise cette modulation. Elle est donnée par

$$c^{(n)}(\tau) = \overline{\{F^{(n)}(0) F^{(n)}(\tau)\}}. \quad (17)$$

Pour notre cas étudié, on applique les expressions (13), mais  $F^{(1)}(t) = 0$  et il reste seulement  $F^{(2)}(t) = \exp(-2i\varphi[t])$ :

$$\begin{aligned} c^{(2)}(\tau) &= \overline{\exp(+2i\varphi[0]) \exp(-2i\varphi[\tau])} = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-2i\varphi) (4\pi D\tau)^{-1/2} \exp(-\varphi^2/4D\tau) d\varphi = \\ &= \exp(-4D\tau) = \exp(-\tau/\tau_c). \end{aligned} \quad (18)$$

$\tau_c$  = temps de corrélation rotationnel.

La densité spectrale correspondante est donnée par (11):

$$J^{(2)}(\omega) = \tau_c / (1 + 4\omega^2\tau_c^2). \quad (19)$$

En utilisant (14), on obtient que la vitesse de relaxation  $1/T_1$  est proportionnelle à la densité spectrale  $J^{(2)}(2\omega)$  et le temps de relaxation  $T_1$  est égale:

$$T_1 = B(1 + 4\omega^2\tau_c^2)/\tau_c. \quad (20)$$

Très souvent, on mesure et présente les valeurs de temps de relaxation en fonction de la température. Lorsque les températures sont élevées, les mouvements rotationnels sont importants et le temps de corrélation  $\tau_c$  (le temps moyen du parcours libre) est très court. Dans ce cas  $4\omega^2\tau_c^2 \ll 1$  et  $T_1$  est indépendant de la fréquence:

$$T_1' = B/\tau_c. \quad (20a)$$

Dans la région des températures basses, le mouvement est restreint, même bloqué,  $4\omega^2\tau_c^2 \gg 1$  et la relaxation  $T_1$  dépend de la fréquence carrée:

$$T_1'' = B\omega^2/\tau_c. \quad (20b)$$

Lorsqu'on porte les valeurs expérimentales du temps de relaxation en fonction de la température, on obtient une courbe avec un minimum. Comme exemple, regardons la relaxation  $T_1$  dans le benzène solide, étudiée par HAEBERLEN et MAYER<sup>17</sup>.

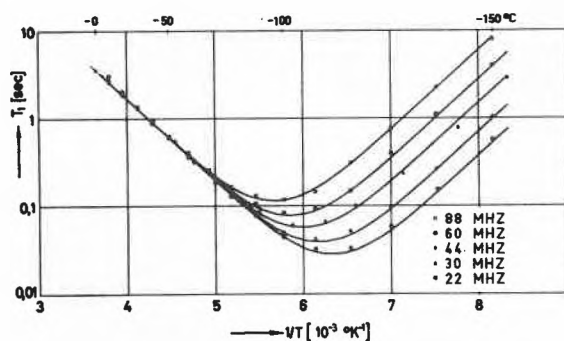


Fig. 1. Les courbes de la relaxation longitudinale  $T_1$  dans le benzène solide, selon HAEBERLEN et MAYER<sup>17</sup>. Les valeurs de  $T_1$  sont tracées en fonction de  $1/T$  ( $T$  = température). Ce résultat présente un exemple typique de la rotation brownienne

Les résultats sont portés sur la figure 1. On peut constater que dans la région des hautes températures la relaxation  $T_1$  est indépendante de la fréquence  $\omega$ , par contre dans la région des basses températures elle est proportionnelle à la fréquence carrée. La comparaison de ces résultats expérimentaux avec les expressions (20a) et (20b) démontre que dans le benzène solide le mouvement des molécules correspond à la rotation brownienne isotrope.

Lorsque les molécules ne possèdent pas une forme sphérique, la rotation brownienne n'est pas isotrope. Une molécule de la forme ellipsoïdale préfère tourner entièrement autour d'un certain axe et le coefficient de la diffusion devient un tenseur.

Ce problème fut traité par FAVRO<sup>18</sup> et WOESSNER<sup>19</sup>.

Selon ce dernier<sup>19</sup>, la fonction d'autocorrélation pour la rotation brownienne anisotrope se décompose en cinq termes avec cinq temps de corrélation différents. Ceux-ci sont définis à l'aide des composantes principales du tenseur de la diffusion  $D_1, D_2, D_3$ .

### Translation brownienne

Le cas le plus simple de la translation brownienne est la marche au hasard le long d'une droite. On cherche la probabilité  $P(m, N)$  de retrouver une particule qui a effectué à chaque instant un pas égal à 1, au point  $m$  après  $N$  déplacements:

$$P(m, N) = \frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2}\right)! \left(\frac{N-m}{2}\right)!} \left(\frac{1}{2}\right)^N. \quad (21)$$

On a souvent besoin d'étudier le cas lorsque  $N$  est très grand et  $m \ll N$ . En développant l'expression (21), on trouve la distribution de probabilité  $P$  sous la forme gaussienne.

Un modèle similaire de la diffusion translationnelle uni-dimensionnelle était présenté par POWLES et HUNT<sup>20</sup>. Dans ce modèle un « défaut » se déplace le long de la ligne droite des molécules. La fonction de corrélation de la diffusion de « défaut » est donnée par:

$$c(\tau) = \exp(\tau/\tau_c) \operatorname{Erfc}(\tau/\tau_c)^{1/2}, \quad (22)$$

où la fonction d'erreur  $\operatorname{Erf}(x) = 1 - \operatorname{Erfc}(x)$ .

La densité spectrale correspondante  $J(\omega)$  se trouve dans l'ouvrage de OBERHETTINGER<sup>13</sup>:

$$J(\omega) = 2\omega^{-1/2}\tau_c^{1/2} (1 + \omega\tau_c + (2\omega\tau_c)^2)^{-1/2}. \quad (23)$$

Suivant la même réflexion que dans le paragraphe précédent, on va chercher  $J(\omega)$  dans les limites des hautes températures ( $\omega\tau_c \ll 1$ ):

$$J'(\omega) = \tau_c^{1/2}\omega^{-1/2} \quad (23a)$$

et basses températures ( $\omega\tau_c \gg 1$ ):

$$J''(\omega) = \tau_c^{-1/2}\omega^{-3/2}. \quad (23b)$$

On va voir plus tard que ce modèle, malgré sa simplicité, concorde remarquablement avec les résultats expérimentaux.

La translation brownienne à trois dimensions a été étudiée par HUBBARD<sup>21</sup>. La probabilité  $P(\vec{R}_0, \vec{R}; t)$  est donnée par la solution standard de l'équation FOKKER-PLANCK, toujours sous la forme gaussienne :

$$P(\vec{R}_0, \vec{R}; t) = (8\pi Dt)^{-3/2} \exp(-[\vec{R}-\vec{R}_0]^2/8Dt). \quad (24)$$

La densité spectrale correspondant à ce modèle<sup>21</sup> s'écrit :

$$J(\omega) = \tau_c u^{-5} \{u^2 - 2 + \exp(-u)[(u^2 - 2)\sin u + (u^2 + 4u + 2)\cos u]\} \quad (25)$$

avec  $u = (\omega \tau_c)^{1/2}$ ,  $\tau_c = d^2/D$ ,  
 $D =$  constante de diffusion,  
 $d =$  distance minimale entre les particules.

Dans la limite des hautes températures ( $u \ll 1$ ) l'expression (25) donne :

$$J'(\omega) = (\omega^{-1} - \omega^{-3/2} \tau_c^{1/2} - 2\omega^{-2} \tau_c^{-1}). \quad (25a)$$

Dans la limite des températures basses ( $u \gg 1$ ) on obtient :

$$J''(\omega) = \tau_c^{-1/2} \omega^{-3/2}. \quad (25b)$$

Comparons les derniers résultats ensemble :

On constate d'abord que, dans la région des basses températures, la densité spectrale et la vitesse de relaxation longitudinale  $1/T_1$  dépendent de la fréquence  $\omega$  d'une façon très simple, suivant la loi de «3/2».

En ce qui concerne la région des hautes températures, là il y a une différence. Le premier modèle donne aussi un résultat simple, la densité spectrale est une fonction de racine carrée de la fréquence  $\omega$  [l'expression (23a)]. Par contre, le deuxième modèle donne une expression plus compliquée (25a).

Comparons ces résultats théoriques avec les résultats expérimentaux : on a mesuré le temps de la relaxation longitudinale  $T_1$  dans les polymères-élastomères et

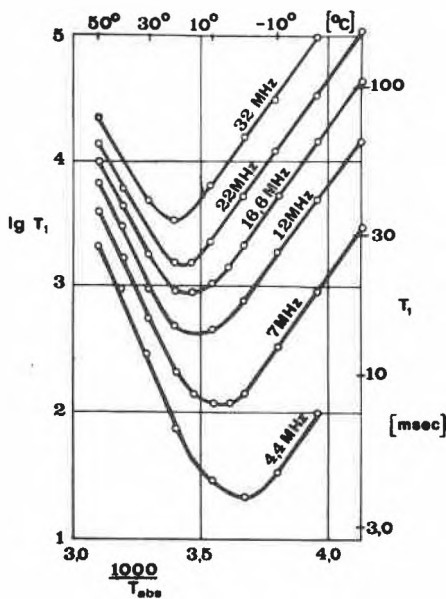


Fig. 2. Les courbes de la relaxation longitudinale dans le polyisoprène<sup>22,23</sup>. Le mouvement des protons révèle plutôt le caractère translationnel

dans le glycérol en fonction de la température  $T$  et de la fréquence de résonance  $\omega$ <sup>22,23</sup>. Un exemple typique de ces résultats est présenté sur la figure 2, où les valeurs de  $T_1$  sont portées en fonction de  $1/T$ . On peut constater déjà une différence en comparant avec la figure 1 : dans la région des hautes températures, la relaxation  $T_1$  (polyisoprène) est dépendante de la fréquence  $\omega$ .

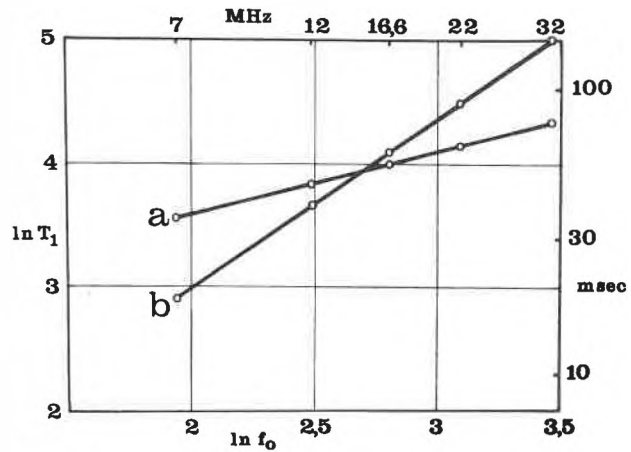


Fig. 3. Les valeurs de temps de relaxation  $T_1$  dans le polyisoprène en fonction de la fréquence  $f_0$  ( $f_0 = \omega/2\pi$ ) :  
 a) région des hautes températures :  $T = +50^\circ\text{C}$   
 b) région des basses températures :  $T = -20^\circ\text{C}$

L'analyse plus détaillée de ces résultats démontre que  $T_1$  varie avec  $\omega$ , dans les régions des hautes et basses températures, suivant l'expression simple (voir figure 3) :

$$T_1 = \text{const } \omega^m. \quad (26)$$

Expérimentalement, on a trouvé pour les élastomères (polyisoprènes, polybutadiènes) et pour le glycérol  $m' = 0,5$  (hautes températures) et  $m' = 1,4$  (basses températures).

La comparaison de ces résultats expérimentaux avec les résultats théoriques concernant la translation brownienne, montre que le mouvement brownien dans les deux élastomères étudiés et dans le glycérol est en majeure partie caractérisé par la translation. L'exposant  $m' = 1,4$  trouvé expérimentalement dans la région de basses températures correspond très bien à l'exposant  $(-3/2)$  dans l'expression pour la densité spectrale, qui est inversement proportionnelle à  $T_1$ .

Par contre, dans la région des températures hautes, l'exposant  $m' = 0,5$  est au moins confirmé par le modèle de la translation uni-dimensionnel de HUNT et POWLES<sup>20</sup>.

17 U.HAEBERLEN et G.MAYER, *Z. Naturforsch.* 22a (1967) 1236.  
 18 D.L.FAVRO, *Physic. Rev.* 119 (1960) 53.  
 19 D.E.WOESSNER, *J. Chem. Physics* 37 (1962) 647.  
 20 B.I.HUNT et J.G.POWLES, *Proc. Physic. Soc.* 88 (1966) 513.  
 21 P.S.HUBBARD, *Proc. Roy. Soc. A* 261 (1966) 537.  
 22 R.LENK, Thèse, Grenoble 1970.  
 23 R.LENK, *J. Physics Chem. - Solid State Phys.* 4 (1971) 21.

## Conclusion

Les études du mouvement brownien sont très importantes pour la chimie physique organique et la biochimie.

Dans cet article, on a démontré que la relaxation des spins protoniques est un moyen intéressant sur le plan théorique et expérimental pour réaliser ces études.

Généralement, la relaxation des spins protoniques reflète le caractère du mouvement à l'aide de la modulation de l'interaction dipolaire, et parmi les para-

mètres étudiés c'est le temps de relaxation longitudinale  $T_1$  qui convient le mieux pour ces études.

On a présenté un calcul simple pour deux types du mouvement aléatoire: la rotation et la translation brownienne. La comparaison de ce calcul avec les résultats expérimentaux a montré que le mouvement des molécules dans le benzène solide est caractérisé par la rotation, mais dans le système macromoléculaire (polyisoprène et polybutadiène) le mouvement révèle plutôt le caractère translationnel.

## 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)

## Quelques considérations sur l'utilisation des électrodes à membrane et leur limite de sensibilité\*

Dédié au Professeur DENYS MONNIER à l'occasion de son 70<sup>e</sup> anniversaire

### Summary

Results with different types of electrodes have shown that the sensitivity and especially the selectivity of the solid state electrodes is adequate for determining traces of ions in complex medium. This does not seem to be the case with liquid ion exchange membrane electrodes owing to their poor selectivity. On the other hand, our experiments have confirmed that these two types of electrodes enable one to study the behaviour of inorganic compounds in pure solutions.

La connaissance des réactions chimiques qui peuvent prendre naissance dans les milieux naturels, prend actuellement une importance considérable, et, dans cet esprit, les électrodes à membrane semblent offrir des caractéristiques particulièrement intéressantes pour l'étude du comportement des ions minéraux dans les eaux. Leurs principaux avantages sont:

- la simplicité des manipulations et de l'appareillage nécessaire,
- leur relativement grande sensibilité,
- et surtout, le fait que leur emploi ne nécessite généralement aucune modification de la composition du milieu, ou qu'une modification relativement faible.

Une série de travaux ont été entrepris dans nos laboratoires afin de vérifier expérimentalement les possibilités d'application réelles de ces électrodes dans ce milieu. Ils portent essentiellement sur l'étude des électrodes à échangeur d'ions liquide et à membrane solide.

### I. Electrodes à échangeur d'ions liquide

Les électrodes de ce type que nous utilisons, sont les électrodes au Ca (II) (Orion N° 92-20) et aux ions bi-

valents (Orion N° 92-32). D'une manière générale, nous avons pu observer que la sélectivité de ces électrodes est faible, non seulement vis-à-vis des ions bivalents mais également vis-à-vis des ions monovalents.

Nous avons déterminé avec l'électrode au Ca (II), les constantes de sélectivité,  $K$ , de cet ion, par rapport à différents cations, en maintenant dans la solution des concentrations constantes de Ca (II) ( $10^{-3}$ M) et de bromure de tetraméthylammonium ( $10^{-1}$ M) et en faisant varier la concentration de l'ion interférant (réf. 10).

Le tableau I donne les valeurs ainsi obtenues ainsi que celles citées par d'autres auteurs, bien que ces deux séries ne soient pas directement comparables puisque la seconde a été obtenue en l'absence de bromure de tetraméthylammonium.

$K$  est lié au potentiel de l'électrode par l'équation:

$$E = E_0 + k \cdot \ln (a_{Ca^{+2}} + K a_i^{z/2}),$$

où:

- $E_0$  = potentiel standard de l'électrode par rapport à l'électrode de référence utilisée,
- $k$  = sa pente ( $k \simeq R \cdot T/nF$ ),
- $a_{Ca^{+2}}$  = activité des ions  $Ca^{+2}$ ,
- $a_i$  = activité de l'ion interférant,
- $z$  = sa charge.

Tableau I. Constantes de sélectivité de l'électrode au Ca (II), Orion N° 92-20, par rapport à quelques ions mono et bivalents

Ions interférants	Constantes déterminées dans nos laboratoires	Constantes citées dans réf. 9	Constantes citées dans réf. 1
H <sup>+</sup>	40	$10^5 - 10^7$	$2 \cdot 10^3 - 1,3 \cdot 10^4$
Na <sup>+</sup>	0,04	$1,6 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,15	$10^{-4}$	—
Mg <sup>+2</sup>	0,028	$10^{-2} - 1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2} - 5,5 \cdot 10^{-2}$
Mn <sup>+2</sup>	0,21	—	—

\* Communication présentée le 11 mai 1973 à l'Assemblée de la Société suisse de Chimie, à Bâle.

Ce manque de sélectivité a été utilisé pour construire une électrode sensible de manière identique à tous les ions bivalents et nous avons pu effectivement vérifier que l'électrode Orion N° 92-32 répond indifféremment à  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ , ou  $\text{Zn}^{+2}$ . En solution pure on peut donc étudier le comportement de ces ions dans un milieu donné avec la même méthode, ce qui permet une comparaison plus facile des résultats obtenus.

Cependant, ce manque de sélectivité présente deux graves inconvénients : d'une part, il empêche souvent de travailler à force ionique constante en ajoutant dans la solution un électrolyte en concentration relativement élevée ; d'autre part, il limite considérablement leur application à l'analyse des milieux naturels généralement très complexes. Leur limite de sensibilité n'est d'ailleurs pas très basse. Nous avons pu observer qu'elle est toujours comprise entre  $10^{-4}$  et  $10^{-5}$  M.

## II. Electrode à membrane solide

Les électrodes solides que nous avons étudiées ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) nous ont permis de constater que leur sélectivité est généralement très supérieure à celle des électrodes à échangeur d'ions liquide. D'autre part, à l'exception de l'électrode au  $\text{Cl}^-$  leur sensibilité est meilleure (réf. 2, 3). Elles se prêtent donc beaucoup mieux à l'étude de la constitution des milieux naturels que les électrodes à échangeur d'ions liquide. Nous avons donc cherché à étudier de manière détaillée leur comportement dans les solutions très diluées (réf. 6).

Les membranes de ces électrodes sont constituées d'un composé peu soluble dont l'un des ions est celui que l'on cherche à déterminer (par exemple :  $\text{AgCl}$  dans le cas de l'électrode au  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{LaF}_3$  dans le cas de l'électrode au  $\text{F}^-$ ). La solubilité de la membrane elle-même est donc l'un des facteurs qui limite la sensibilité de ces électrodes (réf. 4, 5, 6). Cependant, des observations faites avec

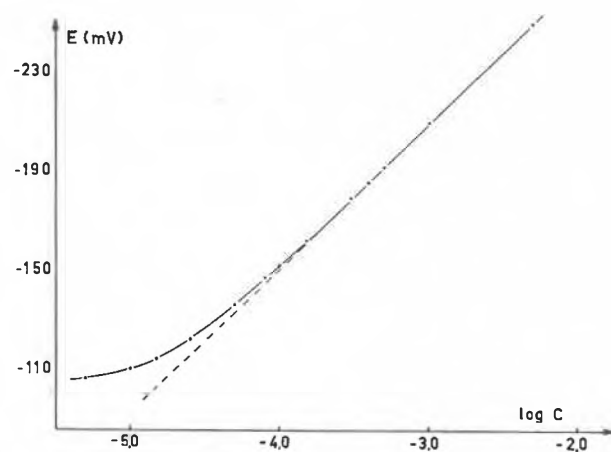


Fig. 1. Courbe d'étalonnage obtenue avec une électrode au  $\text{Cl}^-$ , Beckmann N° 39604. Electrolyte =  $\text{KNO}_3$   $10^{-2}$  M;  $\text{pH} = 5,0$ ;  $T = 25 \pm 0,1$  °C. Les valeurs de  $E_0$  et  $k$  obtenues par régression linéaire sont respectivement :  $-382,7$  mV et  $58,2$  mV

diverses électrodes nous ont montré que ce facteur n'est pas le seul paramètre important.

La figure 1 représente une courbe d'étalonnage obtenue avec une électrode au  $\text{Cl}^-$ .

Si la solubilité est le seul facteur qui détermine la non linéarité de la courbe, on peut montrer très simplement dans le cas de l'électrode au  $\text{Cl}^-$ , que l'on doit avoir, pour tout potentiel, la relation suivante :

$$\Delta c = K_s \cdot \frac{1}{c_T}$$

où :

$c_T$  = concentration lue sur la droite d'étalonnage extrapolée,  
 $\Delta c$  = différence entre cette concentration et la concentration ajoutée en solution,

$K_s$  = produit de solubilité de la membrane.

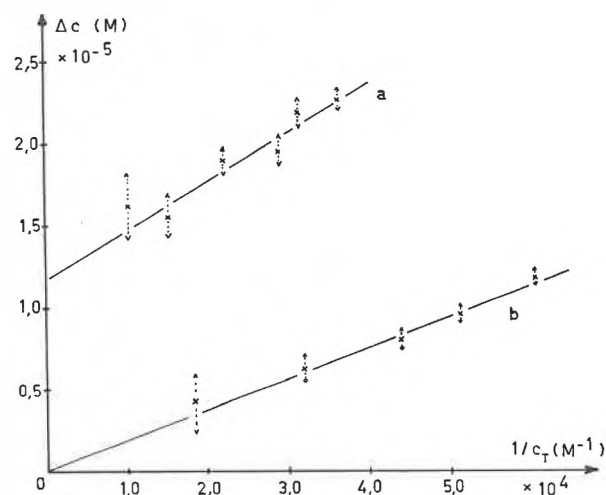


Fig. 2. Relation entre  $\Delta c$  et  $\frac{1}{c_T}$  dans le cas de l'électrode au  $\text{Cl}^-$ , Beckmann.  $\text{pH} = 5,0$ ;  $T = 25 \pm 0,1$  °C. a) Electrolyte =  $0,5$  M; b) Electrolyte =  $10^{-2}$  M. Les valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine, obtenues par régression linéaire, sont : a) pente =  $(1,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-10}$ ; ordonnée à l'origine non significativement différente de 0; b) pente =  $(3,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-10}$ ; ordonnée à l'origine =  $(1,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$

On peut voir sur la figure 2 que cette relation est effectivement respectée pour l'électrode au  $\text{Cl}^-$ , si on utilise une force ionique  $10^{-2}$ .

La valeur de  $K_s$  trouvée par la pente de cette droite est de :

$$K_s = (1,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-10},$$

alors que la littérature donne la valeur de  $1,8 \cdot 10^{-10}$  comme produit de solubilité de  $\text{AgCl}$ . Des dosages d' $\text{Ag}^+$  dans la solution, par absorption atomique, nous ont également permis de trouver pour cette valeur,  $1,3 \cdot 10^{-10}$ , ce qui confirme le résultat précédent.

Si on utilise le même électrolyte, mais à la concentration  $0,5$  M, on obtient également une droite, dont la pente est légèrement modifiée, et l'ordonnée à l'origine non nulle. Ce fait s'explique soit par la présence d'impuretés dans l'électrolyte, soit par le fait que l'électrode répond, dans une certaine mesure, aux ions de l'électrolyte lui-même.

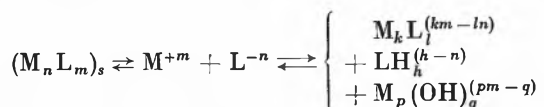
Ces deux phénomènes peuvent théoriquement être distingués l'un de l'autre car seule l'interférence de l'électrolyte est susceptible de modifier la pente de la courbe. Cependant, ce dernier effet est faible et ne peut être mis en évidence que si des mesures très précises de  $\Delta c$  sont possibles.

Quoiqu'il en soit, la somme des deux effets, est donnée par l'ordonnée à l'origine. On dispose donc ainsi d'une méthode qui permet de fixer avec précision le rôle exact joué par la solubilité de la membrane sur la sensibilité de l'électrode dans chaque condition expérimentale.

Cependant, il semble que dans certains cas, un quatrième facteur peut jouer un rôle important. En effet, nous avons pu montrer (réf. 10) dans le cas de l'électrode au  $F^-$ , dont la membrane est constituée d'un cristal de  $LaF_3$ , que les ions  $F^-$  de la solution peuvent s'adsorber à la surface même de l'électrode. Ces ions adsorbés se désorbent lorsque l'électrode est plongée dans une solution de concentration plus faible et augmentent ainsi la concentration réellement ajoutée en solution. Il semble que ce phénomène joue également un rôle dans le cas de l'électrode au plomb, et d'une manière générale, il est probable que ce facteur est plus important que la solubilité dans le cas des électrodes dont la membrane est constituée par un composé dont le produit de solubilité est très faible, tels que  $PbS$ ,  $CuS$ ,  $Ag_2S$ , et peut-être  $AgI$ .

### III. Exemple d'application des électrodes sélectives à l'étude des propriétés de composés minéraux : détermination des produits de solubilité

On peut représenter la solubilisation d'un composé minéral de la manière suivante :



où  $M_k L_l$  sont les complexes solubles qui peuvent se former entre  $M$  et  $L$ ,  $LH_h$  représente les formes protonées de  $L$ , et  $M_p (OH)_q$  sont les complexes hydroxylés solubles de  $M$ .

La mesure de la solubilité d'un tel composé peut s'effectuer en déterminant, par exemple, la quantité totale de  $M$  dans la solution surnageant sur le solide, une fois que l'équilibre de dissolution est atteint. Ceci peut s'effectuer par une simple méthode de titration, en utilisant, par exemple, une électrode sélective sensible à  $M^{+m}$  comme système indicateur.

Nous avons déterminé de cette manière (réf. 10) la solubilité de  $PbCO_3$  en dosant la concentration totale du  $Pb(II)$  dissous par la méthode de GRAN.

La réaction de solubilisation est la suivante :



Nous avons ainsi trouvé une solubilité de  $(4,4 \pm 0,8) \cdot 10^{-5} M$ , ce qui correspond bien à la valeur que l'on peut calculer à partir des constantes tirées de la littérature

et obtenues dans les mêmes conditions ( $pH = 6,7$ , force ionique =  $0,1 M$ ,  $T = 25^\circ C$ ) par d'autres méthodes :  $S = 5 \cdot 10^{-5} M$ .

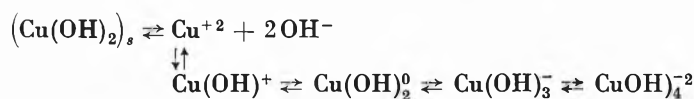
Les constantes utilisées pour trouver cette valeur ont été tirées de la réf. 7 :

$$K_s = 10^{-12,1}, \quad \beta_1 = 10^{10,1}, \quad \beta_2 = 10^{16,4}.$$

Cependant, ce procédé présente la même limitation que lorsque d'autres méthodes de détermination de la concentration totale de  $M$  sont utilisées, telles que spectrophotométrie, polarographie, absorption atomique. Il n'est possible d'obtenir la valeur du produit de solubilité que si le taux de complexation de  $M$  ou  $L$  a été déterminé par des mesures indépendantes.

Par contre, si l'on peut trouver deux électrodes sensibles sélectivement l'une au cation et l'autre à l'anion non complexés, il est alors théoriquement possible d'obtenir la valeur du produit de solubilité, quels que soient les complexes qui peuvent se former à partir des ions libres. Nous avons vérifié ceci en déterminant de cette manière le produit de solubilité de  $Cu(OH)_2$  au moyen des électrodes de verre et du  $Cu^{+2}$ .

L'équilibre de solubilisation est le suivant :



si l'on néglige la formation de complexes polynucléaires.

A partir des valeurs du produit de solubilité et des constantes de ces complexes telles qu'on peut les trouver

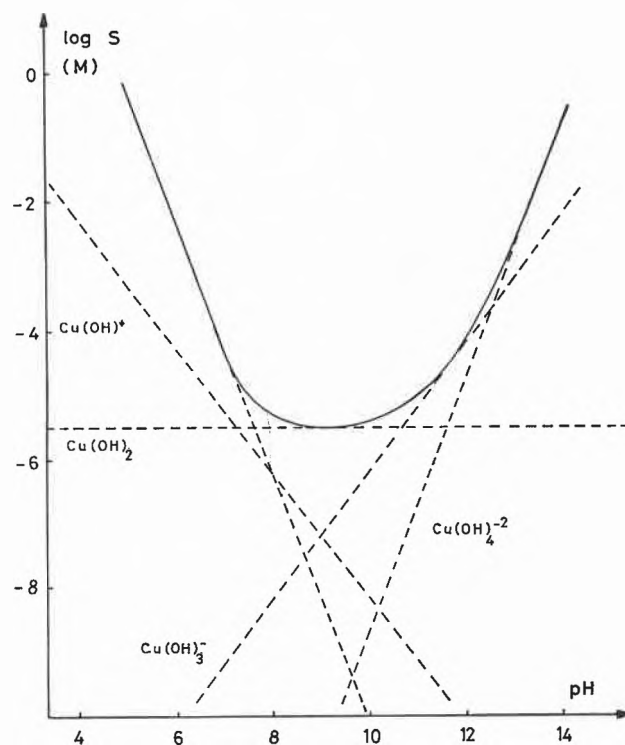


Fig. 3. Solubilité,  $S$ , de  $Cu(OH)_2$  (—) et logarithme des concentrations des différents complexes hydroxylés mononucléaires de  $Cu(II)$  (----) en fonction du  $pH$ . Courbes théoriques calculées à partir des constantes tirées de la réf. 8

dans la littérature (réf. 7, 8) on peut construire la courbe de la figure 3, qui montre que la solubilité totale de  $(\text{Cu}(\text{OH})_2)_s$  est fortement augmentée par la formation des complexes hydroxylés au-dessus du pH 8.

D'autre part, si on plonge une électrode de Cu(II) dans des solutions contenant une concentration de Cu constante, mais de pH variable, on obtient les courbes de la figure 4.

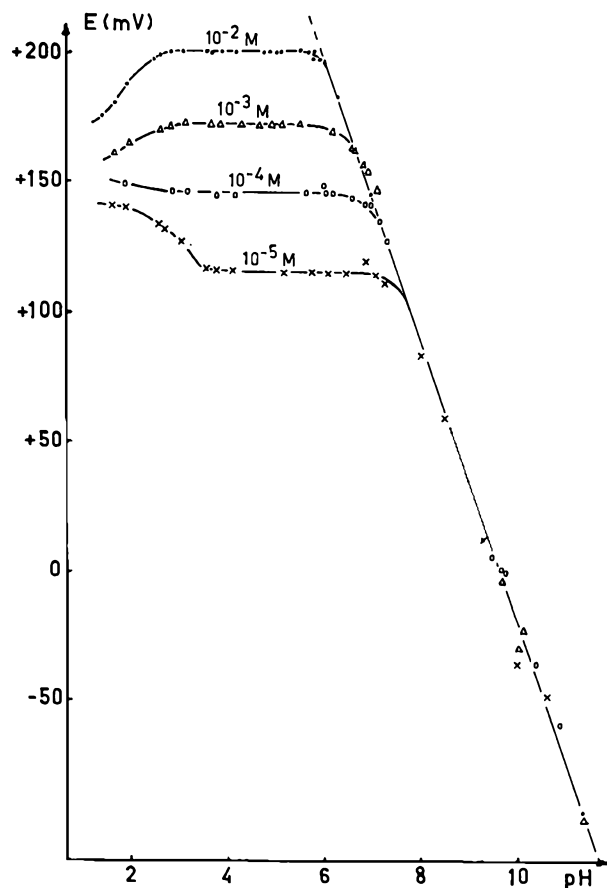


Fig. 4. Relation entre le potentiel d'une électrode au Cu(II) en fonction du pH dans le cas de solutions contenant différentes concentrations totales de Cu(II) (valeurs indiquées sur les courbes)

Dans le domaine des pH compris entre 4 et 7, le potentiel est constant car la concentration de Cu libre ne varie pas.

Lorsque le pH devient supérieur à 7-8, les composés hydroxylés peuvent se former et la concentration du Cu libre diminue. On peut vérifier à partir de la figure 3 que la courbure apparaît à un pH correspondant à la limite de solubilité. D'autre part, dans le domaine des pH supérieurs à 7-8, la courbe est indépendante de la concentration totale de cuivre, confirmant ainsi que, dans ce domaine, la solution est en équilibre avec une phase solide d'hydroxyde de Cu.

Lorsque cet équilibre est réalisé, et si on fait l'hypothèse que le potentiel de l'électrode n'est pas modifié par la présence de complexes hydroxylés du Cu, on peut alors combiner la loi de NERNST qui lie le potentiel de l'électrode de Cu(II) à l'activité de  $\text{Cu}^{+2}$  libre :

$$E = E'_0 + k \cdot \ln a_{\text{Cu}}$$

avec l'équation du produit de solubilité :

$$a_{\text{Cu}} - (a_{\text{OH}})^2 = K_s^{\text{Cu}},$$

$$\text{ou } \ln a_{\text{Cu}} = \ln K_s^{\text{Cu}} - 2 \ln K_e - 2 \cdot \text{pH},$$

$K_e$  représentant le produit ionique de l'eau.

On obtient alors l'équation suivante :

$$E = E'_0 + k \cdot \ln (K_s^{\text{Cu}}) - 2k \cdot \ln (K_e) - 2k \cdot \text{pH}$$

qui montre que l'on doit effectivement obtenir une droite dont la pente est égale à  $2k$  comme on peut le vérifier sur la figure 4.

On peut alors calculer le produit de solubilité par l'ordonnée à l'origine, puisque  $k$  et  $E'_0$  peuvent facilement être déterminés en effectuant une droite d'étalonnage dans des conditions de pH où la concentration de cuivre libre en solution est égale à la concentration totale de Cu ajouté. Un autre intérêt de cette méthode réside dans le fait qu'il est possible d'obtenir directement le produit de solubilité thermodynamique si l'électrode est étalonnée par rapport à l'activité du  $\text{Cu}^{+2}$ .

Nous avons obtenu de cette manière :

$$\log K_s^{\text{Cu}} = -18,3 \pm 0,6$$

alors que les valeurs citées dans la littérature, et obtenues par d'autres méthodes sont environ :

$$\log K_s^{\text{Cu}} = -18,2$$

dans les mêmes conditions (force ionique  $10^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ).

Il semble donc que cette méthode de mesure des produits de solubilité donne de bons résultats, tout au moins dans le cas de l'électrode au Cu, et ceci malgré une forte complexation des ions  $\text{Cu}^{+2}$ . Compte tenu des électrodes existantes, cette méthode devrait également pouvoir être utilisée dans le cas des hydroxydes, sulfures et halogénures métalliques.

N. PARTHASARATHY, J. BUFFLE, J.-CL. LANDRY,  
C. BIRRAUX, J.-F. MONN, M.-C. ARRIGO et  
W. HÆRDI

Département de Chimie Minérale et Analytique,  
Université de Genève

#### Bibliographie

- 1 G. J. MOODY et J. D. R. THOMAS, *Selective ion sensitive electrodes*, Merrow, 1971; G. J. MOODY, R. B. OKE et J. D. R. THOMAS, *Analyt* 95 (1970) 910.
- 2 M. R. FRANT et J. W. ROSS, *Science* 154 (1966) 2553.
- 3 J. W. ROSS, *Ions selective electrodes*, NBS special publication N° 314, ch. II, p. 57 (1969).
- 4 A. K. KORRINGTON, *Ions selective electrodes*, NBS special publication N° 314, ch. III, p. 97 (1969); J. N. BUTLER, *Ions selective electrodes*, NBS special publication N° 314, ch. V, p. 143 (1969).
- 5 J. BUFFLE, N. PARTHASARATHY et D. MONNIER, *Anal. Chim. Acta* 59 (1972) 427-38.
- 6 N. PARTHASARATHY, J. BUFFLE et D. MONNIER, *Anal. Chim. Acta*, en cours de publication.
- 7 A. RINGBOM, *Les complexes en chimie analytique*, Dunod, Paris 1967.
- 8 D. MONNIER, W. HÆRDI et Y. RUSCONI, *Chimie analytique, Analyse qualitative minérale*, Georg, 1968; A. F. CLIFFORD, *Inorganic chemistry of qualitative analysis*, Prentice-Hall Inc., 1961.
- 9 Orion Ionanalyser, *Instruction manual calcium ion electrode*, Model 92-20, p. 12 (1966); Orion Research, *Analytical methods guide*, 4<sup>e</sup> édition (octobre 1972).
- 10 Travail en préparation.

# Spektroskopische Untersuchungen an Van-der-Waals-Komplexen von Aluminium- und Galliumatomen mit Edelgasen\*

## Summary

Aluminum and gallium atoms have been trapped in Ne, Ar, Kr and Xe matrices and studied by optical and ESR spectroscopy at 4.2°K and slightly higher temperatures. The results indicate that both metal atoms occupy axially distorted substitutional sites in all rare gas lattices. This elongated tetradecahedral  $\text{MeX}_{12}$  coordination is particularly stable for rare gas complexes of group III metal atoms exhibiting a single unpaired electron in their outermost  $p$  shell. From the ESR data large splittings of the aluminum and gallium  $p$  shells have been derived increasing from  $1600\text{ cm}^{-1}$  in neon to  $3200\text{ cm}^{-1}$  in xenon for both atoms. The corresponding JAHN-TELLER stabilization energies  $E_{JT}$  (increasing from  $\sim 1.5$  kcal/mole for  $\text{MeNe}_{12}$  to  $\sim 3.0$  kcal for  $\text{MeXe}_{12}$ ) can be explained by the " $\sigma$ - $\pi$ " effect: the VAN DER WAALS interatomic correlation energy is maximized and the repulsive exchange energy is minimized by attraction of the equatorial ligand atoms to the metal center and repulsion of the remaining ligands from the  $\sigma$ -antibonding axial positions.

## 1. Einleitung

Auf Grund ihres ungepaarten  $p$ -Valenzelektrons sind die Metalle der 3. Vertikalreihe (B, Al, Ga, In und Tl) äußerst reaktiv und gehen mit allen Atomen des Periodensystems mit Ausnahme der Edelgase chemische Bindungen ein. Im Gegensatz dazu beruht die einzige attraktive Wechselwirkung zwischen Metallatomen und Edelgasen auf interatomaren Elektronenkorrelationskräften, den sogenannten Van-der-Waals-Kräften. Die Bindungsenergie von Van-der-Waals-Komplexen der Edelgase ist im allgemeinen äußerst gering ( $< 1$  kcal/Mol), doch läßt die Theorie für Atome mit  $(ns)^2(np)^1$ -Elektronenkonfiguration (z. B.  $n=3$  für Al,  $n=4$  für Ga) besonders starke Wechselwirkungen mit Edelgasatomen erwarten. Die Methode der Edelgasmatrix-Spektroskopie<sup>1</sup> bietet sich als geeignetes Hilfsmittel an, um diese Hypothese experimentell zu prüfen. Wir haben deshalb Aluminium- und Galliumatome in den Edelgasmatrizen Neon, Argon, Krypton und Xenon isoliert und bei 4,2°K mit Hilfe von optischer Spektroskopie und Elektronenspinresonanz (ESR) untersucht.

## 2. Voraussetzungen für stabile Van-der-Waals-Komplexe

Die Bindungsenergie  $\epsilon$  und der Gleichgewichtsabstand  $R_e$  eines einfachen zweiatomigen Van-der-Waals-Komplexes A-B (z. B. He-Ne) resultiert im allgemeinen aus einer delikaten Balance zwischen attraktiven dynamischen Korrelationskräften, die für große Kernabstände  $R$  asymptotisch mit  $R^{-6}$  abnehmen, und repulsiven «Pauli-Ausschlußprinzip»-Kräften, die ungefähr exponentiell mit dem Überlappungsintegral  $S$  ansteigen<sup>2</sup>. Essentielle Bedingung für ein tiefes Energieminimum  $\epsilon$

ist somit das Vorhandensein starker Van-der-Waals-Kräfte bei Distanzen, wo  $A$  und  $B$  noch nicht nennenswert überlappen. Grundvoraussetzung für starke Van-der-Waals-Wechselwirkungen sind große dynamische Polarisierbarkeiten  $\alpha_A$  und  $\alpha_B$  der Bindungspartner<sup>2</sup>; es läßt sich außerdem zeigen<sup>2</sup>, daß eine wichtige Beziehung zwischen  $\alpha$  und dem optischen Absorptionsspektrum besteht, die man, stark vereinfacht, folgendermaßen ausdrücken könnte: je intensiver und je langwelliger die elektrischen Dipolübergänge eines Systems, desto größer seine Polarisierbarkeit. Dieses Kriterium allein für sich genommen würde die Alkaliatome zu den idealen Van-der-Waals-Bindungspartnern der Edelgase stempeln. Nun ist es aber so, daß die außerordentlich stark polarisierbaren  $ns$ -Valenzorbitale der Alkaliatome gleichzeitig sehr diffus sind und damit auch eine besonders starke Überlappung schon bei relativ großen Distanzen  $R$  bewirken. Alkali-Edelgas-Komplexe sind deshalb nur mäßig stabil; z. B. beträgt  $\epsilon$  (Li-Kr) nur ungefähr  $50\text{ cm}^{-1}$ , d. h. ungefähr  $0,15$  kcal/Mol<sup>3</sup>. Die einfach besetzten  $np$ -Orbitale der Metallatome der 3. Vertikalreihe sind zwar etwas weniger polarisierbar als die  $s$ -Orbitale der Alkaliatome, haben aber die wichtige Eigenschaft, daß sie die Überlappung mit den gefüllten Valenzschalen der Edelgasatome auch bei relativ kurzen Distanzen  $R$  gering halten können, indem sie ihre Orbitalachse senkrecht zur Kernverbindungsgeraden orientieren. Auf Grund der Tatsache, daß  $p\pi$ - $p\pi$ -Überlappungsintegrale bei gleichen  $R$  viel kleiner sind als  $p\sigma$ - $p\sigma$ - oder  $p\sigma$ - $s$ -Überlappungsintegrale, sind für die Edelgaskomplexe von  $s^2p^1$ -Metallatomen  $\epsilon$ -Werte im Kilokalorienbereich zu erwarten. Semiempirische Rechnungen von BAYLIS<sup>4</sup> für die Edelgaskomplexe von Alkaliatomen im ersten elektronisch angeregten ( $s^0p^1$ )-Zustand ergaben z. B.  $\epsilon \approx 1000\text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 3$  kcal/Mol) für Li-Kr, d. h. eine rund zwanzigmal größere Stabilität als für den ( $s^1p^0$ )-Grundzustand).

## 3. Experimentelles

Aluminium- und Galliumatome wurden durch Verdampfen der Metalle bei  $\sim 1000^\circ\text{C}$  aus elektrisch geheizten Tantal- oder Graphitzellen im Hochvakuum erzeugt und in Konzentrationen von  $\sim 1^0/00$  im Edelgasstrom bei Heliumtemperatur kondensiert. Für die optischen Spektren wurde ein kaltes  $\text{CaF}_2$ -Fenster verwendet, für die ESR-Untersuchungen ein kalter Saphirstab, der nachträglich in einen ESR-Hohlraumresonator abgesenkt werden konnte<sup>5</sup>.

## 4. Optische Spektren

Die langwelligsten elektronischen Übergänge der freien Aluminium- und Galliumatome sind die stark dipol-

\* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen an der Schweizer Anorganiker-Tagung am 11. Mai 1973 in Basel. Ein ausführlicher Text wird in *Journal of Chemical Physics* publiziert.

erlaubten  $(n+1)s \leftarrow np$ - (bei  $\sim 25\,000\text{ cm}^{-1}$ ) und  $nd \leftarrow np$ - (bei  $\sim 33\,000\text{ cm}^{-1}$ ) Übergänge<sup>6,7</sup>. Der  $s \leftarrow p$ -Übergang konnte auch im Falle der Matrix-isolierten Atome eindeutig identifiziert werden; dagegen bereitete die Interpretation des kurzwelligeren Teils der Spektren Schwierigkeiten. Es zeigte sich, daß die  $(s \leftarrow p)$ -Bande in allen Edelgasmatrizen signifikant nach kürzeren Wellenlängen verschoben waren; die Blauverschiebung ist für die beiden Metallatome in gleichen Matrizen nahezu identisch und steigt in der Reihe  $\text{Xe} < \text{Kr} < \text{Ar} < \text{Ne}$  von ungefähr  $1500\text{ cm}^{-1}$  bis auf ungefähr  $6000\text{ cm}^{-1}$  schrittweise an (siehe Tabelle 1). Vorsichtiges Aufwärmen der Matrizen (bis auf  $\sim 1/3$  der Schmelztemperatur) resultierte

Tabelle 1. Matrix-Verschiebungen für  $(n+1)s \leftarrow np$ -Übergänge von Metallatomen

Metall-atom	Al <sup>a</sup>	Ga <sup>a</sup>	Pb <sup>b</sup>
Übergang	$4s(2S) \leftarrow 3p(2P_{1/2})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$5s(2S) \leftarrow 4p(2P_{1/2})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$6p7s(3P_1) \leftarrow 6p^2(3P_0)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
in Xe	+1640	(+520, +2090)	+2480
in Kr	+1820	+1860	+2970
in Ar	+4150	+4360	+5550
in Ne	+5900	+5740	-

<sup>a</sup> Vorliegende Arbeit,  $T = 4,2^\circ\text{K}$

<sup>b</sup> Ref. <sup>8</sup>,  $T = 20^\circ\text{K}$

in reversiblen Rotverschiebungen dieser Bande um  $\sim 100\text{ cm}^{-1}$ . Weiteres Erhöhen der Temperatur hatte rasches Einsetzen von Diffusion zur Folge: die atomaren Banden verschwanden irreversibel, und neue Banden im sichtbaren Gebiet traten auf, die vermutlich  $\text{Al}_n$ - und  $\text{Ga}_n$ -Clustern zugeschrieben werden können. Die beobachtete Matrix- und Temperaturabhängigkeit der  $(n+1)s \leftarrow np$ -Bande von Al und Ga entspricht ziemlich genau dem Verhalten der  $6p7s \leftarrow 6p^2$ -Bande des kürzlich von

BREWER und CHANG<sup>8</sup> untersuchten Matrix-isolierten Bleiatoms, dessen Matrixverschiebungen hier zum Vergleich ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführt sind.

## 5. ESR-Spektren

Für freie Atome in  $2P_{1/2}(s^2p^1)$ -Grundzuständen würde man in einem ESR-Experiment isotrope  $g$ -Faktoren von ungefähr  $2/3$  und isotrope Hyperfeinstrukturparameter  $A$ , herrührend von der Wechselwirkung des elektronischen magnetischen Moments mit den magnetischen Kernmomenten von  $^{27}\text{Al}$  ( $I = 5/2$ ),  $^{69}\text{Ga}$  ( $I = 3/2$ ) und  $^{71}\text{Ga}$  ( $I = 3/2$ ), erwarten. Edelgas-Komplexe  $\text{MeX}_n$  ( $n = 4, 6, 8, 12$ ) kubischer Symmetrie oder Metallatome in kubischen Gitterplätzen von Edelgasmikrokristallen würden ebenfalls isotrope Spektren zeigen, da  $p$ -Orbitale in kubischen Feldern nicht aufspalten. Die tatsächlich beobachteten Spektren zeigten jedoch alle eine ausgeprägte axiale Anisotropie der  $g$ - und  $A$ -Tensoren, wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist. Wie die optischen Spektren sind auch die ESR-Spektren von Matrix-isolierten Al- und Ga-Atomen stark matrix- und temperatur-abhängig. In mehreren Matrizen wurden zwei Spektren mit nur leicht verschiedenen ESR-Parametern gefunden, die außerdem Effekte partieller Orientierung zeigten<sup>5</sup>. Im Verlaufe der Untersuchungen zeigte es sich, daß die Aluminiumspektren schon früher von KNIGHT, EASLEY und WELTNER<sup>9,10</sup> beobachtet worden waren. Diese Autoren wählten die (experimentell nicht bestimmbar) Vorzeichen von  $A_{\parallel}$  und  $A_{\perp}$  positiv und schrieben die Spektren zuerst dem  $\text{AlO}$ -Molekül<sup>9</sup> und später einem nicht identifizierten «schwach gebundenen molekularen Komplex»  $\text{AlX}$  zu<sup>10</sup>. Die Aluminiumanalyse wurde deshalb hier nicht fortgesetzt; die ESR-Daten für Al in Tabelle 2 entstammen der Arbeit von KNIGHT und WELTNER<sup>10</sup>.

Tabelle 2. ESR-Daten für Aluminium- und Galliumatome in Edelgasmatrizen bei  $4^\circ\text{K}$

Atom	Matrix	Nr.	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\parallel} (10^{-4}\text{ cm}^{-1})^d$	$A_{\perp} (10^{-4}\text{ cm}^{-1})^d$
$^{27}\text{Al}^a$	Neon	1	2,000 (1)	1,925 (1)	+ 46,3 (0,4)	- 35,3 (0,4)
		2	2,000 (1)	1,927 (1)	+ 46,3 (0,4)	- 35,3 (0,4)
	Argon	1	2,000 (1)	1,952 (1)	+ 47,7 (0,4)	- 34,0 (0,4)
		2	2,000 (1)	1,957 (1)	+ 47,7 (0,4)	- 33,7 (0,4)
	Krypton	1	2,001 (1)	1,989 (1)	+ 45,3 (0,7)	- 30,0 (0,7)
		2	1,997 (1)	1,962 (1)	+ 58,0 (0,7)	- 25,3 (0,7)
Xenon	1	2,001 (2)	2,02 <sup>c</sup>	+ 46,7 (1,0)	- <sup>c</sup>	
$^{69}\text{Ga}^b$	Argon	1	1,9396 (3)	1,5805 (10)	+ 144,97 (0,15)	- 200,62 (0,50)
		2	1,9456 (3)	1,6015 (10)	+ 144,13 (0,15)	- 198,02 (0,50)
	Krypton	1	1,9522 (6)	1,6751 (20)	+ 131,85 (0,30)	- 180,79 (0,90)
		2	1,9602 (6)	1,7014 (20)	+ 130,86 (0,30)	- 177,03 (0,90)
	Xenon	1	1,968 (3)	- <sup>c</sup>	+ 114,0 (2,0)	- <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Von Ref. <sup>10</sup>, siehe Text. <sup>b</sup> Vorliegende Arbeit. <sup>c</sup> Zuordnung unsicher auf Grund großer Linienbreiten. <sup>d</sup> Vorzeichenwahl konsistent mit der Annahme von Matrix-isolierten Atomen

<sup>1</sup> Für eine Übersicht siehe z. B. B. MEYER, *Low Temperature Spectroscopy*, American Elsevier, New York 1971.

<sup>2</sup> Siehe z. B. J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS und R. B. BIRD, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York 1954.

<sup>3</sup> U. BUCK und H. PAULY, *Z. Physik* 208 (1968) 390.

<sup>4</sup> W. E. BAYLIS, *J. Chem. Physics* 51 (1969) 2665.

<sup>5</sup> P. H. KASAI, E. B. WHIPPLE und W. WELTNER Jr., *J. Chem. Physics* 44 (1966) 2581.

<sup>6</sup> C. E. MOORE, *Nat. Bur. Stand. (U.S.) Circ.* 467, Vol. 1 (1949).

<sup>7</sup> C. H. CORLISS und W. R. BOZMANN, *Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monograph* 53 (1962).

<sup>8</sup> L. BREWER und C. A. CHANG, *J. Chem. Physics* 56 (1972) 1728.

<sup>9</sup> L. B. KNIGHT, Jr., W. C. EASLEY und W. WELTNER Jr., *J. Chem. Physics* 52 (1970) 1607.

<sup>10</sup> L. B. KNIGHT Jr. und W. WELTNER Jr., *J. Chem. Physics* 55 (1971) 5066.

Aus Tabelle 2 kann man entnehmen, daß sich alle  $g$ -Werte stark vom Wert  $g=2/3$  der freien Atome unterscheiden und sich in der Reihe  $\text{Ne} < \text{Ar} < \text{Kr} < \text{Xe}$  schrittweise dem Wert des freien Elektrons annähern. Der Orbitaldrehimpuls der freien Atome ist somit in der Matrix stark unterdrückt; der Effekt ist außerdem für Al bedeutend stärker als für Ga. Für ein  $^2P_{1/2}$ -Atom in einem starken axialen Kristallfeld  $\Delta E$  hängen die ESR-Parameter nur vom Verhältnis  $x = \zeta_{np}/\Delta E$  ab ( $\zeta_{np}$  = Spin-Bahn-Kopplungsparameter des freien Atoms). Berücksichtigt man nur die linearen Terme in  $x$ , so ergeben sich die folgenden einfachen Beziehungen für die ESR-Parameter:

$$\Delta g_{\parallel} = g_{\parallel} - 2 = 0,$$

$$\Delta g_{\perp} = g_{\perp} - 2 = -2x. \quad (1)$$

$$A_{\parallel} - A_{\perp} = P\{6/5 - (19/10)\Delta g_{\perp}\},$$

$$A_{\text{iso}} = 1/3 (A_{\parallel} + 2A_{\perp}) = P\{(2/3)\Delta g_{\perp} - \kappa\}. \quad (2)$$

$P = g_e \beta_e \mu_n g_n \langle r^{-3} \rangle_{np}$  ist hier der übliche anisotrope atomare Hyperfeinstrukturparameter und  $\kappa$  ist der atomare Fermi-Kontaktparameter<sup>11</sup>. Das axiale Kristallfeldproblem kann übrigens für diesen Fall exakt analytisch gelöst werden; die resultierenden (etwas unübersichtlicheren) Ausdrücke sollen hier jedoch nicht wiedergegeben werden.

Es zeigt sich, daß die Aluminiumdaten mit den obigen Gleichungen ausgezeichnet beschrieben werden können. Die aus den sechs vollständig analysierten Spektren resultierenden  $P$ - und  $\kappa$ -Parameter sind praktisch konstant und entsprechen mit großer Genauigkeit den bekannten<sup>12</sup> Werten des freien Atoms. Die Identität des Al-Atoms ist damit bewiesen; die aus  $\Delta g_{\perp}$  bestimmten  $\Delta E_{\text{KF}}$ -Parameter (Tabelle 3) scheinen jedoch zum Teil

unverständlich groß. Der positive  $g_{\perp}$ -Shift für Al in Xe ist im Rahmen des Kristallfeldmodells unverständlich.

Für die Kristallfeldanalyse der Galliumdaten ist die Verwendung der exakten Formeln für die ESR-Parameter unerlässlich, weil in diesem Fall  $\zeta \ll \Delta E$  nicht mehr gilt ( $\zeta_{4p}[\text{Ga}] = 550 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\zeta_{3p}[\text{Al}] = 75 \text{ cm}^{-1}$ <sup>6,7</sup>). Es zeigte sich, daß die Kristallfeldgleichungen den groben Verlauf der ESR-Parameter qualitativ korrekt wiedergaben; es traten jedoch signifikante Diskrepanzen auf. Der Ersatz der Edelgasumgebung der Atome durch ein effektives Kristallfeld erweist sich als eine zu grobe Näherung: Die Modifikationen der Wellenfunktionen des freien Atoms, die aus der notwendigen Orthogonalisierung zu den Valenzorbitalen des Edelgasatomkäfts resultieren<sup>13</sup>, bedingen die Einführung von sogenannten Orbitaldrehimpulsreduktionsfaktoren<sup>14</sup>  $k$  und Spin-Bahn-Kopplungsreduktionsfaktoren  $k^{\zeta}$  in die Ausdrücke für die  $g$ -Werte. Völlige Übereinstimmung mit dem Experiment konnte jedoch erst erreicht werden, wenn der dynamische Jahn-Teller-Effekt<sup>15</sup> mitberücksichtigt wurde. Die aus den ESR-Daten bestimmten «kovalenten» ( $k_{\perp}$ ) und vibronischen ( $\gamma_{\perp}$ ) Reduktionsfaktoren in Tabelle 3 zeigen, daß beide Effekte nicht vernachlässigt werden können. Es stellt sich ferner heraus, daß die durch kleine «Edelgasorbitalbeimischung» erzeugte  $\zeta$ -Reduktion besonders für Al beträchtlich ist. Im extremsten Fall (Al in Xe) tritt sogar eine Überkompensation von  $\zeta_{3p}(\text{Al})$  durch die große Xenon-Spin-Bahn-Kopplung ( $\zeta_{5p} = 5500 \text{ cm}^{-1}$ ) ein, was den positiven  $g_{\perp}$ -Shift erklärt.

Alle diese im relativ zum Kristallfeldmodell beträchtlich verfeinerten vibronischen MO-Modell berücksichtigten Effekte bewirken eine signifikante Reduktion der aus den ESR-Daten hergeleiteten  $\Delta E$ -Werte, wie ein

Tabelle 3. Kristallfeld- und vibronische Molekülorbitalanalyse der ESR-Daten

Atom	Matrix	Nr. <sup>a</sup>	$\Delta E_{\text{KF}}(\text{cm}^{-1})^b$	$\Delta E_{\text{VMO}}(\text{cm}^{-1})^c$	$k_{\perp}^{\zeta d}$	$k_{\perp}^e$	$\gamma_{\perp}$
Al	Neon	1	1980	1610 (150)	0,95 (0,05)	0,913	—
		2	2020	1640 (150)	0,95 (0,05)	0,913	—
	Argon	1	2980	2080 (300)	0,85 (0,15)	0,867	—
		2	3300	2310 (300)	0,85 (0,15)	0,867	—
	Krypton	1	11300	—	0,4 (0,3)	0,852	—
		2	3720	—	0,4 (0,3)	0,852	—
	Xenon	1	—	—	< 0	—	—
	Ga	Argon	1	3032	2540 (60)	0,98 (0,02)	0,875
2			3174	2660 (60)	0,98 (0,02)	0,857	0,95
Krypton		1	3800	2730 (320)	0,92 (0,08)	0,880	0,83
		2	4120	2960 (320)	0,92 (0,08)	0,857	0,86
Xenon		1	5200 §	3200 §	0,87 (0,13) §	—	—

<sup>a</sup> Entsprechen den Spektrennummern von Tabelle 2

<sup>b</sup>  $\Delta E$ , berechnet aus  $g_{\perp}$  unter Verwendung des Kristallfeldmodells

<sup>c</sup>  $\Delta E$ , berechnet aus allen ESR-Daten im Molekülorbitalmodell unter Berücksichtigung von vibronischer Kopplung

<sup>d</sup> Spin-Bahn-Kopplungsreduktionsfaktor, berechnet

<sup>e</sup> Kovalenz-Orbitaldrehimpulsreduktionsfaktor (für Al berechnet, für Ga aus den ESR-Daten)

<sup>f</sup> Vibronischer Orbitaldrehimpulsreduktionsfaktor für Ga, aus den ESR-Daten

<sup>g</sup> Extrapolierte Werte

Vergleich der  $\Delta E_{\text{KF}}$ - und  $\Delta E_{\text{VMO}}$ -Werte in Tabelle 3 zeigt.

## 6. Diskussion

Alle experimentellen Daten lassen sich ausgezeichnet verstehen, wenn man annimmt, daß die Metallatome Edelgasatome in Edelgasmikrokristallen ersetzen. Die resultierenden  $\text{MeX}_{12}$ -Tetradekaeder im ungestörten kubisch flächenzentrierten Edelgasgitter<sup>16</sup> besitzen Oktaedersymmetrie. Auf Grund des in Abschnitt 2 erwähnten « $\sigma$ - $\pi$ »-Effektes läßt sich leicht verstehen, daß der  $\text{MeX}_{12}$ -Cluster sich durch spontane axiale Verzerrung beträchtlich stabilisieren kann: Die äquatorialen (nur  $\pi$ -antibindenden) Edelgasatome werden näher an das Metallzentrum herangezogen, um die Van-der-Waals-Korrelationsenergie zu erhöhen, während die übrigen Liganden aus den  $\sigma$ -antibindenden Regionen herausgestoßen werden, um die Pauli-Repulsion zu vermindern. Die aus den ESR-Daten bestimmten  $p$ -Orbital-Aufspaltungen  $\Delta E$ , die von  $\text{MeNe}_{12}$  bis  $\text{MeXe}_{12}$  von  $1600 \text{ cm}^{-1}$  auf  $3200 \text{ cm}^{-1}$  ansteigen, entsprechen Jahn-Teller-Verzerrungsenergien<sup>15</sup>  $E_{\text{JT}} (\approx \Delta E/3)$  zwischen 1,5 und 3,0 kcal/Mol. Dies genügt für eine starke statische Verzerrung; dynamische Kopplungseffekte ( $\gamma_{\perp} < 1$ ) bleiben aber noch deutlich beobachtbar.

Die Hauptinformation über die Geometrie der untersuchten  $\text{MeX}_n$ -Cluster ist in den experimentell bestimmten Orbitaldrehimpulsreduktionsfaktoren ( $k_{\perp}$ ) enthalten. Wir berechneten  $k_{\perp}$  für mehrere Cluster-Geometrien aus den Überlappungsintegralen<sup>14</sup> der Metall- $p$ -Orbitale mit den Valenzschalen der umgebenden Edelgaskoordinationssphäre und fanden gute Übereinstimmung für den Fall des oben postulierten Substitutionsgitterplatzes. Ein analoger Ersatz eines X-Atoms im eng ver-

wandten metastabilen hexagonalen Edelgasgitter<sup>16</sup> wäre ebenfalls mit den experimentellen Daten verträglich. Die simultane Anwesenheit von tetragonal verzerrten kubischen  $\text{MeX}_{12}$ -Tetradekaedern und entlang der hexagonalen Achse verzerrten hexagonalen  $\text{MeX}_{12}$ -Tetradekaedern bildet eine mögliche Erklärung für das Auftreten von verschiedenen Spektren in derselben Matrix.

Die Resultate dieser spektroskopischen Untersuchung scheinen die Erwartung von bemerkenswert starken Wechselwirkungen von  $s^2p^1$ -Metallatomen mit Edelgasen zu bestätigen. Leider liefern die berichteten Daten keine direkte Information über die Bindungsenergie dieser Komplexe, die vermutlich in der Größenordnung von mehreren kcal/Mol liegt. Die Beobachtung, daß die Spektren bei Temperaturen, wo die Edelgasdiffusion einsetzt, relativ rasch verschwinden, steht dazu nicht in Widerspruch: Nur äquatoriale Edelgasatome werden stark gebunden, und die axialen Koordinationsstellen sind nicht wirksam abgeschirmt gegen hinduzudiffundierende Nachbarmetallatome, d.h. gegen die Ausbildung einer starken, kovalenten Metall-Metall- $p\sigma$ - $p\sigma$ -Bindung.

J. H. AMMETER

Institut für Anorganische Chemie, ETH

und D. C. SCHLOSNAGLE

Department of Chemistry, University of Florida, Gainesville

<sup>11</sup> A. ABRAGAM und M. H. L. PRYCE, *Proc. Roy. Soc. A* 205 (1951) 135.

<sup>12</sup> J. S. M. HARVEY, L. EVANS und H. LEW, *Can. J. Physics* 50 (1972) 1719.

<sup>13</sup> D. Y. SMITH, *Physic. Rev.* 131 (1963) 2056.

<sup>14</sup> A. A. MISETICH und R. E. WATSON, *Physic. Rev.* 143 (1966) 335.

<sup>15</sup> F. S. HAM, *Physic. Rev.* 138 (1965) A 1727.

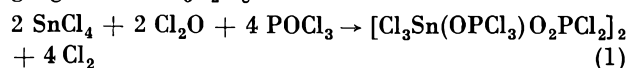
<sup>16</sup> G. L. POLLACK, *Rev. Mod. Physics* 36 (1964) 748.

## Infrarot- und Raman-Spektren einiger Dihalogenphosphate von Zinn, Titan und Zirkon\*

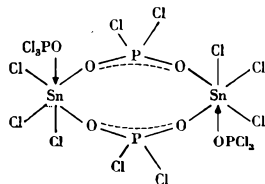
### Summary

The IR- and (in part) the RAMAN spectra of the dichlorophosphates  $[\text{Cl}_3\text{M}(\text{POCl}_3)_2\text{O}_2\text{P}(\text{Cl}_2)_2]$  ( $\text{M} = \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Zr}$ ) and of  $[\text{Br}_3\text{Ti}(\text{POBr}_3)_2\text{O}_2\text{P}(\text{Br}_2)_2]$  are assigned according to the structures of bridged eight-membered rings.

Die Kristallstrukturbestimmung des nach Gl. (1) zugänglichen  $\text{SnO}_3\text{P}_2\text{Cl}_8$



ergab Aufschluß über das Vorliegen einer mit  $\text{POCl}_3$  solvatisierten Achtringverbindung<sup>1</sup>:



\* Eingegangen am 29. Mai 1973.

Dieses Präparat kann noch nach zwei anderen Verfahren erhalten werden: durch Auflösen von  $\text{SnOCl}_2$  in siedendem  $\text{POCl}_3$  (Gl. 2a)<sup>2</sup> und bei der Reaktion von  $\text{SnCl}_4$  mit  $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$  (Gl. 2b):



Aufgrund ihrer Darstellung nach (2a) ist der Verbindung zunächst die Struktur des mit  $\text{POCl}_3$  solvatisierten Zinnoxidchlorids zugesprochen worden<sup>2</sup>. Ein Vergleich der Spektren des nach (1) erhaltenen Präparats<sup>3</sup> mit den nach den Gleichungen (2a) und (2b) dargestellten

<sup>1</sup> D. MORAS, A. MITSCHLER und R. WEISS, *Acta Crystallogr. B* 25 (1969) 1720.

<sup>2</sup> K. DEHNICKE, *Z. anorg. allg. Chem.* 308 (1961) 72.

<sup>3</sup> D. MORAS und R. WEISS, *Acta Crystallogr. B* 25 (1969) 1726.

Tabelle 1. IR- und Raman-Spektrum des  $[\text{Cl}_3\text{Sn}(\text{OPCl}_3)_2\text{O}_2\text{PCl}_2]_2$ 

(Lit. <sup>3)</sup> IR $\text{cm}^{-1}$	Int.		(Diese Arbeit) IR $\text{cm}^{-1}$	Int.	Raman $\text{cm}^{-1}$	Int.	Zuordnung
1310	s*	$\nu \text{ P=O}$	1269	Sch			$\nu \text{ P=O}$ Gegentakt
			1240	st	1202	st-m	$\nu \text{ P=O}$ Gleichtakt
1180	st	$\nu_{\text{as}} \text{ PO}_2$	1190	sst	1163	m	$\nu_{\text{as}} \text{ PO}_2$ Gegentakt
			1089	Sch, s	1084	s-m	$\nu_{\text{as}} \text{ PO}_2$ Gleichtakt
1065	sst	$\nu_{\text{s}} \text{ PO}_2$	1066	sst			$\nu_{\text{s}} \text{ PO}_2$ Gleichtakt
675	s	$\nu \text{ SnO}$			819	ss	$\nu_{\text{as}, \text{s}} \text{ SnO}_2$
655	s	$\nu \text{ SnO}(\text{OPCl}_3)$	730	s			
635	s	$\delta \text{ PO}_2$	636	} sst	629	s-m	$\nu_{\text{as}} \text{ PCl}_2, \nu_{\text{as}} \text{ PCl}_3$
620	m	$\nu_{\text{as}} \text{ PCl}_2$	615		604	m	
590	sst	$\nu_{\text{as}} \text{ PCl}_3$	589	st-m	582	st-m	$\nu_{\text{s}} \text{ PCl}_2, \nu_{\text{s}} \text{ PCl}_3$
565	m	$\nu_{\text{s}} \text{ PCl}_2$	565	st-m			
			532	s-m	527	st	$\delta_{\text{s}} \text{ PO}_2$
			481	m			
			407	st-m	463	ss	$\delta \text{ POCl}$
			392	s			
			370	st-m	372	s, Sch	$\nu_{\text{as}} \text{ SnCl}_3$
			350	st	351	sst	$\nu_{\text{s}} \text{ SnCl}_3$
			335	Sch			
			304	s-m	296	st-m	$\delta_{\text{s}} \text{ PCl}_3, \delta_{\text{s}} \text{ PCl}_2$
			222	st	250	m	
			210	Sch	206	s-m	$\delta \text{ PCl}_3$
			182	m	176	st-m	$\delta_{\text{s}} \text{ SnCl}_3$
			156	} st-m	146	st	$\nu \text{ Sn} \leftarrow \text{O}$
			148		123	st-m	

\* sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter

Tabelle 2. IR-Spektren der Dihalogenophosphate des Titan und Zirkon

$[\text{Cl}_3\text{Ti}(\text{OPCl}_3)_2\text{O}_2\text{PCl}_2]_2$ $\text{cm}^{-1}$	Int.	$[\text{Br}_3\text{Ti}(\text{OPBr}_3)_2\text{O}_2\text{PBr}_2]_2$ $\text{cm}^{-1}$	Int.	$[\text{Cl}_3\text{Zr}(\text{OPCl}_3)_2\text{O}_2\text{PCl}_2]_2$ $\text{cm}^{-1}$	Int.	Zuordnung
1269	Sch					$\nu \text{ P=O}$
1243	st	1217	sst	1230	m	$\nu_{\text{as}} \text{ PO}_2$ Gegentakt
1200	sst	1153	sst	1185	sst	
1089	sst	1074	st	1083	sst	$\nu_{\text{s}} \text{ PO}_2$ Gegentakt
730	ss (?)			965	ss (?)	
629	sst	532	m	632	st	$\nu_{\text{as}} \text{ PX}_3, \text{PX}_2$
613	sst	500	st			
589	st-m	485	Sch	586	st	$\nu_{\text{s}} \text{ PX}_2, \text{PX}_3$
580	st-m					
529	s					$\delta \text{ PO}_2$
483	m	437	m	474	s-m	
415	Sch					$\nu_{\text{as}} \text{ TiCl}_3 + \delta \text{ POX}$
408	} sst	400	ss	402	st	
395		340	Sch	392	Sch	
379	st			360	st	$\nu_{\text{as}, \text{s}} \text{ ZrCl}_3$
				346	st	
345	s, Sch	331	} s			$\nu_{\text{as}, \text{s}} \text{ TiBr}_3$
		290		s, br		
304	s			312	s	$\delta \text{ PCl}_2$
272	st-m			298	s	$\delta \text{ PCl}_3$
				289	s	
245	s					$\nu \text{ Ti} \rightarrow \text{O}, \delta \text{ TiCl}_3, \delta \text{ TiO}_2$
202	s					
182	s-m					
140	ss, br					

Verbindungen beweist aber ihre Identität. Auffällige Ähnlichkeiten mit den IR-Spektren analog (1, 2a) zu erhaltenen Präparate von Titan<sup>4</sup> und Zirkon<sup>5</sup> sowie spektroskopische Erfahrungen an zahlreichen, in den eigenen Arbeitskreisen dargestellten Dihalogenphosphaten<sup>6</sup> veranlassen uns, die Spektren der früher als POX<sub>3</sub>-Solvate (X = Cl, Br) formulierten Verbindungen MO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub> (M = Ti, Zr, Sn) und TiO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Br<sub>8</sub> auf der Basis verbrückter Dihalogenphosphate zuzuordnen.

Tabelle 1 enthält die Ergebnisse der IR- und Raman-Spektren der Zinnverbindung mit den Zuordnungsvorschlägen. In Tabelle 2 sind die Frequenzwerte der Titan-derivate bzw. des Zirkonderivats zusammengestellt.

Allen Spektren gemeinsam ist eine starke Absorption oberhalb 1200 cm<sup>-1</sup>, die nach allen Erfahrungen der P=O-Valenzschwingung einer mittels des O-Atoms koordinierter OPCL<sub>3</sub> (OPBr<sub>3</sub>)-Molekel zuzuordnen ist<sup>7</sup>. Dies entspricht z. B. den Verhältnissen bei den Solvaten SnCl<sub>4</sub>·2POCl<sub>3</sub> und TiCl<sub>4</sub>·2POCl<sub>3</sub>, bei denen nach übereinstimmenden Befunden von IR-Spektren und <sup>31</sup>P-Kernresonanzmessungen ebenfalls das Sauerstoffatom Donatorfunktion besitzt<sup>8</sup>. Unerklärlicherweise fehlt in dem von WEISS *et al.*<sup>3</sup> angegeben IR-Spektrum der Sn-Verbindung diese Absorptionsbande. Die dort für diese P=O-Schwingung mit 1310 cm<sup>-1</sup> getroffene Zuordnung entspricht der Lage des freien POCl<sub>3</sub>, welches bei Nujolverreibungen gelegentlich auftreten kann.

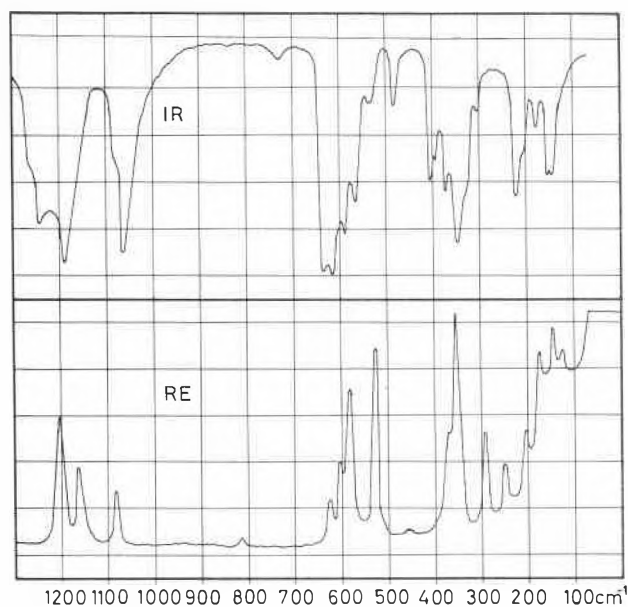


Abb. 1. Schwingungsspektrum von  $[\text{Cl}_3\text{Sn}(\text{POCl}_3)_2\text{O}_2\text{PCL}_2]_2$

Weitere Gemeinsamkeiten findet man in allen Spektren mit zwei sehr intensiven IR-Banden zwischen 1000 und 1200 cm<sup>-1</sup>, die unzweifelhaft den PO<sub>2</sub>-Valenzbewegungen der Dihalogenphosphatgruppen, mit asymmetrischem Charakter für die kürzerwellige und mit symmetrischem Charakter für die längerwellige Schwingung, angehören. Diese PO<sub>2</sub>-Schwingungen können in

erster Näherung als charakteristische Schwingungen der Achtringgerüste M<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub> angesehen werden. Sie zeigen im Falle der Zinnverbindung Alternativverhalten, was mit der kristallographisch ermittelten Zentrosymmetrie<sup>1</sup> in Einklang steht. Im Gegensatz zu zahlreichen spektroskopischen Erfahrungen bei Dichlorophosphaten<sup>6</sup> liegt für das Dibromophosphat des Ti nur Nd(O<sub>2</sub>PBr<sub>2</sub>)<sub>3</sub> als spektroskopischer Vergleich vor<sup>9</sup>, doch läßt sich auch hier die Zuordnung der PO<sub>2</sub>-Valenzschwingungen zweifelsfrei treffen.

In Tabelle 3 sind die PO<sub>2</sub>-Valenzschwingungen einiger von uns synthetisierter anorganischer und metallorganischer Dichlorophosphate einander gegenübergestellt. Den in der Liste aufgeführten niedrig assoziierten Verbindungen kommen ausnahmslos gewellte Ringgerüste zu.

Tabelle 3. Vergleich von PO<sub>2</sub>-Valenzschwingungen

	$\nu_{\text{as}} \text{PO}_2$ cm <sup>-1</sup>	$\nu_{\text{s}} \text{PO}_2$ cm <sup>-1</sup>	Literatur
Be(O <sub>2</sub> PCL <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1259	1147	10
Al(O <sub>2</sub> PCL <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	1258	1147	10
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AlO <sub>2</sub> PCL <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	[1252] <sup>a)</sup>	[1147]	11
[Cl <sub>2</sub> AlO <sub>2</sub> PCL <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1250	1135	12
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> GaO <sub>2</sub> PCL <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	[1250]	[1117]	11
Ga(O <sub>2</sub> PCL <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	1240	1111	10
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> InO <sub>2</sub> PCL <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	[1206]	1070	11
In(O <sub>2</sub> PCL <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	1242	1106	10
Tl(O <sub>2</sub> PCL <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	1185	1080	13
[Cl <sub>3</sub> Ti(POCl <sub>3</sub> )O <sub>2</sub> PCL <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1200	1089	diese Arbeit
[Cl <sub>3</sub> Zr(POCl <sub>3</sub> )O <sub>2</sub> PCL <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1185	1083	diese Arbeit
Cl <sub>3</sub> Sn(POCl <sub>3</sub> )O <sub>2</sub> PCL <sub>2</sub>	[1176]	[1075]	diese Arbeit
Bi(O <sub>2</sub> PCL <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> · O PCL <sub>3</sub>	1194 <sup>b)</sup>	1062 <sup>b)</sup>	6
[Cl <sub>3</sub> Sb(O <sub>2</sub> PCL <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	1165	1058	14
O <sub>2</sub> Mo(O <sub>2</sub> PCL <sub>2</sub> ) · O PCL <sub>3</sub>	1178	1080	15
Cl <sub>2</sub> VO(O <sub>2</sub> PCL <sub>2</sub> ) · POCl <sub>3</sub>	1233	1085	15
Cl <sub>2</sub> V(O <sub>2</sub> PCL <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1206	1094	15

a) Werte in [ ] sind Mittelwerte aus Gleich- und Gegentaktschwingung, alle übrigen Daten sind IR-Banden  
b) Mittelwerte der beiden IR-Angaben

Bemerkenswert ist der extrem große Bereich, den die PO<sub>2</sub>-Schwingungen überstreichen können (etwa 1260 bis

<sup>4</sup> K. DEHNICKE, *Z. anorg. allg. Chem.* 309 (1961) 266; *Chem. Ber.* 98 (1965) 290.

<sup>5</sup> K. DEHNICKE und K.-U. MEYER, *Z. anorg. allg. Chem.* 331 (1964) 121.

<sup>6</sup> J. WEIDLEIN, *Z. anorg. allg. Chem.* 358 (1968) 13; A. KLOPSCH und K. DEHNICKE, *Z. Naturforsch.* 27b (1972) 1304, siehe dort weitere Literatur; B. SCHAIBLE und J. WEIDLEIN, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.

<sup>7</sup> E. W. WARTENBERG und J. GOUBEAU, *Z. anorg. allg. Chem.* 329 (1964) 269.

<sup>8</sup> M. BECKE-GOEHRING und A. SLAWISCH, *Z. anorg. allg. Chem.* 364 (1966) 295; C. C. SMITSKAMP, K. OLIE und H. GERDING, ebenda, 359 (1968) 318.

<sup>9</sup> E. J. SCHIMITSCHEK, J. A. TRIAS und C. Y. LIANG, *Spectrochim. Acta* 27A (1971) 2141.

<sup>10</sup> H. MÜLLER und K. DEHNICKE, *Z. anorg. allg. Chem.* 350 (1967) 231.

<sup>11</sup> B. SCHAIBLE, W. HAUBOLD und J. WEIDLEIN, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.

<sup>12</sup> J. WEIDLEIN, unveröffentlicht.

<sup>13</sup> S. KAUFFMANN und K. DEHNICKE, *Z. anorg. allg. Chem.* 347 (1966) 318.

<sup>14</sup> K. DEHNICKE und R. SCHMITT, *Z. anorg. allg. Chem.* 358 (1968) 1.

<sup>15</sup> A.-F. SHIHADA und K. DEHNICKE, *Z. Naturforsch.*, im Druck.

1160 für die asymmetrische und etwa 1150 bis 1050  $\text{cm}^{-1}$  für die symmetrische Bewegung). In der oberen Hälfte der Liste (Al bis Tl) geht die Abnahme der  $\text{PO}_2$ -Frequenzen einer Zunahme der Zentralatommassen und einer Zunahme des polaren Charakters der Verbindungen streng parallel. Da offensichtlich bei gleichem Zentralatom die weiteren Liganden ohne besonderen Einfluß auf die Frequenzlage der  $\text{PO}_2$ -Schwingungen sind, könnte der abnehmenden Lewis-Säurestärke der Metalle hier die entscheidende Bedeutung zugesprochen werden. Für das (nicht bekannte) freie  $\text{PO}_2\text{Cl}_2$ -Ion kann man aufgrund dieser Überlegungen Werte von  $\sim 1180 \text{ cm}^{-1}$  für die asymmetrische  $\text{PO}_2$ -Valenzschwingung und  $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$  für die symmetrische  $\text{PO}_2$ -Valenzschwingung voraussagen. Bei den rein anorganischen Dichlorophosphaten in der unteren Hälfte der Tabelle 3 (Ti bis V) werden diese Schätzwerte zum Teil zwar unterschritten, doch muß hier zusätzlich zur Masse und Lewis-Acidität der Metalle die hohe Elektronegativität der gebundenen Chloratome berücksichtigt werden. So kann z. B. bei den Derivaten des Sn oder Sb keinesfalls von «ionischen» Verbindungen gesprochen werden, obgleich für die  $\text{PO}_2$ -Schwingungen die Schätzwerte des Ions realisiert sind.

In den Spektren aller Dichlorophosphate ist eine Bandengruppe um  $600 \text{ cm}^{-1}$  – mit zum Teil mehreren intensiven Absorptionen – charakteristisch für die  $\text{P-Cl}$ -Valenzschwingungen (etwa  $500 \text{ cm}^{-1}$  für die  $\text{P-Br}$ -Schwingungen im Ti-Dibromophosphat). In den Dichlorophosphaten des Ti, Zr, Sn, Mo und Bi und in anderen Verbindungen mit koordinierten  $\text{POCl}_3$ -Molekeln<sup>7</sup> liegen die  $\text{P-Cl}$ -Valenzschwingungen etwas kurzwelliger als im freien  $\text{POCl}_3$  ( $\nu_{\text{as}} 581$ ,  $\nu_{\text{s}} 486 \text{ cm}^{-1}$ ), was auf eine gewisse Bindungsverstärkung hinweist<sup>7,8</sup>. Sie fallen mit den entsprechenden Schwingungen der  $\text{PO}_2\text{Cl}_2$ -Liganden zusammen, so daß eine eindeutige Unterscheidung nicht möglich ist. Ähnliche Verhältnisse lassen sich beim Titandibromophosphat und bei dem unten zu besprechenden  $\text{TiBr}_4 \cdot 2\text{POBr}_3$ -Addukt erkennen.

Demgegenüber weisen die Metall-Chlor- bzw. Titan-Brom-Valenzschwingungen der in den Verbindungen  $[\text{X}_3\text{M}(\text{OPX}_3)_2\text{PX}_2]_2$  sechsfach koordinierten Metalle gegenüber den Tetrahalogeniden deutliche Anzeichen einer Bindungsabschwächung auf, was sich in einer langwelligen Verschiebung äußert. Z. B. liegen die  $\text{TiCl}_3$ -Valenzschwingungen des Dichlorophosphats mit 408, 395 und  $379 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber  $\text{TiCl}_4$ <sup>16</sup> mit 498 und  $389 \text{ cm}^{-1}$  im Mittel deutlich langwelliger. Man wird hierfür nicht nur den Wechsel der Koordinationszahl verantwortlich zu machen haben, da auch die Zr-Cl-Valenzen der terminalen Chloratome des sechsfach koordinierten polymeren  $\text{ZrCl}_4$ <sup>17</sup> ( $431$ ,  $409$ ,  $392$ ,  $388 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>18</sup> im Zirkondichlorophosphat eine entsprechende langwellige Verschiebung erfahren (siehe Tabelle 2).

Bezüglich der möglichen Lagen der Metall-Donatorschwingungen kommt für die Zinnverbindung die intensive Bande bei  $148$  bis  $156 \text{ cm}^{-1}$  in Betracht. Sie ist vergleichbar mit der  $\text{Sn} \leftarrow \text{O}$ -Schwingung des

$\text{SnCl}_4 \cdot \text{OPCl}_3$ <sup>19</sup> und im Spektrum des Titanderivats nicht vorhanden. Hier kommt eventuell die Bande bei  $182 \text{ cm}^{-1}$  der  $\text{Ti} \leftarrow \text{O}$ -Schwingung zu.

Während für  $\text{POCl}_3$ -Solvate genügend gesichertes spektroskopisches Vergleichsmaterial vorliegt<sup>7,8</sup>, sind entsprechende Untersuchungen an  $\text{POBr}_3$ -Addukten nur in geringem Umfang durchgeführt worden. Wir haben daher  $\text{TiBr}_4 \cdot 2\text{POBr}_3$  aus  $\text{TiBr}_4$  und überschüssigem  $\text{POBr}_3$  als tiefrote Kristalle dargestellt und das IR-Spektrum registriert, um es als Zuordnungshilfe für das beschriebene Dibromophosphat zu verwenden.

Tabelle 4 enthält die Absorptionsmaxima mit den Zuordnungsvorschlägen.

Tabelle 4. IR-Spektrum und Zuordnung für  $\text{cis-TiBr}_4 \cdot 2\text{POBr}_3$

$\text{cm}^{-1}$	Int.	Zuordnung
1205	st	$\nu \text{ P=O}$ Gleichtakt
1178	sst, br	$\nu \text{ P=O}$ Gegentakt
523	Sch	} $\nu_{\text{as}} \text{ PBr}_3$
505	st	
484	m	$\nu_{\text{s}} \text{ PBr}_3$
407	s, br	$\nu_{\text{s}} \text{ PBr}_3$
307	s	$\nu_{\text{as}} \text{ TiBr}_4$
294	s	$\delta \text{ PBr}_3$
286	s	$\nu_{\text{s}} \text{ TiBr}_4$

Wie zu erwarten, ergibt sich ein zu dem Spektrum des  $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$ <sup>20</sup> analoges Bild: das Auftreten zweier starker  $\text{PO}$ -Valenzschwingungen spricht für  $\text{cis}$ -ständige  $\text{POBr}_3$ -Gruppen (Molekülsymmetrie  $\text{C}_{2v}$ ), die gegenüber  $\text{POBr}_3$  erniedrigten  $\text{P=O}$ -Valenzschwingungen<sup>21</sup> sind für eine Sauerstoffkoordination des  $\text{POBr}_3$  zu erwarten. Schließlich erfahren die  $\text{PBr}_3$ -Valenzschwingungen die zur  $\text{PO}$ -Bindungsabschwächung entsprechende Verstärkung, erkennbar an der gegenüber freiem  $\text{POBr}_3$  kurzwelligen Verschiebung der Valenzschwingungsbanden.

Für die Aufnahme der IR-Spektren stand ein Beckman-IR-11/12-Gerät sowie eines der Firma Perkin-Elmer, Typ 21, zur Verfügung. Das Raman-Spektrum der  $\text{Sn}$ -Verbindung wurde mittels eines Cary-81-Gerätes registriert.

Dem Fonds der Deutschen Chemischen Industrie danken wir für die großzügige Unterstützung.

#### JOHANN WEIDLEIN

Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Stuttgart  
D-7 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55

#### und KURT DEHNICKE

Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn  
D-355 Marburg/Lahn, Lahnberge

<sup>16</sup> H. SIEBERT, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie*, Springer, 1966, S. 66.

<sup>17</sup> B. KREBS, *Angew. Chem.* 81 (1969) 120.

<sup>18</sup> J. WEIDLEIN, U. MÜLLER und K. DEHNICKE, *Spectrochim. Acta* 24A (1968) 253.

<sup>19</sup> H. A. BRUNE und W. ZEIL, *Z. physik. Chem.* 32 (1962) 384.

<sup>20</sup> J. C. SHELDON und S. Y. TYREE, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 4775.

<sup>21</sup> M. L. DELWAULLE und F. FRANÇOIS, *J. Chim. Physique* 45 (1948) 50.

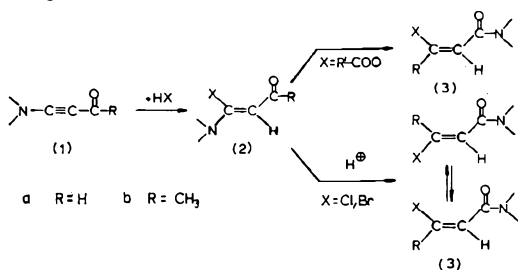
## Der Mechanismus der Umlagerung substituierter Aminoacrylderivate II\*

### Summary

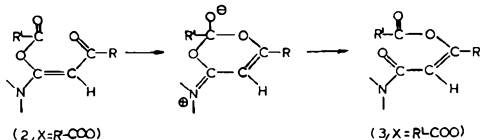
The acid-catalysed reaction of 3-chloro-3-dimethylamino-propenal (2a, X = Cl), labelled at position 1 with  $^{13}\text{C}$ , yields 3-chloro-N,N-dimethyl-acrylamide (3a, X = Cl), containing the label exclusively at position 3. This result supports a mechanism including oxetenes as intermediates.

### Einleitung

Acetylene (1) mit Push-pull-Gruppen<sup>2,3</sup> setzen sich mit Carbonsäuren bzw. Halogenwasserstoffsäuren unter schonenden Bedingungen zu Michael-Addukten um<sup>1,4</sup>, die für X = R'-COO spontan, für X = Cl, Br in Gegenwart von Säurespuren Umlagerungen zu 3-Acyloxy- bzw. 3-Halogen-acrylsäureamiden (3) eingehen<sup>5,6</sup>. Der sterische Verlauf der Addition von Säuren sowie der Umlagerung (2) → (3) konnte spektroskopisch geklärt werden, für die Addition von Säuren an die Acetylene (1) wurde kürzlich ein plausibler Mechanismus vorgeschlagen<sup>1</sup>.



Markierungsversuche mit Monothio- und Dithioessigsäure<sup>7</sup> zeigen, daß die Umlagerung von 3-Acyloxy-3-dimethylamino-acrylderivaten (2, X = R'-COO) nach einem Mechanismus abläuft, der bereits von R. B. WOODWARD<sup>8</sup> im Zusammenhang mit der Umlagerung substituierter Isoxazoliumsals postulierte worden ist:



Ein solcher Reaktionsverlauf kommt für die Addukte (2) von Halogenwasserstoffsäuren nicht in Frage, da in diesem Falle keine Sechsring-Zwischenstufen möglich sind. Dagegen können grundsätzlich zwei Mechanismen diskutiert werden, die über Vierring-Zwischenstufen oder Übergangszustände verlaufen (Abb. 1).

Der in Abb. 1 unten formulierte «Ammonium-Mechanismus»<sup>9</sup> ist schon deshalb wenig wahrscheinlich, weil

die Nucleophilie des Stickstoffs in Enamin-carbonyl-systemen im Vergleich zu tert. Aminen infolge der Beteiligung am Konjugationssystem stark herabgesetzt ist.

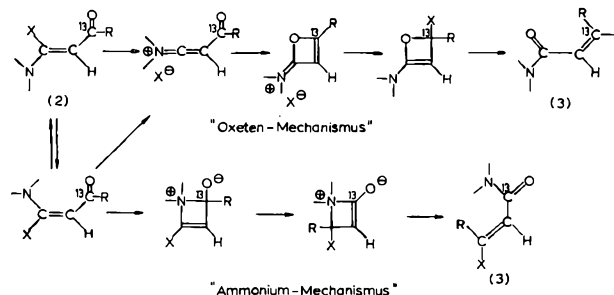


Abb. 1. Mögliche Umlagerungsmechanismen von 3-Halogen-3-aminoacrylderivaten

Ferner muß zur Erklärung der Reaktion von 4-Halogen-4-dimethylamino-but-3-en-2-on (2, R = CH<sub>3</sub>) eine 1,3-Methylwanderung herangezogen werden.

Wesentlich attraktiver ist der erstmals von K. HAFNER<sup>3,10</sup> vorgeschlagene «Oxeten-Mechanismus», der in Abb. 1 oben in modifizierter Form wiedergegeben ist. Hier wird eine Oxeten-Zwischenstufe sowie eine anionische Wanderung des Substituenten X von C(1) nach C(3) des Acrylsystems angenommen. Von Bedeutung ist die Tatsache, daß die Nucleophilie des Carbonyl-Sauerstoffs unter dem Einfluß des Enamin-Systems wesentlich erhöht wird, während der Austritt der Abgangsgruppe X durch die Dimethylaminogruppe erleichtert wird. Mittels dieser Hypothese kann auch die Umlagerung von substituierten 4-Dimethylamino-butenonen (2, R = CH<sub>3</sub>) erklärt werden. Eine verfeinerte Betrachtung<sup>11</sup> lehrt, daß unter Berücksichtigung einer Tautomerisierung auch die Bildung von 3-Dimethylaminoacrylsäureestern<sup>3,5</sup> aus 3-Alkoxy-3-dimethylaminoacroleinen (2, X = OR') denkbar ist.

- 1 A. NIEDERHAUSER und M. NEUENSCHWANDER, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 1331.
- 2 K. HAFNER und M. NEUENSCHWANDER, *Angew. Chem.* 80 (1968) 443; *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* 7 (1968) 459.
- 3 H. J. GAIS, K. HAFNER und M. NEUENSCHWANDER, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 2641.
- 4 M. NEUENSCHWANDER und A. NIEDERHAUSER, *Chimia* 25 (1971) 122.
- 5 M. NEUENSCHWANDER und K. HAFNER, *Angew. Chem.* 80 (1968) 444; *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* 7 (1968) 460.
- 6 A. NIEDERHAUSER und M. NEUENSCHWANDER, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 1318.
- 7 M. NEUENSCHWANDER, G. BART und A. NIEDERHAUSER, *Chimia* 27 (1973) 73.
- 8 R. B. WOODWARD und R. A. OLOFSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 1007; *Tetrahedron Suppl.* 7 (1966) 415.
- 9 M. NEUENSCHWANDER, *Arbeitsberichte Darmstadt 1967*, Bern 1968.
- 10 K. HAFNER, persönliche Mitteilung vom 29. Juli 1969.
- 11 A. NIEDERHAUSER und M. NEUENSCHWANDER, *Helv. Chim. Acta*, in Vorbereitung.

\* Eingegangen am 15. Juni 1973. 8. Mitteilung über substituierte Aminoacrylderivate. 7. Mitteilung<sup>1</sup>. Eine ausführliche Publikation soll in den *Helv. Chim. Acta* erscheinen.

### Markierungsversuche

Zwischen «Oxeten»- und «Ammonium-Mechanismus» kann prinzipiell durch Markierung von C(1) von (2) (Abb. 1: Markierung  $^{13}\text{C}$ ) unterschieden werden. Als Edukt ist  $^{13}\text{C}$ -markiertes Dimethylamino-propinal (1a) besonders interessant, da die Position des markierten C-Atoms im Produkt (3a, X = Cl) direkt aus der Größe der  $^{13}\text{C}$ -H-Kopplungskonstanten hervorgeht. Abb. 2 gibt die Synthese von  $^{13}\text{C}$ (1)-Dimethylaminopropinal wieder; die Gesamtausbeute über alle Stufen beträgt – ausgehend von 30 mg  $^{13}\text{C}$ -Paraformaldehyd – rund 20%.

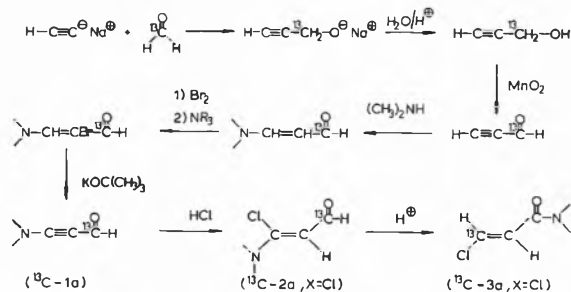


Abb. 2. Synthese von  $^{13}\text{C}$ (1)-markiertem 3-Dimethylamino-propinal (1a)

Die spektroskopischen Untersuchungen zeigen, daß sich das durch HCl-Addition an markiertes (1a) gebildete  $^{13}\text{C}$ (1)-3-Chlor-3-dimethylamino-propenal ( $^{13}\text{C}$ -2a, X = Cl) säurekatalytisch zu 3-Chlor-N,N-dimethylacrylamid umlagert, das die Markierung ausschließlich an C(3) trägt (Abb. 3).

Das NMR-Spektrum von nichtmarkiertem E-3-Chlor-N,N-dimethyl-acrylamid (Abb. 3 oben) enthält außer dem Signal der Dimethylaminogruppe das Dublett von H-C(3) bei 7,23 ppm, während H-C(2) ein Dublett bei 6,68 ppm erzeugt. Diese Zuordnung geht aus der Übereinstimmung der Signallagen mit den nach W. SIMON<sup>12</sup> abgeschätzten Werten [7,21 ppm für H-C(3), 6,84 ppm für H-C(2)] hervor.

Das NMR-Spektrum von  $^{13}\text{C}$ -markiertem (E-3 a, X = Cl) (Abb. 3 unten) beweist, daß die Markierung (innerhalb der NMR-Genauigkeit) ausschließlich an C(3) sitzt. Dies beweisen die große  $^{13}\text{C}$ -H-Kopplung von H-C(3) (200 Hz) sowie die kleine  $^{13}\text{C}$ -H-Kopplung

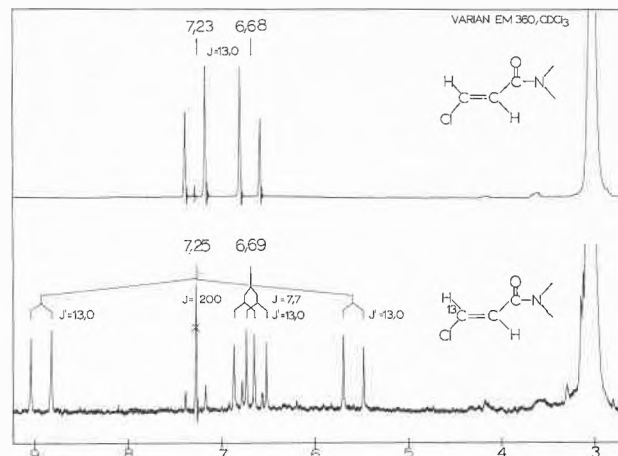


Abb. 3. NMR-Spektren von nichtmarkiertem (oben) und  $^{13}\text{C}$ (3)-markiertem E-3-Chlor-N,N-dimethyl-acrylamid (3a, X = Cl) (unten)

von H-C(2) (7,7 Hz). Die quantitative Auswertung des Integramms<sup>o</sup> zeigt, daß aus C(1)-markiertem Dimethylamino-propinal mit einem  $^{13}\text{C}$ -Gehalt von  $85 \pm 1\%$  das an C(3) markierte Produkt (3a, X = Cl) mit einem  $^{13}\text{C}$ -Gehalt von  $86 \pm 1\%$  gebildet wird.

Auf Grund dieses Experiments kann der «Ammonium-Mechanismus» mit Sicherheit ausgeschlossen werden; die Versuche sind mit der «Oxeten-Variante» in voller Übereinstimmung. – Die vorliegenden Untersuchungen gestatten natürlich keine Abklärung des detaillierten Reaktionsverlaufs. Ein vertiefter Einblick in das Reaktionsgeschehen soll mittels kinetischer Untersuchungen gewonnen werden.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 261172) für die Unterstützung der Arbeit, Herrn Professor K. HAFNER für anregende Diskussionen anlässlich eines Studienaufenthaltes von M. N. an der TH Darmstadt (1966–68).

M. NEUENSCHWANDER\* und A. NIEDERHAUSER\*\*  
Institut für Organische Chemie der Universität Bern

<sup>o</sup> Zu diesem Zweck wurden mindestens 25 mit großem Schreiber-ausschlag gefahrene Integramme gemittelt.

\* Adresse: Institut für Organische Chemie der Universität, Erlachstraße 9a, 3000 Bern 9.

\*\* Wir danken Herrn MAX KÜNZI für geschickte experimentelle Mitarbeit.

<sup>12</sup> C. PASCUAL, J. MEIER und W. SIMON, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 164.

## Vortragsreferate

### Chemische Gesellschaft Zürich

25. April 1973

A. BAUDER (Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH, Zürich), *Struktur und Konformation von Molekeln*

Die Aufklärung der Struktur und Konformation freier Molekeln im Gaszustand kann sowohl mit Hilfe spektroskopischer Methoden wie auch durch Elektronendiffraktion erfolgen. Vor allem die Mikrowellenspektroskopie liefert sehr detaillierte und genaue Kenntnisse, wenn die Spektren der

Beobachtung zugänglich und interpretierbar sind. Im folgenden wurde versucht, einen Überblick über die Arbeitsmethodik und den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse zu vermitteln, insbesondere wurde dem Problem der Struktur und Konformation von Molekeln mit endlichen inneren Bewegungen spezielle Aufmerksamkeit geschenkt.

Wenn hier von Struktur einer Molekel die Rede ist, so wird dieser Begriff in seinem engen Sinn als geometrische Struktur des Gerüsts der Kerne verwendet. Die Molekeln werden dabei als quantenmechanische Systeme von Kernen mit den zugehörigen Elektronen betrachtet. Die Born-Oppenheimer-App-

proximation liefert den Schlüssel zum Verständnis der Molekülspektren. Die für die Kernbewegung maßgebliche Potentialfläche folgt aus der Lösung des elektronischen Problems. Dabei sind die stabilen stationären Punkte dieser Potentialfläche (Born-Oppenheimer-Fläche) speziell ausgezeichnet und entsprechen der Gleichgewichtskernkonfiguration ( $r_e$ -Struktur). Alle Kerne führen auch im Vibrationsgrundzustand Schwingungen um ihre Gleichgewichtslagen aus (Nullpunktschwingungen) und können deshalb nicht scharf lokalisiert werden. Diese Nullpunktschwingungen sind bei allen Strukturbestimmungen in Rechnung zu stellen.

Die Analyse der Mikrowellenspektren liefert im allgemeinen drei Hauptträgheitsmomente der Molekel im vibratorischen Grundzustand. Wohl sind die Spektren angeregter Zustände leicht vom Grundzustand zu trennen, aber dennoch besitzen die aus den Hauptträgheitsmomenten direkt folgenden Strukturdaten ( $r_0$ -Struktur) noch beachtliche systematische Fehler wegen der Nullpunktschwingungen. Eine Reduktion dieser Fehler ist möglich, wenn nur Differenzen von Hauptträgheitsmomenten zwischen Molekeln verwendet werden, bei denen ein Kern durch einen isotypen Kern ersetzt wurde ( $r_s$ -Struktur). Experimentell konnte gezeigt werden, daß die  $r_s$ -Struktur eine gute Approximation an die  $r_e$ -Struktur darstellt.

In Molekeln mit endlichen inneren Bewegungen treten weitere Komplikationen auf. Typische solche Bewegungsformen sind interne Rotationen, Inversionen und nichtebene Ringdeformationen von vier- und fünfgliedrigen Ringen. Solche Bewegungen erfolgen im Rahmen bestimmter Potentialfunktionen. Wenn solche Potentialfunktionen mehrere Minima besitzen, treten verschiedene Konformationen auf. Es wurde auch versucht, den Begriff der Konformation gegenüber jenem der Isomerie abzugrenzen.

Am Beispiel des 2-Chlorpropens wurde die interne Rotation einer Methylgruppe diskutiert. Die Konformation der Methylgruppe wurde mit Hilfe einer isotyp-substituierten  $\text{CH}_2\text{D}$ -Gruppe festgelegt. Die Stellung ist gegenständig zur Doppelbindung und wechselständig zur  $\text{CCl}$ -Bindung, wie sie in analoger Situation allgemein gefunden wurde. Aus Aufspaltungen der Absorptionslinien kann die Potentialbarriere der inneren Rotation sehr genau bestimmt werden. Für den Ursprung der Potentialbarrieren gibt es bis jetzt keine einfache anschauliche Erklärung. Die bisherigen Resultate homologer Reihen von Molekeln deuten stark darauf hin, daß ein großer Anteil der Potentialbarriere auf eine inhärente Eigenschaft der spezifischen Bindung zurückgeht, ein kleiner Anteil auf Konjugation, induktive Effekte und sterische Wechselwirkung zurückgeführt werden kann. Das System der substituierten Propene ist gegenwärtig das bestuntersuchte System bezüglich des Einflusses des Ortes und der Art eines Substituenten auf die Potentialbarrieren.

N-Methyläthylidenimin ist eine Molekel mit zwei nicht-äquivalenten Methylgruppen. Hier kann die Tatsache veranschaulicht werden, daß bei Molekeln mit endlichen inneren Bewegungen neben den bekannten Symmetrieoperationen zusätzliche Symmetrieoperationen der endlichen inneren Koordinaten relevant sind. Die Aufspaltungsbilder der Absorptionslinien können gruppentheoretisch gedeutet und daraus die Potentialbarrieren beider Methylgruppen einzeln bestimmt werden.

Das Aussehen und die Analyse der Mikrowellenspektren wird entscheidend von der Höhe der Potentialbarriere der internen Rotation geprägt. Eine Gegenüberstellung der Spektren von Nitroäthylen und Nitroäthan zeigt dies sehr deutlich, wobei hier die Nitrogruppe als interner Rotator auftritt. Während im Falle des Nitroäthylens Serien von Absorptionslinien mit abnehmender Intensität auftreten, wie sie für zunehmend angeregte Torsionszustände bei hoher Barriere typisch sind, zeigt das Spektrum von Nitroäthan eine äußerst komplizierte Struktur, wie sie für eine niedrige Potentialbarriere zu er-

warten ist. Die Strukturbestimmung mit Hilfe isotyp-substituierter Molekeln gelingt für Nitroäthylen in der üblichen Weise, dagegen müssen modifizierte Methoden bei sehr niedrigen Potentialbarrieren in Betracht gezogen werden.

Die genaue Kenntnis von Potentialbarrieren der internen Rotation und die detaillierte Bestimmung der Struktur und Konformation in entsprechenden Molekeln geht meist auf Untersuchungen der Mikrowellenspektren zurück. Durch ein eingehendes Studium kleiner Molekeln erhofft man sich jene Informationen zu gewinnen, die sich auf größere Molekeln, insbesondere auch solche von biologischem Interesse, übertragen lassen. Autoreferat

## Berner Chemische Gesellschaft

30. April 1973

L. C. CRAIG, M. J. HARRIS, H. BLEICH, H. KAC and P. ZIEGLER  
(The Rockefeller University, New York, New York 10021),  
*On the Conformation of Linear Polypeptides*

**Summary:** Data are presented to indicate that linear polypeptides heretofore considered "random coils" are not strictly random but do have definite preferred conformations determined largely by the specific solvent environment. The experimental determination of conformation in solution is shown to require input from a variety of techniques.

It is generally accepted that the shape or conformation of a polypeptide in solution is determined by the covalent bonds, the bond angles, the double bond character of the peptide linkage fixed in the *trans* position and by restriction to rotation around single bonds to favor the "allowed" rotamers<sup>1</sup> of the  $\Phi$  and  $\Psi$  angles of each amino acid residue in the backbone of the chain. The preferred rotamer of each bond in the side chain can offer a further restriction in the overall conformation of the polypeptide in solution. It is also generally accepted that within the restriction limits the overall conformation is controlled by a balance of interacting forces between one region of the chain and another usually tending to make the molecule more compact and spherical and interacting forces between each residue and the solvent which tends to make the molecule more extended. These forces are considered to be hydrophobic bonding, hydrogen bonding,  $\pi$ - $\pi$  interaction, VAN DER WAALS forces and electrostatic interaction but their relative importance in determining conformation is often a matter of opinion.

This problem has been approached from the theoretical standpoint by energy minimization calculations<sup>2</sup> but it is highly important to use every tool available to try to assess as accurately as possible the most probable conformation in solution by experimental methods. Such methods include nmr, ord, cd, ir, tritiumhydrogen exchange, thin film dialysis and others. Experience to date indicates that no one method alone will be adequate for the task. The thin film dialysis method<sup>3</sup> used in conjunction with high resolution nmr seems a particularly attractive combination. It provides a sensitive method for determination of diffusional size and thus information on the sphericity and association properties of the molecule. It has been demonstrated phenomenologically, using well characterized model solutes of known size and shape, that it is capable of giving an estimate of STOKES radius to  $\pm 3\%$ <sup>4</sup>. Nuclear magnetic resonance probes the local structure of the molecule on the atomic level and gives the position within the molecule of many atoms with respect to each other but unfortunately not all positions in its present stage of development.

There obviously is merit in establishing experience with small polypeptides before proceeding to the more complicated case of the longer ones. Thus in a study of dipeptides by thin film dialysis a striking effect of pH, ionic strength and solvent was found<sup>5</sup>. With leucyltyrosine at a pH below 7 the diffusional size seemed to be minimal, indicating a stable tightly packed

configuration but at pH 8 where the charge on the  $\alpha$ -amino group is removed the diffusional size became considerably larger indicating a release of the conformational restraints. Lysyllysine on the other hand showed a much larger diffusional size than leucyltyrosine at pH's where all the groups are charged. Because of electrostatic repulsion of the  $\delta$ -amino groups it would be expected to be rod like and have a larger diffusional size due to tumbling. At pH 8 where the  $\alpha$ -amino group charge is removed the diffusional size became smaller in contrast to the behavior of leucyltyrosine. Glutamylglutamic acid had a diffusional size similar to leucyltyrosine at pH 3.3. However, its diffusional size dramatically increased at pH 8 where the carboxyls are all charged and it then behaved like lysyllysine at the lower pH.

Following these observations it seemed of interest to synthesize a series of hexapeptides X-Gly<sub>4</sub>-Y, X-Ala<sub>4</sub>-Y and X-Pro<sub>4</sub>-Y in which the same amino acid residues in the above dipeptide study were the X and Y residues. This was accomplished using the MERRIFIELD solid phase method<sup>6</sup>. Reasoning from the theory of "allowed" conformations the glycine series should be more compact, the alanine series larger and the proline series the most extended. The data in figure 1 are completely in accord with this expectation. When X and Y are charged residues of like sign the molecule seems to be most elongated as would be expected from the above dipeptide experiments.

It was, however, a surprise to find that when X and Y carry an unlike charge the molecule appeared to be nearly as much elongated as when the charges are of like sign. However, charged groups are highly hydrophilic and the attraction of the solvent would be expected to exert a strong elongating effect overriding the electrostatic effect especially in 0.1 M NaCl where the charges are largely shielded. A striking decrease in this elongation effect was noted when X or Y was glutamic acid and the  $\nu$ -carboxyl group was protonated. The solvent elongating effect was also shown by peptide 2 in figure 1 as compared to peptide 1. It was at first thought that the tyrosines in peptide 1 might be interacting by  $\pi$ - $\pi$  bonding. However, neither nmr nor uv measurements supported this theory. All of the peptides in figure 1 gave straight line escape plots in thin film dialysis which indicated no association.

Very early in our studies with thin film dialysis the high sensitivity of dialysis rates to slight changes in the solvent environment with so-called "random coil" polypeptides was recognized. These included changes in pH, ionic strength, temperature and low concentrations of urea, guanidinium chloride, alcohol and formamide. The rigid cross-linked anti-

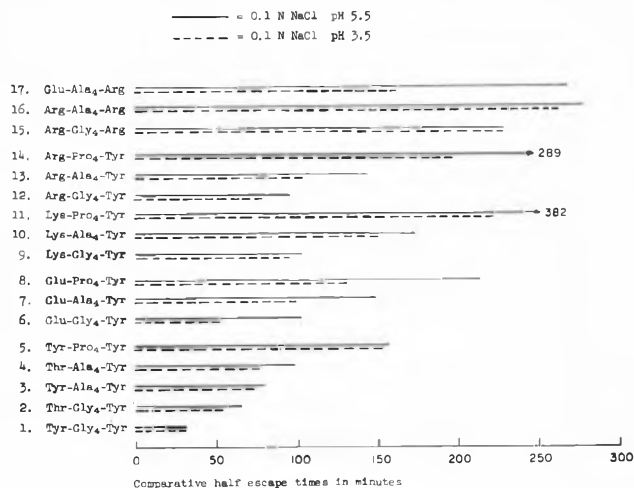


Fig. 1. Comparative half escape times at 25° in a calibrated membrane

biotic polypeptide models did not show this sensitivity. It, therefore, appears that the solvent and its components constitute a major parameter determining the conformation within the "allowed" conformational limits.

In 1964 thin film dialysis data from this laboratory were published<sup>7</sup> which indicated that the linear polypeptide, angiotensin II, was a compact molecule and that the cyclic hormone, oxytocin, was also globular. This meant that the three residue side chain of oxytocin could not be extended from the ring but was folded over it. It was also indicated that the side chain of vasopressin was less compactly folded because of the lysine residue. These indications have now been supported by high resolution nmr studies<sup>8, 9, 14, 15</sup> (and others too numerous and involved to discuss here). Nmr measurements can supply information on dihedral angles, hydrogen bonding and proximity of certain groups. It may or may not be able to supply other types of information such as, for instance, whether or not the bulky side chain of phenylalanine is folded over the ring of oxytocin rather than being extended into the solvent. Thin film dialysis provides decisive data on this point.

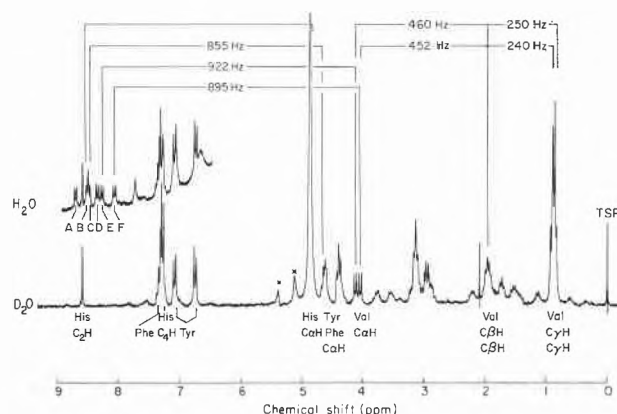


Fig. 2. The 220 MHz proton nmr spectrum of Val<sup>5</sup>-angiotensin II in aqueous solution at pH 2.3 and 17°. The frequency separations indicate coupled resonances. Resonances E and F are assigned to the amides of Val<sup>3</sup> and Val<sup>5</sup>

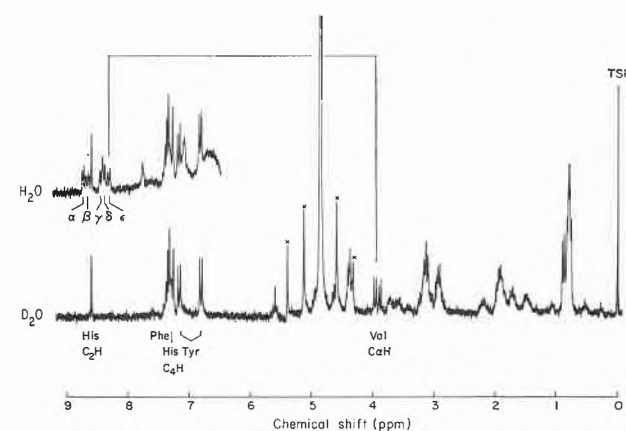


Fig. 3. The 220 MHz proton nmr spectrum of the angiotensin analog at pH 2.5 and 17°. Resonance  $\epsilon$  is assigned to one of the two valine residues

Nmr spectra of angiotensinamide II (AspNH<sub>2</sub>-Arg-Val-Tyr-Val-His-Pro-Phe) are shown in figure 2. Figure 3 shows the

spectra of an analog of the same peptide with the tyrosine residue replaced by  $-\text{NHCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})\text{NHCO}-$ . This amounts to lengthening the backbone of the chain by a nitrogen atom. This was reflected in the difference in half escape times, 10.6 and 14 hrs<sup>7</sup> but more decisively as far as conformation is concerned is the nmr comparison. Figures 2 and 3 show some differences in side chain proton resonances but definite differences in the amide proton resonances. In the hormone the amide protons of both valine residues exchange with deuterium only slowly<sup>13</sup> but in the analog only one is slow.

There now seems little doubt but that the angiotensins, the oxytocins and the vasopressins have preferred conformations in specific solvent environments. This conclusion is supported by thin film dialysis studies,<sup>8</sup> tritium-hydrogen exchange<sup>10</sup> and by recent nmr studies<sup>9, 11, 12, 13</sup>. From nmr data specific amide protons such as the two from the valine residues in angiotensin<sup>13</sup> have been shown to be slowly exchangeable. When the nmr spectra in one solvent are compared<sup>14, 15</sup> with those in another definite shifts are seen, indicating a change in conformation. Ord and cd data also show changes<sup>12</sup>. The straight line escape patterns obtained with all the polypeptides in figure 1 also indicates that they too have preferred conformations in solution.

A conclusion to be drawn from these studies on conformation is that there probably is no such state as a true "random coil" for polypeptides. Instead a single preferred conformation or a narrow distribution of rotamers is present in a particular solvent environment. The mobility of this conformation as the solvent environment is changed can have much to do with the properties of the peptide.

*Acknowledgements:* This study was supported in part by a NIH grant No. AM 02493. We wish to thank Dr. B. RINIKER of the Ciba Company for the analog of angiotensinamide.

Summarized by the authors

### Bibliography

- 1 G. N. RAMACHANDRAN and V. SASISEKHARAN, *Adv. Protein Chem.* 23 (1968) 283.
- 2 R. A. SCOTT and H. A. SCHERAGA, *J. Chem. Physics* 45 (1966) 2091.
- 3 L. C. CRAIG and W. M. KONIGSBERG, *J. Physic. Chem.* 65 (1961) 166.
- 4 L. C. CRAIG and A. O. PULLEY, *Biochemistry* 1 (1962) 89.
- 5 M. BURACHIK, L. C. CRAIG and J. CHANG, *Biochemistry* 9 (1970) 3292.
- 6 R. B. MERRIFIELD, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2149.
- 7 L. C. CRAIG, E. J. HARFENIST and A. C. PALADINI, *Biochemistry* 3 (1964) 764.
- 8 R. WALTER, in *Structure-Activity Relationships of Protein and Polypeptide Hormones*, Proceedings of the 2nd International Symposium, Liege, September 28, 1971 (M. MARGOULIES and F. C. GREENWOOD, eds.), p. 181, Part 1, Excerpta Medica (1971); Part 2 (1972) 456.
- 9 J. D. GLICKSON, D. W. URRY, R. T. HAVRAN and R. WALTER, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 69 (1972) 2136.
- 10 M. P. PRINTZ, H. P. WILLIAMS and L. C. CRAIG, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 69 (1972) 378.
- 11 R. J. WEINKAM and E. C. JORGENSEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1971) 7938.
- 12 S. FERMANDJIAN, J. L. MORGAT, P. FROMAGEOT, M. LUTZ and J. P. LEICKNAM, in *Structure-Activity Relationships*, Proceedings of the 2nd International Symposium, Liege, September 28, 1971 (M. MARGOULIES and F. C. GREENWOOD, eds.), p. 460, Part 2, Excerpta Medica 1972.
- 13 H. E. BLEICH, R. E. GALARDY and M. P. PRINTZ, *J. Amer. Chem. Soc.* 95 (1973) 2041.
- 14 R. WALTER, J. D. GLICKSON, I. L. SCHWARTZ, R. T. HAVRAN, J. MEIENHOFER and D. W. URRY, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 69 (1972) 1920.
- 15 J. D. GLICKSON, D. W. URRY and R. WALTER, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 69 (1972) 2566.

## Schweizerische Chemische Gesellschaft

Frühjahrsversammlung in Basel am 11. Mai 1973

Wissenschaftlicher Teil A

### Symposium über neue Methoden der organischen Synthese

EDWARD C. TAYLOR (Princeton University, Princeton, New Jersey), *Thallium in Organic Synthesis*

Recent results in applications of thallium to organic synthesis were reviewed. In the field of aromatic substitution reactions, methods were described for the synthesis of aromatic iodides, bromides, fluorides, nitriles, amines, phenols, mercaptans, and nitroso compounds; for the preparation of symmetrical and unsymmetrical biphenyls, and for specific labeling of aromatic substrates with deuterium. Procedures for achieving selective orientation of the entering substituents involving either kinetic or thermodynamic control over the thallation process were also described.

The use of thallium(III) trinitrate trihydrate ( $\text{TTN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) as a specific oxidizing agent was detailed. Specific reactions discussed included the ring contraction of cyclic olefins to carbonyl compounds, ring expansion of exo-methylene compounds to cyclic ketones, oxidative rearrangement of styrenes, conversion of chalcones to benzils, various selective transformations of acetylenes, and the rearrangement of acetophenones to methyl arylacetates. Dehydration of  $\text{TTN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  with trimethyl orthoformate was reported to give anhydrous TTN, which was capable of effecting a number of remarkable transformations, such as  $\alpha$ -methoxylation of carbonyl compounds (including esters), the conversion of acetophenones to methyl  $\alpha$ -methoxyarylacates, and the rearrangement of cinnamaldehydes to arylmalondialdehydes, and of cinnamate esters to  $\alpha$ -formylarylacates.

Finally, the direct conversion of  $\beta$ -keto esters (via intermediate pyrazolones) to 2-alkynoic esters, and of  $\alpha$ -substituted  $\beta$ -keto esters to allenic esters, was discussed. The latter reaction was successfully extended to a facile synthesis of macrocyclic allenic esters.

Summarized by the author

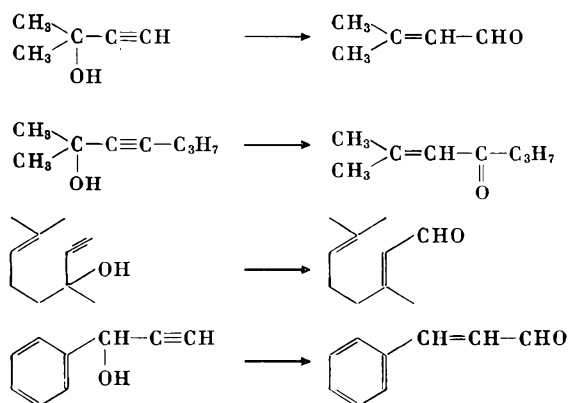
H. PAULING (F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel),  *$\alpha, \beta$ -Ungesättigte Carbonylverbindungen durch Umlagerung von Acetylen-carbinolen*

Eine Anzahl in der Natur vorkommender Verbindungen von bedeutendem wissenschaftlichem Interesse sind  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen. Noch weitaus wichtiger jedoch sind derartige Aldehyde oder Ketone als Zwischenprodukte in der organischen Synthese – besonders auch auf dem Gebiet der Terpene. Es sei in diesem Zusammenhang nur an die Schlüsselstellung solcher Verbindungen bei der Herstellung der Vitamine A, E und K und auch bei der Synthese einer Reihe von Carotinoiden, die ja als in der Natur vorkommende Lebensmittelfarbstoffe eine ständig zunehmende Bedeutung besitzen, erinnert.

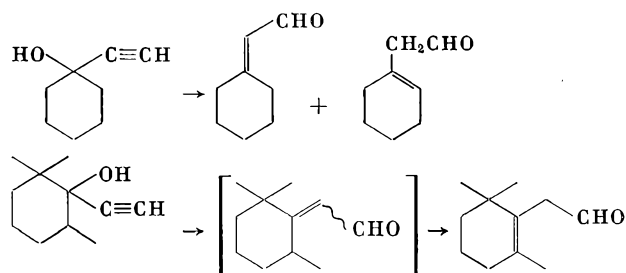
Einige industriell sehr interessante Reaktionsfolgen zur Herstellung derartiger ungesättigter Carbonylverbindungen nehmen ihren Ausgang von Acetylen-carbinolen<sup>1, 2</sup>. Die direkte Umwandlung der Acetylen-carbinole in die  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Aldehyde und Ketone, die unter dem Namen Meyer-Schuster-Umlagerung in die Literatur eingegangen ist, kann entweder in saurem Milieu<sup>3</sup> oder unter Verwendung von bestimmten Übergangsmetallverbindungen<sup>4</sup> bewerkstelligt werden.

Es wurde nun von uns<sup>5</sup> gefunden, daß Siloxyvanadium-oxide der allgemeinen Formel  $[\text{R}_3\text{SiO}]_3\text{VO}$  (R = Alkyl, Aryl, Aralkyl usw.) ganz ausgezeichnete Katalysatoren für die Meyer-Schuster-Umlagerung abgeben. Mit ein und demselben Katalysator lassen sich dabei die Acetylen-carbinole wiederholt bei hohen Umsätzen zu den ungesättigten Carbonylverbindungen, die in guten Ausbeuten erhalten werden, umwandeln.

Im folgenden Schema sind einige der mit diesen Katalysatoren durchgeführten Umlagerungen aufgeführt:



In Fällen, wo die primär entstehenden  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen über eine exozyklische Doppelbindung verfügen, findet man teilweise oder auch ganz überwiegend nach Beendigung der Reaktion deren thermodynamisch begünstigte endozyklische  $\beta,\gamma$ -ungesättigte Isomere:



Derartige Umlagerungen werden zweckmäßigerweise in einem Lösungsmittel vorgenommen, wobei Kohlenwasserstoffe aller Art und Siliconöle besonders geeignet sind. Katalysatorkonzentrationen von 1 bis 2 Mol-% der Silicium-Vanadium-Verbindungen (bezogen auf eingesetztes Acetylen-carbinol) und Reaktionstemperaturen von 100 bis 150°C ergeben im allgemeinen gute Resultate. Autoreferat

- <sup>1</sup> G. SAUCY, R. MARBET, H. LINDLAR und O. ISLER, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 1945.
- <sup>2</sup> G. SAUCY und R. MARBET, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 1158.
- <sup>3</sup> K. H. MEYER und K. SCHUSTER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 55 (1922) 819.
- <sup>4</sup> P. CHABARDES und Y. QUEROU, Franz. Patent 1554805.
- <sup>5</sup> F. Hoffmann-La Roche & Co. (H. PAULING), Belgisches Patent 783 055.

Wissenschaftlicher Teil B

Schweizer Anorganiker-Tagung 1973 (SAT 73)

F. STOECKLI, P. DUBOIS und B. KÜBLER (Universität de Neuchâtel), *Etude de la microporosité de roches calcaires du Jura par l'adsorption gaz-solide* (kein Autoreferat eingegangen).

C. K. JØRGENSEN, L. BALSENC und H. BERTHOUS (Département de Chimie physique, Université de Genève), *Photo-electron Spectra of Alkali and Ammonium Ions Adsorbed on Zirconium, Hafnium and Thorium Phosphates*

Contrary to the case of organic ion-exchangers, many inorganic compounds tolerate high levels of radioactivity, and zirconium phosphate has been used for separation of several fission products and plutonium<sup>1,2</sup>. Since we have measured the X-ray induced photo-electron spectra of thousand compounds containing 77 elements<sup>3,4</sup> it is interesting to compare the

approximative concentrations of adsorbed species in the outermost 20 Å of samples with literature measurements usually determining bulk concentrations. The intensities of the signals of inner shells<sup>5</sup> can be measured with a precision about 15 percent. With fluorine 1s as the unit  $w = \text{wagner}$ , the strongest signals are 3d of iodine (4w) and caesium (6.5w) and 4f of thorium and uranium (7w). Most elements have the strongest signal between a-half and three w, but lithium 1s has 0.02w comparable to many valence electrons. However, with a magnesium anti-cathode, a few signals change their intensity strongly, and Cs 3d is about 3w.

The composition  $M(\text{HPO}_4)_2$  is compatible with our results for both  $M = \text{Zr, Hf}$  and Th. If the phosphates are co-precipitated in the presence of alkaline chlorides, or the air-dried phosphates are suspended and stirred in such solutions, 0.02M rubidium chloride fix 0.15 Rb/Zr and 0.02M CsCl 0.1 Cs/Zr. The ratios increase to about 0.4 A/Zr for 2M solutions. Whereas  $\text{Na}^+$  is rather weakly fixed on  $\text{Th}(\text{HPO}_4)_2$ ,  $\text{K}^+$  is better fixed and  $\text{Rb}^+$  the best. This behaviour is not a unique function of the ionic radius, since  $\text{Cs}^+$  is bound slightly more than  $\text{K}^+$ . This is not the only contrast to equilibria reported<sup>1,2</sup>, the amount of protons liberated by  $\text{Cs}^+$  in the supernatant solution is larger than by the smaller ions; and for pH between 3 and 0.3, the caesium adsorption decreases as if half the sites entered in competition with  $\text{pK} = 1.5$ . Another indication of multiple sites<sup>6</sup> are double N1s signals of  $\text{NH}_4^+$  which is bound better than  $\text{Rb}^+$  to zirconium but comparable to  $\text{K}^+$  on hafnium and thorium phosphates, on which  $\text{Cs}^+$  is weaker bound. Though it is found that a stationary concentration is established by stirring at least 10 hours, the rapid washing with water and the drying at  $10^{-6}$  torr may perturb the mass-action behaviour. Mixtures of two cations in total concentration 0.02 M show consistent equilibria constants,  $(\text{Cs}/\text{Rb}) = 0.4$  and  $(\text{Cs}/\text{NH}_4) = 0.3$  on zirconium phosphate.  $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$  and larger tetraalkylammonium ions are also adsorbed or present in zeolite-like cavities. Summarized by the authors

- <sup>1</sup> C. B. AMPHLETT, *Inorganic Ion Exchangers*, Elsevier, Amsterdam 1964.
- <sup>2</sup> V. VESELY and V. PEKÁREK, *Talanta* 19 (1972) 219.
- <sup>3</sup> C. K. JØRGENSEN and H. BERTHOUS, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selskab* 38 (1972) No. 15.
- <sup>4</sup> C. K. JØRGENSEN, *Chimia* 25 (1971) 213 and 27 (1973) 203.
- <sup>5</sup> C. K. JØRGENSEN and H. BERTHOUS, *Disc. Faraday Soc.* 54 (1973) 269.
- <sup>6</sup> S. ÅHRLAND and J. ALBERTSSON, *Acta Chem. Scand.* 18 (1964) 1861.

G. BRUNISHOLZ, J. AERNY und M. TREBOUX (Université de Lausanne), *Effets synergétiques dans l'extraction liquide-liquide des terres rares* (kein Autoreferat eingegangen).

N. PARTHASARATHY, J. BUFFLE, J.-CL. LANDRY, C. BIRRAUX, J.-F. MONN, M.-C. ARRIGO und W. HÆRDI (Département de Chimie Minérale et Analytique, Université de Genève), *Quelques considérations sur l'utilisation des électrodes à membrane et leur limite de sensibilité* (als Kurze Mitteilung auf Seite 368 veröffentlicht).

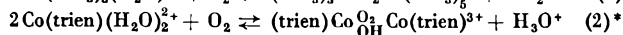
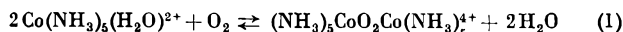
H. MÄCKE und S. FALLAB (Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel), *Sauerstoffträger-eigenschaften von Co<sup>II</sup>-Chelaten*

Die reversible Bindung von molekularem Sauerstoff an Übergangsmetallkomplexe ist ein viel diskutiertes Phänomen. Neben den in biologisch relevanten Sauerstoffträgern vorkommenden Metallen gibt es eine Reihe von d-Elementen, die je nach Medium und Ligandfeld  $\text{O}_2$  zu binden vermögen. Wir untersuchten am Beispiel der  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexe die für die Sauerstoffträger-eigenschaften verantwortlichen Struktur-faktoren.



(I) Der Komplex sollte eine hohe Affinität (großes  $K$ ) gegenüber  $O_2$  besitzen. (II) Die Bindung des Sauerstoffs muß reversibel sein. (III) Die irreversible Oxidation des Trägers muß verhindert bzw. sehr langsam sein (kleines  $k$ ).

Zu (I):  $Co^{II}$ -Komplexe mit N-Donor-Liganden sind gegen  $O_2$  affin. Beispiele sind die folgenden Systeme:



\* trien = triäthylentetramin.

Die binukleare Zusammensetzung ( $Co : O_2 = 2 : 1$ ) ist für Sauerstoffkomplexe von  $Co^{3+}$  in wäßrigem Medium typisch. In einigen Fällen bildet sich zusätzlich eine Hydroxo- oder Amidobrücke aus. Mehrzählige Komplexbildner mit mindestens 3 N-Donoren, wie Diäthylentriamin und Picolyläthylen-diamin, bilden noch stabile Sauerstoffkomplexe, während im Falle von  $Co(H_2O)_6^{2+}$ ,  $Co(edta)^{2-}$ ,  $Co(NTA)^-$  und  $Co(edda)$  keine  $O_2$ -Bindung realisiert wird (nta = nitrotriessigsäure, edda = äthylendiamin-N,N-diessigsäure). Untersuchungen mit anderen Ligandsystemen ergeben: (a) In der Reihe der Polyaminsysteme wächst die Affinität mit zunehmender Zahl an N-Donoren. (b) Sauerstoffdonorgruppen wie  $-COO^-$ ,  $Ar-O^-$  und  $H_2O$  destabilisieren den  $O_2$ -Komplex. (c) Pyridin-N und Imidazol-N stabilisieren. (d) Sterische Hinderung setzt die Affinität stark herab. So findet man bei  $N_1, N_4$ -Tetraäthyl-triäthylentetramin-kobalt (II) und beim Tetramethyl-Analogen keine  $O_2$ -Bindung.

Zu (II): Bei Erhöhung der Anzahl an N-Donoren wird die Stabilität der Sauerstoffkomplexe erhöht, der Sauerstoff wird jedoch, wie z.B. durch Tetraäthylpentamin-kobalt (II) irreversibel fest gebunden. Ersatz von einer oder zwei primären Aminogruppen in Tetraäthylpentamin durch  $-COO^-$ ,  $Py-N$  oder  $Ar-O^-$  ergab, daß die Reversibilität der  $O_2$ -Komplexe durch diese funktionellen Gruppen erhöht wird, und zwar in der Reihenfolge  $-COO^- > Ar-O^- > Py-N$ . Eine Sonderstellung nehmen die zusätzlich  $\mu$ -hydroxo-verbrückten Komplexe mit vierzähligen Chelatbildnern ein [vgl. (2)].  $O_2$  ist beim Ansäuern praktisch in allen Fällen quantitativ freisetzbar.

Zu (III): Die binuklearen  $O_2$ -Addukte unterliegen einer irreversiblen Oxidation nach (3)



Die Geschwindigkeit von (3) variiert in Abhängigkeit von L in weiten Grenzen (Halbwertszeiten 1 bis  $10^7$  s). Aus einem umfangreichen Datenmaterial kann geschlossen werden: (a) die  $\mu$ -Hydroxo-Verbrückung, wie z.B. in (2), ist in Verbindung mit einem vierzähligen Chelatbildner ein wesentliches Strukturmerkmal für die kinetische Stabilität bezüglich der irreversiblen Oxidation nach (3). (b) Je größer die positive Ladung des Sauerstoffkomplexes, desto größer die kinetische Stabilität. Die Sauerstoffkomplexe von Triäthylentetramin-kobalt (II), N-(o-Hydroxybenzyl)-diäthylentriamin-kobalt (II) und N,N'-bis-(o-Hydroxybenzyl)-äthylendiamin-kobalt (II) mit den Gesamtladungen +3, +1 und -1 zerfallen bei  $pH = 12$  nach (3) mit den Halbwertszeiten etwa  $10^8$  s, etwa  $10^7$  s bzw. etwa  $10^5$  s. (c) Je größer die sterische Hinderung durch den Liganden, desto kleiner die Stabilität. In der Reihe der Sauerstoffkomplexe von N,N'-bis-(2-Pyridylmethyl)-äthylendiamin-kobalt (II) und N-(2-Pyridylmethyl)-N'-(6-methyl-2-pyridylmethyl)-äthylendiaminkobalt (II) nimmt die Halbwertszeit von (3) bei  $pH 9$  von etwa  $5 \cdot 10^6$  s auf etwa  $10^4$  s ab. Die in 6-Stellung des endständigen Pyridinrings des 4-zähligen Liganden sitzende Methylgruppe hindert die OH-Verbrückung (2) und beschleunigt somit den Zerfall nach (3). Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Stabilität der  $O_2$ -Träger auf der kinetischen Inertheit der Koordinationssphären der Co-Zentren beruht und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der irreversiblen Oxidation (3) vermutlich die Dissoziation der Peroxogruppe ist. Autoreferat

C.-A. BERNHARD et K. BERNAUER (Université de Neuchâtel), *Contribution à l'étude du problème de l'isométrie géométrique dans les complexes octaédrique de ligands pluridentés* (wird als Kurze Mitteilung später in der *Chimia* veröffentlicht).

CH. ELSCHENBROICH und H. BINDER (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel), *ESR- und XPS-Untersuchungen an Diaromaten-Chrom- $\pi$ -Komplexen*

In der Chemie der Diaromaten-Übergangsmetall- $\pi$ -Komplexe stehen Fragen nach der detaillierten Spindichte- und Ladungsverteilung noch zur Diskussion. Antworten zu diesen Problemkreisen können mittels der Elektronenspinresonanz (ESR)- und der Röntgenphotoelektronen (XPS)-Spektroskopie erhalten werden.

In der Reihe isoelektronischer  $d^5$ -Komplexe  $C_5H_5CrC_6H_6 \cdot$  (1),  $C_5H_5CrC_7H_8 \cdot$  (2),  $C_5H_5CrC_7H_7^+$  ( $3^+$ ) und  $C_6H_6CrC_6H_6^+$  ( $4^+$ ) zeigt die Spindichteverteilung eine Abhängigkeit von der Ringgröße des zyklisch konjugierten Liganden und der Komplexgesamtladung<sup>1</sup>:

Bei unveränderter Ringgröße eines Liganden sind dessen  $a(H)$ -Werte in Komplexkationen kleiner als in Neutralkomplexen. Ein entgegengesetztes Verhalten bezüglich des Einflusses der Gesamtladung zeigen die Kopplungskonstanten  $a(^{53}Cr)$ . Bei gleicher Gesamtladung des Komplexes nehmen die Kopplungskonstanten  $a(H)$  mit steigender Ringgröße zu:  $a(H, \pi-C_5H_5) < a(H, \pi-C_6H_6) < a(H, \pi-C_7H_7)$ .

Dem höchsten besetzten MO in Diaromaten-Chrom-Komplexen wird allgemein ein überwiegender Metallcharakter ( $Cr 3d^2$ ) zugeschrieben<sup>2,3</sup> und die Spindichteübertragung Metall  $\rightarrow$  Ligand als  $\sigma$ -Delokalisierung betrachtet. Im Einklang mit dieser Vorstellung sind die Ringprotonen-Kopplungskonstanten des  $\pi$ -gebundenen Cycloheptatrienrings umgekehrt proportional den Abständen der entsprechenden C-Atome vom Zentralmetall  $Cr^4$ . Ferner zeigen die ESR-Spektren von 1 bis 4 Abweichungen des isotropen  $g$ -Faktors vom Wert 2,0023,  $g$ -Anisotropie, stark temperaturabhängige Relaxationszeit  $T_{1e}$  und anisotrope Verbreiterung der Hochfeldkomponente des  $^{53}Cr$ -Satellitenspektrums. Die vier letztgenannten Charakteristika fehlen im ESR-Spektrum des Radikalanions  $3^{\cdot-}$ . Dem ungepaarten Elektron in  $3^{\cdot-}$  kommt daher keine bedeutende Spin-Bahnkopplung zu, und das tiefste unbesetzte MO in 3 besitzt überwiegend  $\pi$ -Ligandencharakter. An dieser Linearkombination ist der Fünfring zu  $\approx \frac{1}{3}$  und der Siebenring zu  $\approx \frac{2}{3}$  beteiligt.

XPS-Messungen ergaben für die Elektronen innerer Cr-Schalen in Diaromaten-Chrom- $\pi$ -Komplexen Ionisierungsenergien, die - relativ zu metallischem Chrom - nach höheren Werten verschoben sind<sup>5</sup>. Somit stellt das Zentralmetall in 1 bis 4 das positive Ende des Bindungsdipols  $Cr \rightarrow C_mH_m$  dar.

Betrachtet man die Ergebnisse für  $C_5H_5CrC_7H_7$  als repräsentativ für Diaromaten-Metall-Komplexe im allgemeinen, so liefern die ESR- und XPS-Daten folgende Erklärung für die Abneigung von Sandwich-Komplexen, Radikalanionen zu bilden:

Die Aufnahme eines zusätzlichen Elektrons erfolgt bei neutralen Diaromaten-Metall- $\pi$ -Komplexen in ein MO mit überwiegendem  $\pi$ -Ligandencharakter. Da die Koordination eines Aromaten an ein Übergangsmetall mit einer Ladungsverschiebung Metall  $\rightarrow$  Ligand verbunden ist, wird das unbesetzte  $\pi$ -Ligandenorbital energetisch angehoben, und die Elektronenaffinität des komplexgebundenen Aromaten sinkt, verglichen mit der des freien Aromaten. Demgemäß gelingt die Erzeugung eines Radikalanions aus Dibenzolchrom nicht, wohl aber aus  $\pi$ -Komplexen, die Liganden höherer Elektronenaffinität enthalten (z.B.  $C_5H_5CrC_7H_7$ ). Autoreferat

<sup>1</sup> CH. ELSCHENBROICH und F. GERSON, *J. Organometal. Chem.* 49 (1973) 445.

<sup>2</sup> E. M. SCHUSTOROWICH und M. E. DYATKINA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 128 (1959) 1234; *J. Struct. Chem. (USSR)* 1 (1960) 95.

<sup>3</sup> R. PRINS und F.J. REINDERS, *Chem. Physics Letters* 3 (1969) 45; R. PRINS, *J. Chem. Physics* 50 (1969) 4804.

<sup>4</sup> CH. ELSCHENBROICH, F. GERSON und F. STOHLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, zur Veröffentlichung eingereicht.

<sup>5</sup> CH. ELSCHENBROICH und H. BINDER, *Angew. Chem.*, zur Veröffentlichung eingereicht.

PETER CLOPATH und ALEX VON ZELEWSKY (Institut für anorganische Chemie der Universität Fribourg, CH-1700 Fribourg), *ESR-Spektroskopie an Metallkomplexen*

Wir berichten über ESR-spektroskopische Untersuchungen an 1:1- und 2:1-Radikalkomplexen (Verhältnis radikalischer Ligand: Metall). Als Liganden wählten wir das Radikalanion von Glyoxal-bis-N-tert. butylimin = GLIR<sup>1,2</sup>.

Neu wurden Zn(GLIR)Cl<sub>2</sub> und Mg(GLIR)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> hergestellt, und die Struktur dieser Komplexe wurde aufgrund der Hyperfeinaufspaltung im ESR-Spektrum aufgeklärt. Die unterschiedlichen Chlor-Kopplungskonstanten bei Zn(GLIR)Cl bzw. Zn(GLIR)Cl<sub>2</sub> werden diskutiert.

Beim trigonal-planaren Zn(GLIR)Cl verursacht die Spindichte an den Stickstoffatomen via σ-Bindung eine Spinpolarisation am Chlor (π-σ-Spinpolarisation). Diese π-σ-Spinpolarisation wird bei Zn(GLIR)Cl<sub>2</sub> durch eine hyperkonjugative Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons an N-Zentren und σ-Orbitalen zwischen Zn und Cl verstärkt. Dies kommt in einer Erhöhung der Kopplungskonstanten a<sub>Cl</sub> bei Zn(GLIR)Cl<sub>2</sub> und zudem in einer Verminderung der Kopplungskonstanten a<sub>67Zn</sub> desselben Komplexes gegenüber Zn(GLIR)Cl zum Ausdruck<sup>3</sup>.

Im zweiten Abschnitt berichten wir über den 2:1-Radikalkomplex Mg(GLIR)<sub>2</sub>, der zwei radikalische Liganden pro Mg<sup>2+</sup> koordiniert. Das ESR-Spektrum von Mg(GLIR)<sub>2</sub> (schwarze Kristalle) wurde bei -165°C in 2-Methyl-tetrahydrofuran aufgenommen. Die Beobachtung eines Halbfeldsignals (ΔM<sub>s</sub> = 2 Übergänge, g ≈ 4) und die vier perfekt symmetrischen Linien in der höheren Magnetfeldregion (ΔM<sub>s</sub> = 1 Übergang, g = 2,0036) sind die typischen Merkmale eines ESR-Spektrums eines Moleküls mit einem Triplett-Grundzustand und axialer Symmetrie in amorpher Matrix<sup>3</sup>.

Der Nullfeldparameter D beträgt 0,0210 cm<sup>-1</sup>, was für <r<sup>-3</sup>> -<sup>1/2</sup> einen Wert von 3,96 Å ergibt<sup>4</sup>. Autoreferat

<sup>1</sup> P. CLOPATH und A. V. ZELEWSKY, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 52; P. CLOPATH und A. V. ZELEWSKY, *Chem. Commun.* 1971 (1971) 47.

<sup>2</sup> P. CLOPATH, Dissertation Nr. 696, Universität Fribourg, 1972.

<sup>3</sup> E. WASSERMAN, L. C. SNYDER und W. A. YAGER, *J. Chem. Physics* 41 (1964) 1763.

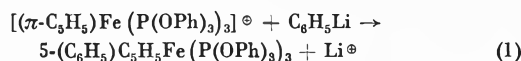
<sup>4</sup> P. CLOPATH und A. V. ZELEWSKY, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 980.

H. GÜNTHARD (ETH Zürich), *Anorganisch-chemisch orientierte Forschungsprojekte am Laboratorium für physikalische Chemie ETH-z* (kein Autoreferat eingegangen).

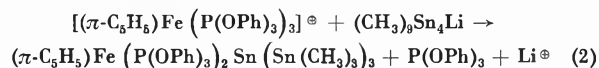
J. H. AMMETER (Institut für Anorganische Chemie, ETH Zürich) und D. C. SCHLOSNAGLE (Department of Chemistry, University of Florida, Gainesville), *Spektroskopische Untersuchungen an Van-der-Waals-Komplexen von Aluminium- und Galliumatomen mit Edelgasen* (als Kurze Mitteilung auf Seite 372 veröffentlicht).

W. KLÄUI und H. WERNER (Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Über die Bildung eines Übergangsmetallkomplexes mit einem Sn<sub>4</sub>-Cluster als Ligand*

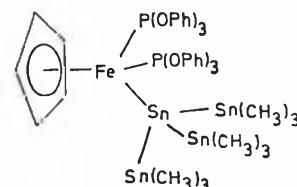
Bei unseren Versuchen zur Darstellung von substituierten Diolen-Eisen(O)-Komplexen mit C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>X (X = SiR<sub>3</sub>, GeR<sub>3</sub>, SnR<sub>3</sub>) als Liganden haben wir die Umsetzung von Organozinn-Lithium-Verbindungen mit [(π-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(P(OPh)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]BF<sub>4</sub> (Ph = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) untersucht. Es interessierte dabei die Frage, ob z. B. (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnLi mit dem Eisen-Phosphit-Kation wie C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Li unter exo-Addition<sup>1</sup> an den Cyclopentadienylring reagiert:



Wir beobachteten, daß bei der analogen Umsetzung mit (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnLi keine Addition an den Ring stattfindet, sondern eine Radikalbildung, die neben starker Zersetzung lediglich zu den durch Dimerisierung entstandenen Produkten [(π-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(P(OPh)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und (CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Sn<sub>2</sub> führt. Bei der Reaktion mit dem aus (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnLi zugänglichen (CH<sub>3</sub>)<sub>9</sub>Sn<sub>4</sub>Li wird dagegen ein Phosphit-Ligand des Eisenkomplexes substituiert<sup>2</sup>:



Die Struktur des so dargestellten Fe-Sn<sub>4</sub>-Komplexes (I) läßt sich anhand des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums eindeutig belegen.

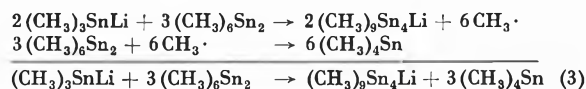


I

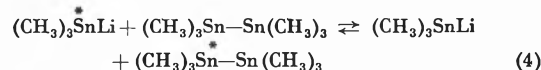
Die 27 Methylprotonen zeigen ein einziges Singulett mit 2 Satelliten von der Sn-H-Kopplung über 2 und 3 Bindungen hinweg. Das Cyclopentadienyl-Signal mit der Intensität von 5 Protonen ist durch die beiden <sup>31</sup>P-Atome der Phosphit-Liganden in ein Triplett aufgespalten. Bei etwa 7 ppm sieht man die 30 Phenylprotonen der Phosphit-Liganden als breites Multiplett. Das Protonen-rauschentkoppelte <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt 6 Signale, und zwar je eines für die Methyl-C-Atome, die Cyclopentadienyl-C-Atome und die 4 Arten nichtäquivalenter Phenyl-C-Atome.

Der Komplex (I) reagiert mit Iod unter selektiver Spaltung der Sn-Sn-Bindungen und Bildung von (π-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(P(OPh)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnI<sub>3</sub> und (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnI.

Das zur Darstellung von (I) eingesetzte (CH<sub>3</sub>)<sub>9</sub>Sn<sub>4</sub>Li läßt sich aus (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnLi und (CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Sn<sub>2</sub> nach Gl. (3) darstellen:



Wie mit Hilfe von NMR-Untersuchungen festgestellt wurde, reagiert Hexamethyldistannan dabei als formaler CH<sub>3</sub>-Radikal-Akzeptor unter Tetramethylstannan-Bildung. Der erste Schritt ist eine - bezogen auf die NMR-Zeitskala - rasche Gleichgewichtsreaktion gemäß Gl. (4):



Die Bildung von (CH<sub>3</sub>)<sub>9</sub>Sn<sub>4</sub>Li nach Gl. (3) ist quantitativ. Der Komplex (I) stellt das erste in Substanz gefaßte Derivat der vorher nur in Lösung nachgewiesenen<sup>3</sup> Verbindung (CH<sub>3</sub>)<sub>9</sub>Sn<sub>4</sub>Li dar. Autoreferat

<sup>1</sup> M. L. H. GREEN und R. N. WHITELEY, *J. Chem. Soc. (A)* 1971, 1943.

<sup>2</sup> W. KLÄUI und H. WERNER, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.

<sup>3</sup> W. L. WELLS und T. L. BROWN, *J. Organometal. Chem.* 11 (1968) 271.

## Chemie-Dissertationen 1972

### Universität Basel

Institut für anorganische Chemie

BUXTORF URS PETER: Binucleare und heterobinucleare Komplexe von Oxamidderivaten (S. Fallab\*).

\* Dissertationsleiter.

SCHUDEL HANS: Zur Reaktion von Kobalt-(II)-Chelaten eines vier- und eines fünfzähligen Amins mit molekularem Sauerstoff (S. Fallab\*).

*Institut für organische Chemie*

HÄNNI RALPH: Über die Struktur des Tetranortriterpens Bussein (Ch. Tamm\*).

MEISTER LOTTI: Die Glykoside der Wurzeln von *Xysmalobium dilatatum* Weimarck (T. Reichstein\*).

MÜLLER BEAT: Über die Biosynthese der Verrucarinsäure, der Roridinsäure und des Verrucarols (Ch. Tamm\*).

MÜLLER FELIX: Multiplikative Gegenstromverteilung zwischen zwei gleichförmig bewegten flüssigen Phasen in einem idealen und einem neuartigen realen Kammer-System (M. Brenner\*).

SCHNURRENBERGER LOUIS: Zum Mechanismus der Beckmann-Umlagerung (C. A. Grob\*).

SHEKEL YEHUDA: Zur Kinetik der Verteilungsvorgänge bei der Substanztrennung zwischen bewegten Phasen (M. Brenner\*).

SIMON WERNER: 4-substituierte Chinclidine als Modelle zur Bestimmung polarer Substituenteneinflüsse (C. A. Grob\*).

TSCHUDI WERNER: Zur Kenntnis symmetrischer Homoallylkationen (C. A. Grob\*).

WEBER ANDREAS: Der Einfluß von  $\gamma$ -Merkapto- und -Alkylthio-Gruppen auf die Solvolyse von tert. Alkyl-Chloriden (C. A. Grob\*).

*Physikalisch-chemisches Institut*

HUBER HANSPETER: Tris-(Dipivalomethanato)-Europium(III) als Verschiebungsreagenz in der Kernresonanzspektroskopie (C. Pascual\*).

VOGT JÜRGEN: Die Anwendung der inversen Faltung zur Auswertung von Ionenstromkurven (C. Pascual\*).

*Biozentrum der Universität Basel*

BAUER PAUL-JÖRG: Dielektrische Dispersionsmessungen zur Untersuchung der Protonenaustauschkinetik von Poly-L-Prolin II mit einem Säure-Base-System (G. Schwarz\*).

*Institut für Farbenchemie*

GUNZENHAUSER SIGMUND: Synthese, Polarographie, thermische und photochemische Versuche zur Umlagerung von potentiell valenztopomeren substituierten 2-Phenyl-4-phenylazo-benzotriazolinen (H. Balli\*).

KELLER ANDREAS: Synthese und thermoreversible Photobleichung modifizierter Styrylfarbstoffe (H. Balli\*).

KÜNG JOSEF: Über neue Azidosalze und Triazatrimethincyanine (H. Balli\*).

MÜLLER URS: Kinetik und Mechanismus der alkalischen Hydrolyse heterocyclischer Azidiniumsalze (H. Balli\*).

NAEF RUDOLF: Synthese und chromotrope Eigenschaften einiger Spiropyran(2H)[3,2-f]chinoline und 8-Äthyl-spiropyran(2H)[3,2-f]chinolinium-fluoroborate (H. Balli\*).

*Physiologisch-chemisches Institut*

GRAF PETER: Beiträge zum Stoffwechsel von Acetylcarnosäuren (K. Bernhard\*).

REICHLMEIER KLAUS: Abbau der Stearolsäure und einiger verwandter Verbindungen *in vivo* (K. Bernhard\*).

*Pharmazeutisches Institut*

HILBCK ALEX: Untersuchungen über den Einfluß der Sauerstoffdurchlässigkeit verschiedener Kunststoffbehälter auf leicht oxydable Stofflösungen (K. Leupin\*).

JACOB PAUL BABU: Versuche zur Sterilisation einiger Arzneiformen mit Gamma-Strahlen. – Untersuchungen über die Restfeuchtigkeit einiger lyophilisierter Ampullen. – Vergleichende Versuche über die Interbegasung mit Stickstoff und Argon (K. Leupin\*).

**Universität Bern**

*Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie*

BRÜTSCH RUDOLF: Mechanismus und Kinetik der Entwässerung von  $\gamma$ -FeOOH (R. Giovanoli\*).

MÜLLER MAX: Hydrolyse von Eisen(III)-nitratlösungen (W. Feitknecht\*).

WÜTHRICH NIKLAUS: Adsorption und Legierungsbildung bei der Bleiabscheidung auf Fremdunderlagen (E. Schmidt\*).

*Institut für allgemeine und spezielle organische Chemie*

BICHSEL BERNHARD: Untersuchung der Diffusionsvorgänge bei der Entcoffeinierung von Rohkaffee (R. Signer und S. Gál\*).

BIERI VINCENZ: Die Verteilung makromolekularer Methacrylsäureester in nahezu kritischen, flüssigen Phasenpaaren (P. von Tavel\*).

HUNKELER WALTER: Synthese von Analogen der Ophthalminsäure (H. Schaltegger\*).

ISELI RUDOLF: Beiträge zur Synthese von Fulvenen aus Acetoxylormethanen (M. Neuenschwander\*).

*Pharmazeutisches Institut*

FRICKE JOHANN: Synthesen phenylsubstituierter Isochromane (W. Wiegrebe\*).

**Université de Fribourg**

*Institut de chimie inorganique et analytique*

CLOPATH PETER: ESR-spektroskopische Untersuchungen von Radikalkomplexen in Lösung (A. von Zelewsky\*).

FIERZ HANS: ESR-spektroskopische Untersuchung eines planaren Low-spin-Co(II)-Komplexes (A. von Zelewsky\*).

GEISSER PETER: Elektronentransferkomplexe aus Koordinationsverbindungen und organischen Akzeptoren (A. von Zelewsky\*).

*Institut de chimie organique*

BARRAS JEAN-LUC: Synthèse dans la série des bis-indenoflorènes (L. Chardonnens\*).

BIRRER PHILIPP: Synthese, elektronenspektroskopische und polarographische Untersuchungen von Benzocyclobuten-Derivaten. Ein Beitrag zum Mills-Nixon-Effekt (E. Giovannini\*).

GARMATTER JACQUES: Über die Darstellung von Styryl-Derivaten des Dibenzofurans (A. E. Siegrist\*).

MICHEL URS: Synthesen und Reaktionen von Organoquecksilbercarbenoiden (R. Scheffold\*).

RACH PETER: Synthesen und Reaktionen optisch aktiver Organoquecksilberverbindungen (R. Scheffold\*).

SALADIN EMIL: Carbodiimidium-Verbindungen als Reagentien zur Umsetzung von Alkoholen in Halogenide (R. Scheffold\*).

SCHURTER ROLF: Synthesen und spektrometrische Untersuchungen von Benzocycloalkenderivaten (Mills-Nixon-Effekt) (E. Giovannini\*).

### 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 des radionucléides, application à la séparation et au dosage radiochimique du cuivre (W. Hærdis\*).

HAUCK PIERRE: Détermination de l'épaisseur du lubrifiant le long d'une fibre textile synthétique (D. Monnier et M. Marcantonatos\*).

MEYER MONIQUE: Oxydation par catalyse hétérogène de traces d'éthanol en phase gazeuse à température ambiante en vue d'un dosage de l'éthanol dans l'haleine (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\*).

#### Laboratoire de chimie biologique et organique spéciale

COCU FLOREA: Recherches dans la série du cyclopentane (Th. Posternak\*).

ZIPPEL GERDA: Sur un phosphoglycopeptide obtenu à partir d'œufs de brochet (Th. Posternak\*).

#### Département de chimie physique

FILIPPINI FRANCHINO: Recherches sur divers composés d'addition d'aldéhydes et de cétones avec des acides de Lewis (B. Susz\*).

GEOFFROY MICHEL: Etude par résonance paramagnétique électronique de radicaux localisés sur un atome de phosphore, de soufre ou de silicium, et résultant de l'action de rayons ionisants sur des cristaux organiques (E. A. C. Lucken\*).

#### Département de chimie et électrochimie appliquées

DURUZ JEAN-JACQUES: Développement de technique d'analyse thermique et de mesure de conductivité électrique des sels fondus, à haute température (R. Monnier\*).

MASCOTTO ROMANO: Contribution à l'étude des réactions de réduction des chlorosilanes par l'hydrogène (R. Monnier\*).

LUTHY HEINZ: Etude des transformations ordre-désordre dans le système or-cuivre et leur rôle dans les alliages dentaires (R. Monnier\*).

#### Laboratoire de chimie pharmaceutique et de chimie organique propédeutique

BOURGOIS JEAN-MARC: Réactions de Wittig sur des hexofurannosul-3-oses. Etude mécanistique. Comparaison avec d'autres réactions nucléophiles sur des modèles voisins. Application à la synthèse de nouveaux types de sucres ramifiés (J. M. J. Tronchet\*).

CHALET JEAN-MARC: Nouvelles voies d'accès à des sucres ramifiés des types A et B dérivés du méthyl-O-isopropylidène-2,3- $\alpha$ -D-lyxohexopyrannosul-4-oside (J. M. J. Tronchet\*).

JOTTERAND ARMAND: Nouvelles voie d'accès à des C-glycosides pyrazoliques (J. M. J. Tronchet\*).

### Université de Lausanne

#### Institut de chimie minérale et analytique

BÆCHTIGER JACQUES: Contribution à l'étude de systèmes de solubilité de nitrates doubles de terres rares et de zinc (G. Brunisholz\*).

HIRSBRUNNER WERNER: Extraction liquide-liquide du béryllium, du gadolinium et de l'yttrium par des esters alkylphosphoriques (G. Brunisholz\*).

ROLLIER HENRI: Contribution à l'étude des adduits d'halogénures des groupes IV et V avec des composés phosphorylés et des ligands organique (A. Merbach\*).

ROZAT JEAN-PIERRE: Contribution à l'étude de systèmes de solubilité comprenant des sulfates de terres cériques (G. Brunisholz\*).

#### Institut de chimie organique

CHEVREUX PIERRE: Photo-oxygénation sensibilisée des dihydropyridines-1,4 (H. Wyler\*).

MALHERBE ROGER: Vitesse de protonation et participation  $\pi$  dans l'hydrolyse des diazocétone primaires (H. Dahn\*).

RODE LÉOPOLD: Contribution à l'étude de la participation du groupe carboxylique lors de la désamination des acides  $\beta$ -aminés (H. Moll\*).

### Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

#### Institut de chimie physique

BOSSHARD CHRISTIAN: Die katalytische Deuterierung von Kohlenwasserstoffen (T. Gäumann\*).

#### Institut Suisse de Recherches Expérimentales sur le Cancer Abteilung für Molekularbiologie

MIRAULT MARC-EDOUARD: Biosynthèse des ribosomes: Maturation des préribosomes de cellules HeLa *in vivo* et *in vitro* Electrophorèse: analyse des acides ribonucléiques et des ribonucléoprotéines en gels exponentiels de polyacrylamide (R. Schwyzer und K. Scherrer\*).

### Université de Neuchâtel

#### Institut de chimie

VUITEL LAURENT: Etude de la réactivité de la fonction carbonyle avec le cétène en présence d'un alcoxyde de titane (A. Jacot-Guillarmod\*).

STEIGER MICHEL: Thermodynamique des mélanges liquides binaires. Volume de mélange d'alcanes normaux et ramifiés (Ch. G. Boissonnas\*).

### Universität Zürich

#### Anorganisch-chemisches Institut

FEHR PETER: Kinetische und strukturelle Untersuchung des Reaktionsmechanismus zwischen polykristallinem Kupferblech und Schwefeldioxid bei 400–750°C (H. R. Oswald\*).

HARDER VIKTOR: Ligandenverdrängungsreaktionen an  $\pi$ -Cyclopentadienyl-metall-Komplexen der 8. Nebengruppe mit tertiären Phosphiten (H. Werner\*).

MEIERHÖFER WOLFRAM: Kinetische und mechanistische Untersuchung der Oxid- und der Nitridbildung auf Aluminium unterhalb seines Schmelzpunktes (H. R. Oswald\*).

SCHUBIGER AUGUST: Instrumentelle Aktivierungsanalyse von Spurenelementen in römischen Bleigenständen (A. Wyttenbach und H. R. Oswald\*).

TEXTOR MARCUS: Spektroskopische Untersuchungen an planaren Halogenokomplexen von Kupfer(II) und Platin(II) (W. Ludwig und H. R. Oswald\*).

VEPŘEK STANISLAV: Chemical Evaporation and Deposition of Solids in a Non-Isothermal Low Pressure Plasma (H. R. Oswald und H. Schäfer\*).

#### Organisch-chemisches Institut

BIERI JOST HANS: I. Neue Synthesen von Folsäureanalogen. – II. Die Anlagerung von Formaldehyd an Tetrahydrofolsäureanaloge (M. Viscontini\*).

BUHECKER RICHARD: Absolute Konfiguration von Xanthophyll, Semi- $\alpha$ -carotin und  $\delta$ -Carotin (C. H. Eugster\*).

GEORGARAKIS EMANOUIL: Photolyse von 1H- und 2H-Indazolen in saurer Lösung (H. Schmid\*).

GIEZENDANNER HEINZ: I. Substituenteneinfluß bei der massenspektrometrischen Fragmentierung von N,N'-Diaryl-äthyldiaminen. – II. Zum photochemischen Verhalten von 3,5-Diaryl-2-isoxazolin und von 3-Phenyl-2H-azirinen in Gegenwart von Aldehyden (H. Schmid\*).

HEIMGARTNER HEINZ BEAT: Photochemische und thermische aromatische Umlagerungen in Kohlenwasserstoffen (H. Schmid\*).

HUG RUDOLF PETER: 2H-Chromensynthesen über  $\omega$ -Vinyl-ochinmethane (H. Schmid\*).

MÄRKY MICHAEL (Nachtrag zu 1971): I. Zur Photochemie von Benzotriazolen. – II. Zum photochemischen Verhalten von 2H-Azirinen und 3,4-Diarylsynonen (H. Schmid\*).

RÜEDI PETER: Neue Blattfarbstoffe aus Labiaten. Die Strukturen der Coleone C, D und E (C. H. Eugster\*).

STEINFELS MARC ANDRÉ: Zur Reaktionsweise von Enaminen mit Cyclopropanonen (A. S. Dreiding\*).

VEITH HANS-JÜRGEN: I. Die Konstitution der Spermidin-Alkaloide Inandenin A und B. – II. Das Massenspektrometrische Verhalten  $\alpha$ , $\omega$ -disubstituierter Alkane (M. Hesse\*).

WAGNER ROLF: Beiträge zur Protonenresonanz-Spektroskopie von Pyrimidinen, Purinen und Zuckern (W. v. Philipsborn\*).

ZSINDELY JANOS (Nachtrag zu 1971): I. Über die Claisenumlagerung von Phenyl-propargyläthern. – II. Umlagerungen von Allyl- und Propargyl-dibenzo-cyclohexadienolen in Anthracenderivate (H. Schmid\*).

#### Physikalisch-chemisches Institut

LEHNIG MANFRED: Chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation bei photochemischen Reaktionen von Aroylperoxiden (H. Fischer\*).

PANTKE EKHARD ROBERT: Die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute aromatischer Verbindungen in verdünnten Lösungen (H. Labhart\*).

#### Institut für Molekularbiologie

BANDLE ERIC FRED: Schrittweise Synthese von  $Q_{\beta}$ -Minusstrang-RNA (Ch. Weißmann\*).

### Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

#### Laboratorium für anorganische Chemie

DE WECK GILLES: Sterische Beeinflussung der Koordinationsgeometrie durch Multidentate N-Donoren bei Co(II), Ni(II) und Cu(II) (G. Schwarzenbach\*).

WENK FRITZ: Thermodynamische Untersuchungen von Metallkomplexen mit Pyridinliganden (G. Anderegg\*).

WIDMER MAX: Zur Komplexbildung von Silber (I) und Quecksilber (I, II) mit Thioäthern (G. Schwarzenbach\*).

#### Laboratorium für organische Chemie

BAUER DANIEL: Beitrag zur Photochemie von Epoxyketonen: Umlagerung von 9 $\alpha$ , 10 $\beta$ , -Oxido- und 9 $\beta$ , 10 $\beta$ -Oxido-3-oxo-17 $\beta$ -acetoxy- $\Delta^4$ -östren (O. Jeger\*).

BLATTMANN PAUL-FELIX: Stereochemische Untersuchungen an den durch Hydroxymethyl-glutaryl-Coenzym-A-Reduktase- und Dihydroorotat-Dehydrogenase katalysierten Reaktionen (D. Arigoni\*).

BRUTTEL BEAT: Elektrochemische Reduktionen und Oxidationen in der Zuckerreihe (E. Hardegger\*).

ERNI FRITZ: Beitrag zur computerunterstützten Strukturaufklärung von organischen Verbindungen durch Vergleich von spektroskopischen Daten mit einer Referenzsammlung (W. Simon\*).

ESCHER SINA: Stereochemische Aspekte der Biosynthese von Indolalkaloiden (D. Arigoni\*).

GULL PETER: Neuartige Ergebnisse der Photoisomerisierung von 11-Oxo-Steroiden (O. Jeger\*).

IMHOF RENÉ: Partialsynthese von Batrachotoxinin A (O. Jeger\*).

KAHR GÜNTER: Beitrag zum elektromotorischen Verhalten von ionenselektiven Festkörpermembranelektroden (W. Simon\*).

KREBS ERNST-PETER: Beitrag zur Kenntnis der Bredtschen Regel 1,2-Norbornen (A. Eschenmoser\*).

LUSUARDI WERTHER: A) Stickstoffhaltige Analoge des (-)-<sup>8,9</sup>-6,10a-trans-Tetrahydro-cannabinols und seiner Homologen. – B) Beitrag zur Synthese von Gliotoxin und Aranotin (A. Eschenmoser\*).

LUTZ WERNER KARL: Molekulare Grundlagen der Ionenspezifität der Carrier-Antibiotika Nigericin und Nonensin sowie Transportexperimente mit Sideramin-Wachsstoffen (W. Simon\*).

MORF WERNER ERICH: Beitrag zur theoretischen Erfassung der Alkali- und Erdalkaliionenselektivität von Trägerantibiotika und Modellverbindungen (W. Simon\*).

MÜLLER ROBERT-KARL: Beitrag zur Chemie der N-Aminoaziridine (A. Eschenmoser\*).

MÜLLER WERNER: Synthese von optisch aktiven spirocyclischen Verbindungen (V. Prelog\*).

NEUMANN RAINER: Kinetische Untersuchung der Alkoholdehydrogenase aus Pferdeleber (V. Prelog\*).

OTT JÜRGEN: Beitrag zur Synthese mittlerer Ringe (E. Hardegger\*).

PORTMANN ROBERT: 2-Oxa-6-aza-, 2-Thia-6-aza- und 2,6-Diaza-adamantane sowie 2-Oxa-7-aza-isotwistane und -twistane (O. Jeger\*).

SCHAFFNER BEAT: Partialsynthesen von Anhydroholantogenin und Dihydrostapologenin sowie Zugänge zur Partialsynthese von Hirundigenin (O. Jeger\*).

SCHNEIDER PETER: Totalsynthese von Derivaten des Decyano-cobalt(III)-5,15-bis-nor-corbyrinsäure-hepta-methylesters (A. Eschenmoser\*).

SCHOLER RAYMOND: Beitrag zur Entwicklung ionenselektiver Flüssigmembranelektroden (W. Simon\*).

SITEK FRANCISZEK: Zur Synthese von 3,10-Dioxa-diamantan (O. Jeger\*).

WIGGER NIKLAUS: 2-Oxa-7-Thia-Isotwistane und -Twistane (sowie entsprechende Sulfoxide und Sulfone) und 2,7-Dithia-Isotwistane (O. Jeger\*).

WILD HANS-JAKOB: Über die Synthese von Corrin-Komplexen durch photochemische A/D-Cycloisomerisierung (A. Eschenmoser\*).

WUHRMANN HANS-RUDOLF: Zur Theorie von ionenselektiven Sensoren (W. Simon\*).

ZÜST CHRISTIAN-ULRICH: Dampfdruckosmometrische Bestimmung der Komplexbildungskonstanten von neutralen Carrier-Antibiotika mit Alkaliionen sowie von mittleren Aktivitätskoeffizienten (W. Simon\*).

ZWAHLEN WILLI: Beitrag zur Joddemercurierung von 9-Oxabicyclo [4.2.1] nonyl- und 9-Oxabicyclo [3.3.1] nonyl-quecksilberverbindungen (O. Jeger\*).

#### Laboratorium für physikalische Chemie

GÄCHTER BERNHARD: Elektronenresonanz von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : (Co<sup>2+</sup>, H<sup>+</sup>) (Hs. H. Günthard\*).

HÖHENER ALFRED: Erzeugung von Radikalen in dielektrischen Flüssigkeiten mittels Feldemission (Hs. H. Günthard\*).

LEONI MAX: Die Kerndynamik in den gekoppelten Elektronenzuständen des N<sub>2</sub>-Moleküls (K. Dreßler\*).

NÖSBERGER PAUL: Rotations-Schwingungswechselwirkung und Struktur von Nitroäthylen (Hs. H. Günthard\*).

#### Technisch-chemisches Laboratorium

BAUMELER RUDOLF: Sensibilisierung von Zinkoxid mit substituierten *o,o'*-Dihydroxyazofarbstoffen (H. Zollinger\*).

BERWERT PETER: Zur Kenntnis der Alterung von Bädern für die Erzeugung von farbigen Oxidschichten auf Aluminiumwerkstoffen (N. Ibl\*).

BLUMER MAGDALENA: Synthese und Eigenschaften eines Benzoaza [12]- und eines Benzoaza [18]annulen-Derivates (H. Zollinger\*).

CETTUZZI RENATO: Über den thermischen Zerfall von Triäthylphosphat (W. Richarz\*).

GEIGER KURT: Beitrag zur Kenntnis der Gasphasenadsorption an Kunstharz-Ionenaustauschern (J. R. Bourne\*).

HUBER UELI: Über Gleichgewicht und Dynamik bei der Mischadsorption und -desorption von Luftfeuchtigkeit und organischen Dämpfen an Aktivkohle (J. R. Bourne\*).

HUNZIKER ERICH: Die Nitrierung von Pentamethylbenzol mit Nitroniumsalzen in Acetonitril und Nitromethan (H. Zollinger\*).

ISLER HEINRICH EMIL: Über die anodische Oxidation von Isobutylen (N. Ibl\*).

JERMINI CARLO: Isotopeneffekte bei Azokupplungsreaktionen (H. Zollinger\*).

KUT OEMER MUHAN: Über Kinetik und Reaktionsmechanismus bei der heterogenen Gasphasenoxydation von Mesitylen (J. R. Bourne\*).

KOEBEL MANFRED: Zum Austauschverhalten des aquotisierten Silberions an Silber und Silberionen-Festelektrolyten (N. Ibl\*).

MOOR HANS: Über den Abscheidvorgang von Aerosolen in Faserfiltern (J. R. Bourne\*).

VON STOCKAR URS: Gasabsorption mit Wärmeeffekten: Rechnung und Vergleich mit experimentellen Daten (J. R. Bourne\*).

#### Laboratorium für Biochemie

BURKART WERNER: Untersuchungen über die Funktion des Vitamin K in einem Mikroorganismus (*B. melaninogenicus*) (C. Martius\*).

MEIER MARCEL: Über die Dehydrierung von L-2-Hydroxyglutarsäure im Tierkörper. Reinigung und Charakterisierung einer L-2-Hydroxyglutarsäure-Dehydrogenase aus Rindslieber (C. Martius\*).

PFISTER BERNARD: Über den Einfluß von Cortisol auf die Bildung von Vitamin K<sub>2(20)</sub> im Tierkörper (C. Martius\*).

STALDER ROLAND: Versuche über die Wirkung des Vitamin K auf die Glykoproteinsynthese (C. Martius\*).

#### Institut für Molekularbiologie und Biophysik

CHAPUIS-KAUFFMANN ROSE MARIE: Isolierung und Charakterisierung der Aminopeptidase I des thermophilen Pilzes *Talaromyces duponti* (H. Zuber\*).

KRIWACZEK VERENA MARLY: Untersuchungen an den proteolytischen Enzymen und Chymotrypsin (R. Schwyzer\*).

MIRAULT MARC-EDOUARD: Biosynthese des ribosomes: maturation des préribosomes de cellules Hela *in vivo* et *in vitro*. Electrophorèse: analyse des acides ribonucléiques et des ribonucléoprotéines en gels exponentiels de polyacrylamide (R. Schwyzer\*).

#### Pharmazeutisches Institut

HANSEN JØRGEN BRUUN: Physikalisch-chemische Eigenschaften und antimikrobielle Wirkung einiger neuer 4-Hydroxybenzoesäure-Ester (J. Büchi\*).

HASLER CHRISTINE: Untersuchungen über Bezugssubstanzen zur Bestimmung von Schmelztemperaturen nach Ph. Helv. VI und Ph. Eur. I (J. Büchi\*).

MÜLLER-STOCK ANNELIESE: Untersuchungen über die Inhaltsstoffe von *Fructus capsici*, deren Struktur und Gehaltsbestimmung (J. Büchi\*).

#### Agrikulturchemisches Institut

BAUMGARTNER JÜRIG: Beitrag zur Oxydation pflanzlicher Phenole, insbesondere der Ferulasäure (H. Neukom\*).

KNOBEL HANSRUEDI: Isolierung, Reinigung und Charakterisierung einer Pektin-Lyase aus *Dothidea ribesia* Fr. (H. Neukom\*).

OSMAN-ISMAIL FERAL: The Formation of Inclusions Compounds of Starches and Starch Fractions (J. Solms\*).

SAINT-HILAIRE PAUL: Quelques aspects de la lyophilisation des jus d'agrumes (J. Solms\*).

#### Photographisches Institut

KARRER JOSEF: Das Einsetzen der chemischen Entwicklung in einer flüssigen photographischen Emulsion (W. F. Berg\*).

#### Laboratorium für Werkstoffkunde

BOSSY JOSEF: Die Sprengverformung dickwandiger Bleche im Kontaktverfahren (W. Epprecht\*).

FEURER ULRICH: Beitrag zum Verhalten von Metallen unter Temperaturwechselbeanspruchung ohne externe mechanische Belastung (W. Epprecht\*).

THÉLER JEAN-JAQUES: Interdiffusion et cinétique de précipitation dans les alliages aluminium-magnèse en présence de fer (W. Epprecht\*).

# ORLITA

## Mikro-Dosier-Pumpen

für die Flüssigchromatographie

Fördermengen 1–4700 cm<sup>3</sup>/h

Maximale Fördermengen bei

Plunger  $\varnothing$  3 mm 865 cm<sup>3</sup>/h

5 mm 2403 cm<sup>3</sup>/h

7 mm 4710 cm<sup>3</sup>/h

Nennndruck 325 bar

Fördergenauigkeit 0,1%

Temperaturbereich –10 bis +130° C

Viskositätsbereich 0,01 cSt ... 1000 cSt

### Merkmale der Mikro-Dossier-Pumpe

- Großes Regelverhältnis 1:100 bis 1:2000
- Nachströmkreislauf zur Druckmittelergänzung
- Packungslose Plungerabdichtung
- Genaue Hubeinstellung durch Mikrometerschraubenprinzip
- Antrieb durch handelsübliche Motoren
- Ausbau zu Mehrfach-Aggregaten, auch nachträglich

Verkauf: **NOVINDUSTRA AG, Postfach, 4010 Basel**  
Tel. 061 23 88 93

### Einsatzgebiete

sind alle Bereiche der Industrie und Technik, besonders geeignet für Forschung, Labor und Technikum sowie die **Flüssigkeitschromatographie**. Gerade hier wurden sehr gute Erfahrungen mit diesem Pumpentyp gemacht.

Diese Mikrodosierpumpe ist keine Miniaturisierung bekannter Dosierpumpen, sondern eine Konstruktion, die kleinste Förderleistung mit höchster Genauigkeit verbindet. Dies ist bedingt durch die hier angewandte Gegenplungerregelung. Der sehr große Regelbereich der Pumpe von mindestens 1:100 bis nahezu 1:2000 bei günstigen Bedingungen, erlaubt Fördermengen von 1 cm<sup>3</sup>/h bei einer Hubfrequenz von ca. 8000 pro Stunde.

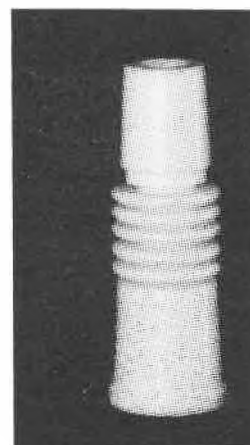
### Arbeitsweise des Membrankopfes

Der Pumpenzylinder mit Arbeits- und Regelplunger ist seitlich mit einem Membrankopf verbunden. Fördermedium und Druckmittel sind durch eine Membrane getrennt. Das Bewegen der Membrane und damit das Fördern des Mediums erfolgt durch Pulsation des Druckmittels, das durch den Arbeitsplunger verursacht wird. Leckagen des Druckmittels werden durch einen Nachströmkreislauf bei jedem Hub ergänzt, so daß eine gleichbleibende Dosiergenauigkeit garantiert ist. Durch den Kreislauf bedingt, braucht auch über längere Zeit kein Druckmittel ergänzt zu werden. Für diesen Pumpentyp stehen wahlweise 3;5;7 mm Plungerdurchmesser zur Verfügung.

# PTFE (Hostaflon<sup>®</sup> Teflon<sup>®</sup>)



Erlenmeyerkolben, Rundkolben, Abdampfschalen, Uhrschaalen, Becher mit und ohne Ausguß, Zentrifugenrohre, Trichter, Faltenbalge, Vollstopfen, Übergangsstücke, poröse Membranen und Filterplatten sowie Sonderanfertigungen



Verlangen Sie unseren Prospekt.

**O. KLEINER AG**

Laborgeräte

**5610 WOHLLEN**

Telefon 057 6 85 86

**H**eizhauben  
**E**xplosionsschutz Schränke  
**R**ohröfen  
**A**nlässöfen  
**E**inbauschränke  
**U**ltra Zentrifugen  
**S**terilisatoren

**L**abor Kühlzentrifugen  
**A**nalysenautomaten  
**B**rutschränke  
**O**efen für Vakuum und Umluftbetrieb  
**R**egelgeräte  
**G**lastrockenschränke  
**E**xplosionsschutz Zentrifugen  
**R**ührwerke für Heizhauben  
**A**erobenschränke  
**E**xtraktionsheizgeräte  
**T**rockenschränke  
**E**lektronische Regler

**A**usgezeichneter Service  
**G**rosses Ersatzteillager



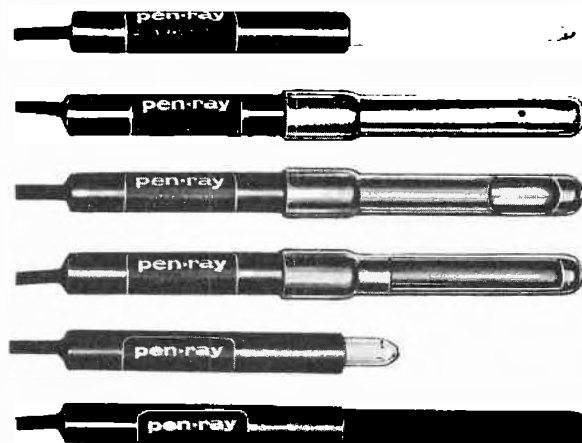
Heraeus Laborgeräte AG  
 Pfingstweidstrasse 31 B, 8040 Zürich  
 Telefon 01 44 53 11

2 route des Jeunes, 1227 Carouge-Geneve  
 tél. 022 43 21 67

Ankreuzen, worüber Sie Literatur  
 wünschen, Adresse am Rand notieren und das  
 Inserat an uns schicken. Danke!

## Vielseitige Verwendungsmöglichkeiten der PEN-RAY Ultraviolett-Strahler

PEN-RAY, das sind sehr strahlungsintensive Niederdruck-Quecksilberbrenner kleinster Abmessungen (4 und 6,5 mm Ø). Sie haben eine Quarzglas-Umhüllung, daher eine besonders hohe UV-Durchlässigkeit und eine erstaunlich stabile Emission.



Als Kaltlicht-Brenner eignen sich PEN-RAY's zum Einbau in Apparate, besonders die Miniatur-PEN-RAY's (32 mm Länge).

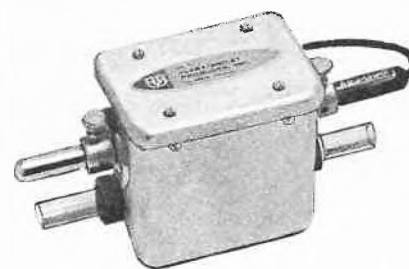
PEN-RAY's können mit Edelgasen, wie Argon, Neon, Krypton, Xenon, Helium oder mit Mischungen aus diesen Gasen gefüllt werden. PEN-RAY's können im kurz- und langwelligen UV und im sichtbaren Bereich eingesetzt werden.

### Stabiler Ozongenerator SOG

Der erdungsfreie PEN-RAY-Brenner erzeugt eine reproduzierbare Ozonmenge durch seine hohe Emission bei

184,9 nm.

Er eignet sich zur Kalibrierung von Ozon-Analysatoren, zur Oxydation und künstlichen Alterung, ferner zum Studium



von Wasser- und Luftverschmutzungen. Meßbar sind bis 3 ppm Ozon bei 1 l/min.

Zwei PEN-RAY's in einer verstellbaren Halterung ergeben eine hochintensive **UV-Mikroskopierbeleuchtung**, kurz- oder langwellig.

Der Abstand der Brenner zum Objekt läßt sich im Sinne einer optimalen **Fluoreszenzanregung** verändern. Diese UV-Mikroskopierbeleuchtung wird mit geeignetem Vorschaltgerät geliefert.



Weitere Informationen und Sonderdrucke durch **VETTER KG.** vorm. Ludwig Hormuth, 6908 Wiesloch, Postfach 1348

## Brooks Massedurchflussmesser

für Gaschromatographen

Eigenschaften:

Genauigkeit  $\pm 1\%$  des Bereiches  
Reproduzierbarkeit  $\pm 0,15\%$   
Digitale Sollwerteneinstellung  
Digitale Durchflußanzeige  
Volltransistorisiert

Meßbereiche:

0–50 cm<sup>3</sup>/min  
0–100 cm<sup>3</sup>/min  
0–200 cm<sup>3</sup>/min  
0–500 cm<sup>3</sup>/min  
Gase: Ar, He, H<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>



## A. Bohny Messtechnik 4056 Basel

Lenzgasse 36 Tel. 061 44 40 02

## Alte Füchse

bauen sich ihre Flüssigkeitschromatographen mit minimalem Aufwand selbst!  
Sie verwenden dabei die preisgünstigen Präzisions-Komponenten von **Laboratory Data Control:**

uvMonitor  
fluoroMonitor  
conductoMonitor  
refractoMonitor  
luvMonitor  
duoMonitor

Weiter führen wir:

- preisgünstige Schreiber
- pulsfreie Lösungsmittelsysteme (bis 3000 p. s. i. g.)
- Milton-Roy-Präzisionspumpen

**Comptronix AG, Postfach 411, 8810 Horgen 1, Tel. 01 725 62 98**

Einige Gründe,  
im Bedarfsfall an uns zu denken:

## Die fachmännische SIHI-Beratung.

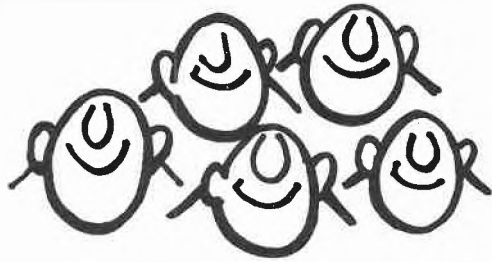
Das breite SIHI-Pumpenprogramm mit 5000 Typen.  
Die kurzen Lieferfristen für SIHI-Pumpen.  
Die Zuverlässigkeit der SIHI-Pumpen.  
Die Wirtschaftlichkeit der SIHI-Pumpen.  
Der schnelle und gründliche SIHI-Service.

SIHI-Pumpen sind immer richtig.

**Pumpenbau Schaffhausen AG**

8200 Schaffhausen Goldsteinstrasse 2 Telefon 053 - 4 30 21

# Weshalb so viele mehr über **NUCERITE** wissen wollen...



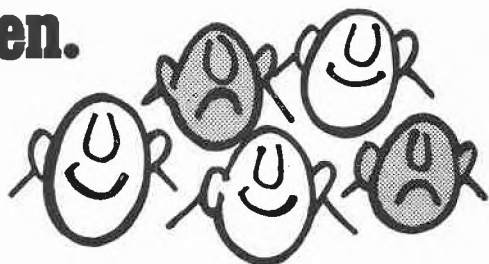
*Zuerst ist Nucerite Glas, erschmolzen auf Stahl. Ein komplizierter Prozeß schließt sich an. Keimgesteuert wird aus Glas Keramik, mit hohem Kristallgehalt. Es besitzt eine mit bestem Glasemail vergleichbare Haftfestigkeit und eine ausreichend hohe chemische Resistenz.*

*Physikalisch ist Nucerite dem Email überlegen. Die Vorteile: weit höhere Erweichungs- und Schmelztemperatur, besseres Wärmeleitvermögen, wesentlich höhere Festigkeit gegen Schlag, Zug, Druck oder Scherkräfte und hervorragende Temperaturschock-Beständigkeit.*

*Nucerite C 20 empfiehlt sich auf bestimmten Basismetallen für spezifische Anwendungen wie Hochtemperaturprozesse (300...750°C), reine Verschleißbeanspruchung oder als elektrische Isolationsschicht.*

*Nucerite C 20 G trägt zusätzlich eine hochresistente Glasurschicht (G), etwa 0,3 mm dick. Sie verbessert die chemischen Eigenschaften. Dazu kommen die vielseitigen Vorzüge einer feuerpolierten Glasoberfläche.*

## ... und weshalb wir manche doch enttäuschen müssen.



*Zum Beispiel jene, die Nucerite wie Leim oder Lack bei uns bestellen wollen und nach einer Anleitung für die Verarbeitung fragen.*

*Auch wenn Sie die erforderlichen Spezialanlagen hätten (und im Emaillieren erfahrenes Personal) – das Wie herauszufinden, müßten wir Ihnen doch selbst überlassen.*

*Wenn Sie jedoch Teile oder Objekte mit diesem Werkstoff schützen wollen, sollten wir uns unterhalten. Es käme auf den Versuch an, bei uns im Werk.*

**PFAUDLER-WERKE AG · D-6830 SCHWETZINGEN · POSTFACH 87  
Abt. NUC**

*Sybron (Europe) AG · Aeschengraben 10 · CH-4010 Basel · Postfach 155 · Tel. 061 22 06 96*

## Praxis Technik Industrie

Seit den ersten Trennungsversuchen mit der Twettischen Säule hat die Chromatographie eine ungeahnte Entwicklung durchgemacht. Der Einsatz mannigfachster Adsorptionsmedien ermöglicht gleichlaufend mit den apparativen Verfeinerungen Trennungseffekte, die für die betreffenden Substanzen auf anderem Wege nicht erreicht werden können. Das

### Interlakener Symposium

verschaffte einen ausgezeichneten Überblick über theoretische Erkenntnisse und den Einsatz der Säulen-Flüssigchromatographie. Es wies zudem treffend auf den Ausbau und die Fortschritte chromatographischer Trennungsmethoden hin, die seit dem erfolgreichen Symposium 1969 «Säulenchromatographie» in Lausanne erzielt worden sind.

Leider ist die *Chimia* nicht in der Lage, die wertvollen Referate des Symposiums im Volltext wiederzugeben. Wir sind deshalb der Elsevier Publishing Company dankbar, daß sie hier eingesprungen ist und diese Aufgabe übernommen hat.

Eine willkommene Ergänzung zu den Ausführungen zum Symposium dürften die Hinweise auf Geräte und Hilfsmittel sein.

Das Augustheft der *Chimia* wird sich eingehend mit Kunstfasern verschiedener Art befassen.

## I. Internationales Symposium über Säulen-Flüssigchromatographie

2. bis 4. Mai 1973 in Interlaken

Dem I. Internationalen Symposium über Säulen-Flüssigchromatographie, dem über 400 Teilnehmer aus 22 Ländern folgten, war ein voller Erfolg beschieden. Über den äußeren Rahmen äußerte sich die Lokalpresse von Interlaken wie folgt:

«Am ersten Tag wurde mit einer kleinen Zeremonie das I. Internationale Symposium über Säulen-Flüssigchromatographie eröffnet. Der Präsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Dr. Max Lüthi, Burgdorf, hieß die 410 Teilnehmer in englischer Sprache willkommen und forderte sie auf, neben der harten wissenschaftlichen Arbeit auch die Kontakte untereinander zu pflegen und die Sehenswürdigkeiten von «charming Interlaken» und seiner Umgebung zu erforschen. Er konnte auch den Gemeindepräsidenten von Interlaken, Großrat Kurt Borter, begrüßen und dankte ihm für das Interesse der Gemeindebehörden am Symposium.

Gemeindepräsident Borter überbrachte die Grüße des Gemeinderates und stellte kurz Interlaken, seine Lage und seine Entwicklung zum Fremdenort vor. Er überreichte daraufhin den Goldenen Schlüssel Dr. Lüthi, dem Präsidenten

des organisierenden Verbandes, und an Prof. Dr. W. Simon, Zürich, dem wissenschaftlichen Leiter des Symposiums.

Mit herzlichen Worten dankte Professor Simon für das Präsent. Er wies darauf hin, daß es leider nicht möglich war, die Fahnen aller 22 vertretenen Länder zu beschaffen; dies solle aber bis zum Schluß der Tagung noch nachgeholt werden. Obwohl der angemeldete russische Wissenschaftler nicht erschienen war, flatterte die rote Fahne mit Hammer und Sichel gleichwohl in der Aula – ein eher ungewohnter Anblick.

Die Teilnehmer sind in erster Linie zum Arbeiten da. Und so begann denn auch sofort nach der eine knappe Viertelstunde dauernden Feier der erste Vortrag. Damit die Vorsitzenden jene Referenten, welche die Redezeiten überschreiten, abläuten können, wurde in einem Interlakener Geschäft eine Kuhglocke erstanden . . .»

## Die wissenschaftliche Kommission

In sorgfältiger Vorbereitung haben die drei Mitglieder der wissenschaftlichen Kommission Vortragsreihen zusammengestellt, die 59 Referate umfaßten.



G. Guiochon

Professeur à l'école polytechnique, Paris



J. F. K. Huber

Gewoone Hoogleraar for Scheidings methoden, Universiteit, Amsterdam



W. Simon

Ordinarius für Chemie an der ETH-Z, Vorsitzender der wissenschaftlichen Kommission des S Ch V

## Die wissenschaftliche Ausbeute

Wir sind den Herren Dr. J. Schreiber, K. Schellenberg, Dipl. Chem. ETH, und P. Schauwecker, Dipl. Natw. ETH, sehr dankbar, daß sie im nachfolgenden das Ergebnis der Vorträge zusammengefaßt haben.

Der erste Arbeitstag in Interlaken war der Kenntnis von Phasensystemen gewidmet, wobei diese im allgemeinen nicht unabhängig vom Trägermaterial behandelt werden können. Generell war festzustellen, daß heute für die schnelle, hochauflösende Flüssigchromatographie Trägermaterialien, überwiegend Kieselgele, mit Korngrößen von etwa 5 bis 20  $\mu\text{m}$  als optimal betrachtet werden. Wesentlich sind enge Toleranzen bezüglich Korngröße und Porenweite.

Optimale Permeabilität und Packungsdichte scheint man mit kugelförmigen vollporösen Partikeln der Größe 5 bis 10  $\mu\text{m}$  zu erreichen. Die sogenannten «porous layer beads», kugelförmige Partikel mit solidem Kern und poröser Oberfläche, die vor kurzem noch das Nonplusultra als Säulenfüllmaterial genannt wurden, spielen immer noch eine wesentliche Rolle, insbesondere im Zusammenhange mit den «chemisch gebundenen» stationären Phasen, sie scheinen aber doch langsam dem Ende ihrer Blüte entgegenzugehen, weil die äußerst geringe Substanzkapazität dieser Träger oft ein limitierender Faktor ist.

Die Zukunft gehöre den chemisch gebundenen, wohldefinierten, stationären Phasen, ist eine heute verbreitete Meinung. Man sollte jedoch nicht übersehen, daß in absehbarer Zeit nur relativ wenige verschiedene Typen und nur zu hohen Preisen im Handel angeboten werden können und daß andererseits eine fast unbegrenzte Zahl von Flüssig-Flüssig-Phasensystemen, die man *in situ* auf geeignete Träger bringt und fast nach Belieben auswechselt, beinahe kostenlos jederzeit zur Verfügung steht.

K. Unger und J. Schick-Kalb

berichteten über ein einfaches Verfahren zur Herstellung von sphärischen, vollporösen Kieselgelen. Durch geeignete

Wahl der Reaktionsparameter können Teilchengröße ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ), Größenverteilung, Porosität (bis 90 %) und Porengröße (100 bis 30 000 Å) reproduzierbar erhalten werden.

Eine interessante theoretische Studie über Vorgänge in einer Kieselgelsäule bei Gelpermeationschromatographie brachten

M. E. van Kreveld und N. van den Hoek.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen haben gezeigt, daß Kieselgele aus einem festen, offenen Netzwerk von koagulierten Mikrokügelchen (10 bis 100 Å Radius) bestehen. Die Autoren erarbeiteten ein mathematisches Modell zur Beschreibung einer Säule und einer A-priori-Berechnung von Elutionsvolumina für lineare Polymere. Die drei dazu benötigten Parameter sind der mittlere Radius der Mikrokügelchen und das Porenvolumen für das Füllmaterial sowie der mittlere Durchmesser des statistischen Knäuels der makromolekularen Probe. Die Berechnungen stimmen überraschend gut mit den experimentell gefundenen Werten überein. Derartige Arbeiten dürften automatisch zu konkreteren Forderungen an Säulenfüllmaterialien führen.

B. Novosel, C. Eon und G. Guiochon

fanden im Falle Flüssig-Flüssig-Chromatographie eine lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus des Verteilungskoeffizienten einer Probe und dem der Grenzflächen-spannung eines Zweiphasensystems. Daraus können in einfachen Fällen Retentionsvolumina oder -zeiten für Proben in verschiedenen Zweiphasensystemen vorausgesagt werden.

Für den Praktiker leichter zu verdauen waren etwa die folgenden Beiträge: Eine Untersuchung über selektive Trennsysteme zur quantitativen Bestimmung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Polyamiden oder Celluloseacetaten als Säulenpackungen von

*H.-J. Klimisch.*

Dasselbe Thema wurde von

*R. Sleight*

mittels «reverse phase»-Chromatographie bearbeitet. Am System Zipax-ODS<sup>\*</sup>/Wasser-Methanol wurde eine relativ einfache Beziehung zwischen der Zunahme der relativen Retention mit steigender Anzahl der aromatischen Ringe und/oder mit der Größe von Alkylsubstituenten an aromatischen Ringen gefunden.

*R. A. Anderson*

berichtete über die Bereitung von lipophilen Dextran-Gelen mittels BF<sub>3</sub>-katalysierter Reaktion von Sephadex LH-20 u. a. mit optisch aktiven alizyklischen Epoxiden. Eine Auftrennung gewisser epimerer Steroidalkohole gelang andeutungsweise.

*F. Mikeš, V. Schurig und E. Gil-Av*

konnten über gut gelungene Trennungen isomerer Olefine auf Corasil, das mit Silbernitrat-Äthylenglykol oder mit Rhodiumdiacetat beladen war, berichten.

Oligomere Zucker lassen sich mit wasserhaltigem Äthanol auf Anionentauscherharzen trennen, wie

*J. Havlicek und O. Samuelson*

berichteten. Unter bestimmten Bedingungen ist es z. B. möglich, oligomere Zucker der Maltose-Serie als Gruppe von solchen der iso-Maltose-Serie abzutrennen.

*M. J. Telepach*

berichtete über neue Anwendungen der Gelpermeationschromatographie (*molecular size exclusion*). Die Entwicklung neuer, starrer Kolonnenfüllmaterialien brachten diese Art von Trennoperation so quasi auch in die «Moderne Praxis». Molekulargewichtsverteilungen, Blutplasmafraktionierungen, Drogenanalysen in Blutplasma ohne vorherige Aufarbeitung können in Säulen von 0,5 bis 2 m Länge und 2,6 mm Durchmesser in 20 Minuten ausgeführt werden.

*T. Yamabe*

gelang eine gute Trennung der seltenen Erden auf einer Ionenaustauschersäule, die aus einem Gemisch von Kationen- und Anionentauscher (1:2) bestand. Mobile Phase: 0,5 m wässrige Milchsäure, 0,06 m NaCl, mit NaOH auf pH 2,8 gestellt.

Schreiber

Die Vorträge des zweiten Tages befaßten sich mit der Verbesserung der Säulen und der chromatographischen Methoden. Auf dem Gebiet der GPC interessierte vor allem der Beitrag von

*W. Heitz.*

Er weicht von der Tradition der HPLC insofern ab, als er für die GPC gebogene Säulen verwendet. Die dadurch nach allgemeiner Erfahrung<sup>1,2</sup> verursachte zusätzliche Signalverbreiterung ist jedoch bei den angewendeten kleinen linearen Durchflußgeschwindigkeiten gering<sup>3</sup>. Die verwendeten Säulen bestehen aus Teflonschlauch von 2 mm innerem Durchmesser, der in Spulen von 20 cm Durchmesser aufgewickelt und mit einer Slurry-Methode gefüllt wurden. Bei einer Länge von 10 bzw. 20 m ergeben sich theoretische Bodenzahlen von 70 000 und 150 000. Als Anwendungsbeispiel wurde eine eindrucksvolle Trennung

von Polystyrol-Standards (Pressure Chemical Co., Pittsburgh, Pa., USA) gezeigt. Die einzelnen Standards, nach Angaben des Herstellers mit einem engen Molmassenbereich, konnten an diesen Säulen in zehn bis zwanzig einzelne Oligomere aufgetrennt werden. Ein weiterer Vorteil neben den hohen Bodenzahlen ist der kleine Verbrauch an Lösungsmitteln. Andererseits muß erwähnt werden, daß die Trennzeiten nicht gerade kurz sind; sie betragen für die angeführten Trennungen 10 bis 20 Tage. Dadurch wird man diese Methode vorläufig wohl nur für spezielle Fälle anwenden. Dafür wird sie aber ausgezeichnete Resultate liefern, wie die erwähnten Beispiele zeigen.

Ein wesentlicher Fortschritt in der Verbesserung der Säulen für die Flüssig-Flüssig- und Flüssig-Fest-Chromatographie (LLC bzw. LSC) stellt ein kürzlich neu eingeführtes Füllmaterial dar<sup>4</sup>. Diese sogenannten «Microspheres» (Zorbax, Du Pont) wurden von

*J. J. Kirkland*

vorgelegt. Das Material ist hauptsächlich für die LSC gedacht, zeigt aber auch vielversprechende Erfolge als Trägermaterial für die LLC. Die kleine Streuung der Partikelgröße ( $dp = 5,5 \pm 0,5 \mu m$ ), die ziemlich homogene Porenstruktur und kurze Diffusionswege ergeben sehr gute Säulen, und die relativ große, gut zugängliche Oberfläche der «Microspheres» läßt eine ungewöhnlich hohe Beladung mit Probensubstanz zu. Die Abhängigkeit der Retentionszeiten und theoretischen Bodenzahlen (HETP) vom Wassergehalt der Packung ist bei diesem Material kleiner als bei normalem Silicagel und anderen, gewöhnlich für die LSC verwendeten Materialien. Die Säulen werden durch eine einfache Hochdruck-Slurry-Methode gepackt, die sogenannte «Stabilized slurry»-Methode<sup>4</sup>. Das Material wird dabei in Wasser suspendiert, dem wenig Ammoniak zugegeben wird. Diese Suspension wird dann unter Hochdruck in die Säule gepreßt. Der Ammoniak soll dabei eine leichte Aufladung der Partikel bewirken, und die dadurch entstehende gegenseitige Abstoßung verhindert das sonst bei derart feinen Teilchen häufig beobachtete Zusammenkleben. Mit dieser Methode können Säulen mit reproduzierbarem Verhalten in bezug auf Retentionszeiten und Bodenzahlen hergestellt werden. Kirkland erhielt Säulen mit mehr als 10 000 Böden auf 25 cm Länge bei linearen Durchflußgeschwindigkeiten von etwa 0,7 cm/sec. Für Substanzen mit Kapazitätsfaktoren von 2 bis 5 wurden Bodenzahlen von etwa 5 Partikeldurchmessern und mehr als 35 effektiven Böden pro sec demonstriert. Die Leistungsfähigkeit von Säulen mit diesen sehr kleinen, durchgehend porösen Teilchen scheint begrenzt zu sein durch Diffusionseffekte in der fließenden mobilen Phase, im Gegensatz zu porösen Partikeln größeren Durchmessers, wo die Diffusion in der stagnierenden mobilen Phase die Limite für eine Verbesserung der Säulen setzt.

*M. Novotny und S. L. Bektesh*

befußten sich mit der Optimierung von chemisch gebundenen stationären Phasen. Die von ihnen synthetisierten stationären Phasen bieten einen weiten Bereich der Selektivität an. Die chemisch gebundene polymere Beschichtung der Oberfläche von porösen, in der HPLC verwendeten Kieselgelen kann erreicht werden durch Reaktion von ausgewählten Silanmonomeren mit dem Trägermaterial, gefolgt von Polymerisation und zusätzlichen chemischen Modifikationen. Reaktionen von Trichlorosilanen, Dichlorosilanen oder hydrolysierbaren Alkoxysilanen führen zu chemisch gebundenen stationären Phasen mit verschiedenen Eigenschaften. Die bisher beschriebenen chemischen Modifikationen von Silanmonomeren erschließen jedoch nicht den vollständigen Bereich der Selektivitäten, der für verschiedene analytische Anwendungen gefordert wird. Um ein

\* Zipax-ODS ist Octadecylsilan, chemisch gebunden auf der Kieselgelschicht des Trägermaterials Zipax von Du Pont.

breiteres Spektrum der Selektivität zu erreichen, verwenden die Autoren dieses Vortrages verschiedene Di- und Trichloro-(3-[chloromethylphenyl]alkyl)-Silane. Indem sie das Chlor der endständigen Chloromethylphenyl-Gruppe durch Hydroxyl, Nitril sowie Ester- und Aminogruppen ersetzen, kann die Selektivität dieser stationären Phasen in weiten Grenzen variiert werden.

Die präparative HPLC wurde bis heute mehr oder weniger vernachlässigt. Um so interessanter ist der Weg, den

*N. A. Parris, R. A. Henry und Mitarbeiter*

gewählt haben, um komplexe Mischungen präparativ zu trennen<sup>5,6</sup>. Bis anhin wurde hauptsächlich analytisch und mit Säulen von 2 bis 5 mm, in wenigen Fällen 10 mm Innendurchmesser<sup>7,8</sup> gearbeitet. Die Autoren dieses Vortrages hingegen verwenden Säulen von 23 mm Durchmesser. Ausgehend von einer geschätzten Belastbarkeit der Säule von 1 mg Probe pro Gramm Füllmaterial für durchgehend poröses Material und 0,1 mg/g für «porous layer beads» (sphärisches Material, das nur an der Oberfläche eine poröse Schicht von einigen  $\mu\text{m}$  Dicke aufweist), erlauben diese Säulen die Trennung von Substanzmengen in der Größenordnung von 100 mg, bei Anwendung von Gradientenelution sogar von bis zu 1 g ohne starke Überladungseffekte. Die Probe wird dabei in verdünnter Lösung und größeren Volumina auf die Säule gebracht, um lokale Überladung zu vermeiden. Als typischer Wert für das Einspritzvolumen wird 1% des Flüssigkeitsvolumens in der gepackten Säule angegeben. Die großen Säulendurchmesser erfordern natürlich auch größere Mengen Füllmaterial, so daß man sich mit Vorteil an die billigeren Produkte hält. Im gezeigten Beispiel der Reinigung eines Gramms Cholesterin-Phenylacetats wurden zwei gekoppelte 50-cm-Säulen mit 23 mm Durchmesser verwendet, die mit sphärischem Kieselgel von 30 bis 40  $\mu\text{m}$  Partikelgröße (Spherosil XOA 400) gefüllt waren. Dies ergab Bodenzahlen von etwa 2000 bis 3000 pro Meter bei einer linearen Durchflußgeschwindigkeit von 0,38 cm/sec. Da nur der mittlere Teil des Eluates aufgefangen wurde, konnten pro Durchgang etwa 0,5 g sehr reine Substanz gewonnen werden.

*H. Engelhardt und Mitarbeiter*

stossen ebenfalls ins Gebiet der präparativen HPLC vor. Sie diskutierten die Verwendung von stark beladenen Säulen (mehr als 0,5 g stationäre Phase pro Gramm unbeladenes Trägermaterial) in der LLC. Diese Säulen zeigen einige Vorteile gegenüber den normal beladenen. Es können ohne Überlastung relativ große Probemengen injiziert werden. Das Ausbluten der Säule beeinflußt die Reproduzierbarkeit der Retentionszeiten wenig, wenn die mobile Phase mit stationärer Phase gesättigt ist, denn verglichen mit der gesamten Menge stationärer Phase in der Säule ist der Verlust durch Ausbluten klein. Die Säulen sind stabil bis zu linearen Durchflußgeschwindigkeiten von 6 cm/sec. Die Lösung von routinemäßigen Analysenproblemen ist möglich, da die Retentionszeiten sehr wenig beeinflußt werden durch die Menge stationärer Phase, wenn die Beladung größer als 0,6 g/g Trägermaterial ist. Da die totale Porosität der Säulen klein ist, benötigt man viel kleinere Lösungsmittelmengen für eine bestimmte lineare Durchflußgeschwindigkeit als bei anderen Säulen. Das optimale Trägermaterial für stark beladene Säulen sollte folgende Eigenschaften aufweisen: spezifische Oberfläche 350 bis 500  $\text{m}^2/\text{g}$ , Porenvolumen bis zu 1,3 ml/g, mittlerer Porendurchmesser 100 bis 200 Å. Verwendet man Material mit kleinerem Porendurchmesser als 100 Å, so nimmt die Bodenzahl dieser Säulen sprunghaft ab. Das verwendete Kieselgel (Partikelgröße 30 bis 40  $\mu\text{m}$ , mittlere Porengröße 100 Å) wurde mit Oxydipropionitril (ODPN) beladen und ließ Belastungen

bis zu 10 mg Probe pro Gramm ODPN zu. Dabei blieben die Retentionszeiten konstant, doch die Bodenzahl nahm bei höherer Belastung als 1 mg/g ODPN mehr oder weniger linear mit zunehmender Probemenge ab.

<sup>1</sup> R. P. W. Scott, D. W. J. Blackburn und T. Wilkins, *J. Gas Chromatogr.* 4 (1967) 183.

<sup>2</sup> L. R. Whitlock und R. S. Porter, *J. Chromatogr. Sci.* 10 (1972) 437.

<sup>3</sup> H. Barth, E. Dallmeier und B. L. Karger, *Anal. Chem.* 44 (1972) 1726.

<sup>4</sup> J. J. Kirkland, *J. Chromatogr. Sci.* 10 (1972) 593.

<sup>5</sup> R. C. Williams und R. A. Henry, *Du Pont Chromatography Applications, Lab Report No. 72-11*.

<sup>6</sup> R. A. Henry und D. R. Hudson, *ibid.*, No. 73-03.

<sup>7</sup> J. J. DeStefano und H. C. Beachell, *J. Chromatogr. Sci.* 8 (1970) 434.

<sup>8</sup> J. J. DeStefano und H. C. Beachell, *J. Chromatogr. Sci.* 10 (1972) 654.

Schellenberg

## Instrumentierung

In der Session, die mit «Instrument Design» überschrieben war, wurden im wesentlichen Detektoren vorgestellt.

*H.-R. Schulten und H. D. Beckey*

schlugen vor, daß die Feld-Desorption (FD) Massenspektrometrie (MS) als Detektionsmethode in der Flüssigchromatographie eingesetzt werden könnte. Die Methode befindet sich noch in der Entwicklung, und auch über die direkte Kopplung konnten noch keine Angaben gemacht werden.

Ebenfalls noch ungelöst ist das Kopplungsproblem beim Plasma-Chromatographen, der von

*F. W. Karasek*

als Detektor für die Flüssigchromatographie vorgeschlagen wurde.

*A. MacDonald, P. D. Duke und R. Saperstein*

stellten eine elektrochemische Zelle vor, die als Durchflußdetektor für die Flüssigchromatographie gebraucht werden könnte.

*Z. Gallot und H. Benoît*

beschrieben den Einsatz eines miniaturisierten Viskosimeters als Detektor in der Gel-Permeations-Chromatographie.

Zwei Vorträge befaßten sich mit der Anwendung von Fluoreszenzdetektoren in der Flüssigchromatographie:

*R. W. Frei, W. Santi und H. Bethke*

beschrieben die Markierung verschiedener Verbindungen mit fluoreszenzaktiven Reagentien wie 4-Chlor-1-Nitrobenzo-2,1,3-Oxadiazol (NBD-CL). Die chemischen und chromatographischen Eigenschaften dieser Derivate wurden diskutiert. Für deren Nachweis wurde ein selber entwickelter Detektor verwendet. Als Vorteile dieser Methode seien hier die hohe Spezifität, die Durchflußunabhängigkeit und die sehr niedere Detektionslimite von etwa 5 ng/ml erwähnt, ferner die erniedrigte Polarität der Verbindungen, was im allgemeinen zu einfacheren Trennungen führt. Die Methode ist mit Erfolg in der Pestizid-Analyse eingesetzt worden<sup>1</sup>.

*M. Roth und A. Hampai*

stellten eine neue Methode für die Aminosäuren-Analyse vor, bei der mit o-Phthalaldehyd und 2-Mercaptoäthanol anschließend an die chromatographische Trennung fluoreszenzaktive Derivate hergestellt werden. Weniger als 0,5 Nanomol können mit einem Fluoreszenzdetektor nachgewiesen werden. Dieselbe Methode eignet sich auch für Aminosucker<sup>2</sup>.

*A. Bylina, D. Sybilska, Z. R. Grabowski und J. Koszewski*

beschrieben ein neues Spektrophotometer mit schnellem Durchlauf als Detektor für die Flüssigchromatographie. Das Prinzip sei hier kurz beschrieben:

Als Lichtquelle dient ein beweglicher Lichtpunkt auf dem Spezialbildschirm aus Quarz einer Kathodenstrahlröhre mit anschließendem festem Monochromator, wobei sich die Wellenlänge des Lichts aus der Lage des Lichtpunkts auf dem Schirm ergibt. Der Spektralbereich des Geräts erstreckt sich von 230 bis 750 nm, wobei bis zu 100 Spektren/sec aufgenommen werden können. Die Wiedergabe der Spektren erfolgt auf einem zweiten Kathodenstrahlzillographen. Gleichzeitig kann bei verschiedenen beliebig wählbaren festen Wellenlängen die Absorption in Funktion der Zeit gemessen und mit einem Mehrkanalschreiber registriert werden. Ferner kann das Verhältnis der Absorptionen bei verschiedenen Wellenlängen registriert werden, was bei schlechter chromatographischer Auflösung von Interesse sein kann, da dieses Verhältnis nur bei einheitlichen Proben bei variabler Konzentration konstant bleibt.

J. Schreiber

beschrieb den Flüssigchromatographen des «armen Mannes», eines – mit Ausnahme der Pumpe und des Schreibers – selbst konstruierten Geräts. Für die Detektion von Verbindungen, die zwischen 520 und 720 nm Licht absorbieren, wurde ein sehr billiges Miniaturphotometer mit einer Leuchtdiode als Lichtquelle entwickelt, dessen Spezifikationen ungefähr denen eines kommerziellen UV-Detektors entsprechen (Totvolumen, Empfindlichkeit und Linearität). Die Leistungsfähigkeit des Geräts wurde am Beispiel der Auftrennung von 9 Stereoisomeren eines Zwischenprodukts bei der Vitamin-B<sub>12</sub>-Synthese vordemonstriert<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> R. M. Cassidy und R. W. Frei, *J. Chromatogr.* 72 (1972) 293.

<sup>2</sup> M. Roth, *Anal. Chem.* 43 (1971) 880.

<sup>3</sup> J. Schreiber, *Chimia* 25 (1971) 405.

## Neue Anwendungen

Unter dem Titel «New Applications» wurden 12 Vorträge gehalten. Die meisten Referenten beschrieben sehr spezielle Trennprobleme. Eines hatten jedoch alle Beispiele gemeinsam, nämlich, daß es heute noch nicht viele Routinemethoden in der Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) gibt, sondern daß jedes Trennproblem relativ mühsam neu gelöst werden muß. Vier Beispiele aus Industrie und Forschung sollen die Möglichkeiten der HPLC aufzeigen.

Der erste Vortrag von

J. L. Waters

behandelte noch relativ allgemein «Neue Anwendungen der HPLC in der organischen Synthese». Zuerst wurden die Anwendungsbereiche der Dünnschichtchromatographie, der «klassischen» Säulenchromatographie und der HPLC gegeneinander abgegrenzt. Während die HPLC bis heute vorwiegend für analytische Zwecke eingesetzt wurde, demonstrierte Waters, daß auch halbpräparative Trennungen bis zu 1 g möglich sind, und zwar mittels «Recycling». Bei dieser Technik wird das Eluat wiederholt durch die Säule gepumpt, bis die Trennung zufriedenstellend ist. Der offensichtlichste Vorteil dieser Technik sind die kurzen Säulen, die man einsetzen kann, was bei den Preisen für gewisse Säulenfüllmaterialien ganz wesentliche Ersparnisse bringen kann. Ferner erzielt man bei gleichem Eingangsdruck höhere Durchflüsse als mit langen Säulen, was kürzere Analysenzeiten ergibt. Ein Nachteil ist, daß optimales «Recycling» nur mit speziellen totvolumenarmen Pumpen möglich ist<sup>4</sup>.

Ch. D. Scott, N. E. Lee, G. Jones Jr. and M. D. McBride

beschrieben den Einsatz hochauflösender Ionenaustauschchromatographie bei der Untersuchung und Auftrennung komplexer biochemischer Gemische. Sie verglichen zuerst

zwei verschiedene mögliche Ionenaustauscherharze, nämlich sehr feinkörnige durchgehend poröse Harze mit sehr hoher Beladungskapazität, mit denen man über hundert Komponenten in biochemischen Gemischen auftrennen und nachweisen kann, die jedoch einen sehr hohen Strömungswiderstand aufweisen, was zu langen Trennzeiten führt (mehr als 24 Stunden). Im Gegensatz dazu ergeben die neuen kugelförmigen, nur oberflächlich porösen Harze viel schnellere Trennungen, dies jedoch auf Kosten der Belastbarkeit. Die Autoren schlagen deshalb eine kombinierte Anwendung der beiden Harze vor, wobei das feine vollporöse Füllmaterial in einer kurzen Vorsäule eingesetzt würde, während in einer zweiten Säule, die mit kugelförmigem Material gefüllt ist, die Trennung schnell vervollständigt würde (etwa 12 Stunden). Die Autoren zeigten Trennungen, bei denen über fünfzig chemische Verbindungen im menschlichen Urin nachgewiesen wurden<sup>5</sup>.

M. Vecchi, J. Vesely und G. Oesterhelt

demonstrierten den Einsatz der HPLC bei Problemen der Vitamin-A-Analyse. Bei der Vitamin-A-Synthese kann theoretisch eine ganze Serie von *cis/trans*-Isomeren entstehen. Da die biologische Aktivität der einzelnen Isomeren sehr verschieden ist, ist die quantitative Bestimmung dieser Isomeren im rohen Vitamin A und in der Mutterlauge von großer Bedeutung.

Die gaschromatographische Trennung der verschiedenen Isomeren gelingt nur zum Teil und erst nach vorangehender Derivatisierung. Gewisse Isomere gehen ineinander über, und andere zersetzen sich bei den hohen Injektionstemperaturen in der Gaschromatographie. Für die Lösung dieser Trennprobleme hat sich die HPLC als sehr leistungsfähig und der Gaschromatographie als überlegen erwiesen. Die verschiedenen Vitamin-A-Isomeren sowie Anhydro-Vitamin A können mittels Flüssig-Flüssig-Chromatographie direkt alle quantitativ bestimmt werden, wobei  $\beta$ ,  $\beta'$ -Dicyano-Diäthyläther als stationäre Phase und *n*-Hexan als Elutionsmittel verwendet wurden. Die Reproduzierbarkeit war bei einer relativen Standardabweichung von 1,5 % zufriedenstellend. Im Gegensatz zur Gaschromatographie können die fertigen Handelsprodukte von Vitamin A und seinen Derivaten, bei denen Erdnußöl als Träger dient, direkt und ohne vorherige Probenvorbereitung mittels Flüssig-Fest-Chromatographie analysiert werden.

K. Aitzetmüller

berichtete über Untersuchungen an erhitzten und oxidierten Ölen und Fetten mittels Gradientenelution in der HPLC. Für die Detektion wurde ein Transportdraht-Detektor eingesetzt, da dieser als einziger gleichzeitig universell ist und bei der Gradientenelution eingesetzt werden kann. Bei diesem Beispiel ging es ausnahmsweise nicht darum, ein Gemisch in möglichst alle Komponenten aufzutrennen, sondern im Gegenteil, alle Degradationsprodukte trotz verschiedener Polarität in einem einzigen Signal zusammenfallen zu lassen. Dieses kombinierte Signal kann quantifiziert werden, und für eine einfache Charakterisierung der erhitzten Öle und Fette verwendet werden<sup>6</sup>.

<sup>4</sup> K. J. Bombaugh und R. F. Levangie, *J. Chromatogr. Sci.* 8 (1970) 560.

<sup>5</sup> Ch. D. Scott und W. Wilson Pitt Jr., *J. Chromatogr. Sci.* 10 (1972) 740.

<sup>6</sup> K. Aitzetmüller, *J. Chromatogr.* 79 (1973) 329.

Schauwecker

Die Referate werden in einer Sonderausgabe des *Journal of Chromatography* veröffentlicht werden. Elsevier Publishing Company, P. O. Box 211, Amsterdam (Niederlande).

## Geräte und Hilfsmittel

Von unserer Einladung, über besonders geeignete Geräte und Hilfsmittel für das Gebiet der Chromatographie zu berichten, haben folgende Firmen Gebrauch gemacht.

### Appareils pour la chromatographie en phase gazeuse et liquide

L'intégrateur de base est le même que celui de la série 4000. Raison pour laquelle avec l'intégrateur 4204 pour acides aminés, il est possible de faire de l'intégration sur chromatographes en phase gazeuse. Un tiroir électronique, spécial et interchangeable, adapté sur l'intégrateur de base 4000 permet de passer de la chromatographie en phase gazeuse à la chromatographie en phase liquide et plus particulièrement les acides aminés.

Il faut, en effet, définir les surfaces engendrées par les signaux délivrés par les deux canaux des analyseurs d'acides aminés. D'autre part, il faut pouvoir traiter des signaux exprimés en densité optique (D. O.) ou en transmission.

L'intégration en temps différé (système LTT 34 204) après enregistrement magnétique permet de dépouiller les données de plusieurs analyseurs avec un seul intégrateur et dans des temps beaucoup plus courts.

#### Intégrateur numérique série 4000

Dans la figure 1 nous trouvons dans la rangée de commutateurs en haut, sur la face avant, le réglage des fonctions communes pour les principaux organes de base:

1) la logique de décision ou bloc logique de commandé: Cet organe centralise les décisions à prendre pendant le fonctionnement de l'intégrateur en tenant compte des informations délivrées par le détecteur de pente et en fonction de deux autres paramètres affichés par l'utilisateur:

- filtre numérique d'impression
- temps de réflexion pour la commande de la correction de la ligne de base

Il permet de traiter, en plus des problèmes classiques, les épaulements et les plateaux. Un dispositif particulier évite l'intégration intempestive déclenchée par une pente positive engendrée par un parasite (faux démarrages). Il détermine le début et la fin des pics, leur validité en fonction de la valeur du filtre numérique et la mise en œuvre du correcteur de la dérivé de ligne de base. Un clavier lumineux en visualise le fonctionnement.

2) le détecteur de pente:

Contrairement à certains détecteurs de pente, les caractéristiques adoptées rendent inutiles deux réglages de sensibilités, indépendants pour la pente positive et pour la pente négative.

Ce détecteur de pente entièrement numérique est doté d'un système permettant la compensation de la dérive continue de la ligne de base pendant l'analyse. Ce dispositif offre l'avantage, même en présence d'une dérive importante de la ligne de base, d'adapter la sensibilité de l'intégrateur à la configuration des pics.

Il suffit à l'utilisateur d'afficher la sensibilité nécessaire à la détection du pic ainsi que le taux de compensation de la dérive de la ligne de base, le bloc logique en déduit les conditions de fonctionnement du détecteur de pente.

3) à droite sur la face avant:

- le réglage du zéro
- l'atténuateur pour l'enregistreur éventuellement branché en parallèle
- le choix de la ligne d'entrée sur l'intégrateur
- le choix de la sortie «lin» ou «log» sur l'enregistreur

Résumons les caractéristiques principales rencontrées dans l'intégrateur de base série 4000:

Entrées:

- Gamme d'entrée:  $\pm 1000$  mV
- Impédance d'entrée:  $> 10$  M $\Omega$
- Mode d'entrée: différentiel et flottant
- Dynamique:  $10^6$

Sorties:

- Imprimante incorporée: 12 chiffres (4 pour le temps et 8 pour la surface)
- Sur enregistreur avec marqueur d'évènements
- Branchements périphériques notamment sur perforateurs de cartes ou de bandes, calculatrices ou calculateurs

Détecteur de pente

- 5 sensibilités, max. 0,1  $\mu$  V/sec
- Filtrage à 4 positions
- Compensation de la pente de la dérive: 7 positions et polarité
- Indicateur par voyants

Correcteur de dérivé de la ligne de base

- Commande après temps de réflexion réglable: 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128 sec et  $\infty$
- Gamme de correction: 5 mV

Numérisation de la surface

- Linéarité meilleure au 1 %
- Taux de résolution: 1 impulsion par  $\mu$  V sec
- Surface maximale: 99,999,999 unités
- Mémoires de surface: transfert  $< 1$   $\mu$ s

Mesure du temps

- Unités de mesure: 0,1 sec, 1 sec, 0,1 mn
- Capacité du chronomètre: 9,999 unités
- Mémoire de temps: transfert  $< 1$   $\mu$ s

#### Intégrateur 4204 (fig. 1)

Celui-ci est constitué d'un seul système d'intégration fonctionnant alternativement sur deux canaux. Alors que l'intégrateur travaille sur le canal 570 nm, une fourchette (ou créneau) de temps, définie par l'opérateur, assure automatiquement une commutation sur le canal 440 nm pendant une durée déterminée à l'avance, permettant l'intégration des pics de proline et d'hydroxyproline. Ensuite l'intégration revient sur le canal 570 nm. Pendant ces deux commutations, les phénomènes transitoires sont automatiquement maîtrisés et la dérive de ligne de base est corrigée si nécessaire.

Sur la face avant du tiroir enfichable dans l'intégrateur de base 4000, on retrouve tous les réglages spécifiques pour ce genre de travail:

1) le chronomètre pour l'affichage de l'instant de passage du canal 1 (570 nm) au canal 2 (440 nm)



Fig. 1: Intégrateur 4204 pour analyses d'acides aminés

- 2) le chronomètre pour l'affichage de l'instant de retour du canal 2 au canal 1
- 3) arrêt du lecteur magnétique par préaffichage du nombre d'analyses successives à intégrer
- 4) commutateur pour le choix de fonctionnement

#### Analyseur:

- sortie linéaire en D. O. ou chromatographie (temps réel) phase gazeuse
- sortie non linéaire en transmission

#### Lecteur:

- sortie linéaire en D. O (temps différé)
- sortie non linéaire en transmission

- 5) visualisation du canal en intégration
- 6) voyant lumineux permettant le réglage fin du 100 % de transmission
- 7) potentiomètres de réglage de la linéarisation (uniquement en transmission)

#### Résumé des caractéristiques complémentaires:

##### Entrées:

- gamme d'entrée: AAA = 0 à  $\pm 100$  mV
- nombre d'entrées: 3 (570 nm et 440 nm + lecteur magnétique)
- dynamique: AAA = 0 à 3 D. O.

##### Détecteurs de pics:

- AAA max.  $2 \cdot 10^{-4}$  D.O./mm

#### Système d'enregistrement LTT 34 204

Les analyses d'acides aminés peuvent durer plus de 12 heures et même près de 24 heures. On est, quelquefois, amené à intégrer en même temps 2 ou 3 signaux en provenance d'un même analyseur. De plus, souvent, les analyseurs fonctionnent 24 heures sur 24.

Pour éviter d'immobiliser plusieurs intégrateurs, ce qui est onéreux, LTT a étudié un système d'enregistrement sur bandes magnétiques composé de plusieurs enregistreurs, d'un lecteur unique à vitesse de 4 à 16 fois plus rapide qu'à l'enregistrement, et d'un intégrateur central, ce qui permet de traiter en 1 h. 30 mn une analyse de 24 heures.

On peut ainsi intégrer rapidement plusieurs analyses simultanées avec un matériel relativement peu coûteux, offrant une grande souplesse et des possibilités d'extension.

Pour augmenter encore l'autonomie, un dispositif monté sur chaque enregistreur met en service, automatiquement, l'enregistreur suivant.

Le système 34 204 conserve en mémoire les analyses enregistrées, permettant ainsi dans les cas difficiles de traiter plusieurs fois la même analyse en adaptant au mieux les paramètres d'intégration. Il se compose de un ou plusieurs enregistreurs 22 000.

Chacun d'eux est équipé de 2 voies d'entrées et autorise l'enregistrement simultané des signaux des canaux 570 m $\mu$  et 440 m $\mu$  d'un même analyseur, ou simultanément de 2 canaux venant de 2 analyseurs distincts.

Il peut recevoir des signaux exprimés en «transmission» ou en «densité optique».

L'enregistrement se fait sur 4 pistes (1 par entrée et 2 de service).

Le lecteur 32 000 comprend des circuits électroniques qui permettent le branchement direct à un intégrateur 4204.

Ce système offre également l'avantage d'éviter le multiplexage quand on désire définir directement des concentrations avec une calculatrice, par ex. Olivetti P 602, celle-ci étant connectée à la sortie de l'intégrateur unique, centre du système.

Ces appareils, très compacts, font appel aux techniques électroniques les plus avancées, notamment la technologie des circuits intégrés MSI et linéaires. Ils ont été développés et sont construits par le Département Automatismes des Laboratoires LTT (Lignes Télégraphiques et Téléphoniques) à Conflans-Sainte-Honorine (France).



Fig. 2: Elugraphe 2 «SV»

### Elugraphe 2 «SV»\* (fig. 2)

Un spectrophotomètre permettant l'enregistrement simultané sur 2 longueurs d'ondes différentes. La cuvette en quartz à circulation continue est placée entre le monochromateur à réseau (dispersion 7 nm/mm) et le détecteur (photomultiplicateur). La source est une lampe Deutérium.

L'enregistrement simultané sur 2 longueurs d'ondes différentes entre 200 et 700 nm est choisi par l'opérateur en fonction des substances à mettre en évidence:

- soit par chromatographie sur colonne (peptides)
- soit par gradient de centrifugation (sérum)
- soit par électrophorèse en phase liquide et en gradient de densité
- soit par électrophorèse en gradient de densité et en gradient de pH, etc...

Chacune des 2 voies est indépendamment commutable pour obtenir les résultats linéaires soit en densité optique, soit en absorption.

Parmi les nombreux travaux publiés, signalons celui de René Mermet-Bouvier, Analyses of the Photochemical Isomers of Ergosterol by Column Chromatography (*Anal. Chem.*, mars 1973).

\* «SV» signifie qu'il s'agit d'une fabrication de la Maison SEIVE à Rambouillet.

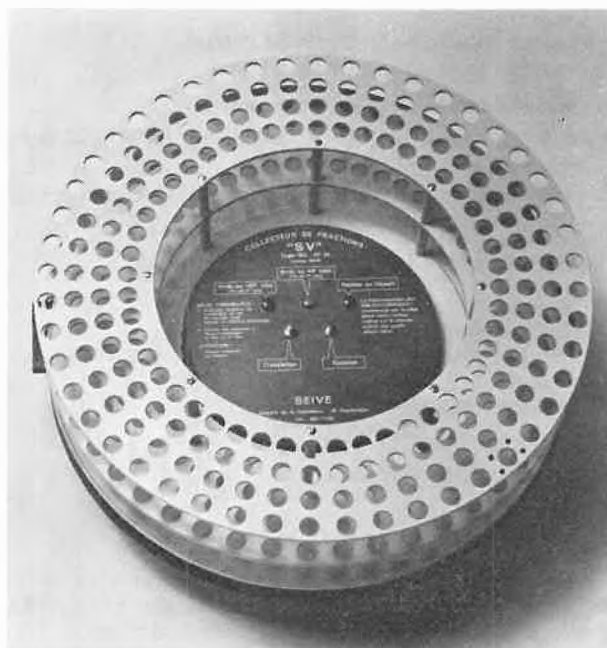


Fig. 3: Mouvement de rotation et translation

### D. O. Graphe «SV»

Un petit absorptiomètre enregistreur pour une seule longueur d'ondes spécialement réalisé pour la détection des substances par Chromatographie en phase liquide. La tête de détection comprenant la source U.V., un double filtre interférentiel, la cuve, un photomultiplicateur, est montée directement en sortie de colonne. Le coffret d'alimentation avec l'enregistreur, le stabilisateur de la tension secteur, la régulation de la lampe mercure et l'électronique proprement dite est à distance.

Dans ces appareils de mesures sont incorporés des topeurs pour matérialiser le changement de tube du:

#### Collecteur de fractions «SV»

Suivant le genre de travail à réaliser il existe plusieurs types. Tout d'abord le nombre de fractions et la quantité de chacune d'elles détermine la grandeur du plateau:

- Ø 33 cm pour micro-collecteur (92 ou 60 tubes)
- Ø 46 cm pour 60 tubes 16 × 18
- Ø 57 cm pour 192 tubes (mouvement de rotation et translation, fig. 3)
- pour 18 Erlens de 100 ml

Les différentes alimentations de mécanismes de commande permettent de faire des fractions:

- de «volumes constants» à l'aide de siphons doseurs; un détecteur de niveau à thermistance permet de travailler avec toute solution (acides, solvants...)
- à «temps constants» à l'aide d'une minuterie qui fait avancer le collecteur d'un tube après écoulement du temps affiché
- d'un certain «nombre de gouttes» à l'aide d'une cellule photoélectrique et d'un guide goutte

Communiqué par Ch. Burkhardt, Ing., Löwenplatz, 8953 Dietikon

## Anforderungen an die Instrumentation für Flüssigkeitschromatographie



Abb. 1. Varian-Flüssigkeitschromatographie-Spektrometer-System

Am ersten internationalen Symposium für Säulen-Flüssigkeitschromatographie in Interlaken wurde in zahlreichen Präsentationen auf die Vorzüge von Säulenfüllmaterialien mit kleinem Partikeldurchmesser hingewiesen. In Abhängigkeit dieser theoretischen und praktischen Erkenntnisse sind Anforderungen an die Instrumentation für Flüssigkeitschromatographie diskutiert worden, die im besonderen Injektions-, Detektions- und Pumpensysteme betreffen.

Auf dem instrumentalen Sektor der Flüssigkeitschromatographie hat Varian Associates anlässlich der Pittsburgh Conference in Cleveland eine Kombination von Varian-

Aerograph-Flüssigkeitschromatographen und Varian-Techtron-UV-VIS-Spektrophotometer vorgestellt, die hinsichtlich Vielseitigkeit, Genauigkeit und einem interessanten Preis/Leistungs-Verhältnis großes Interesse gefunden hat.

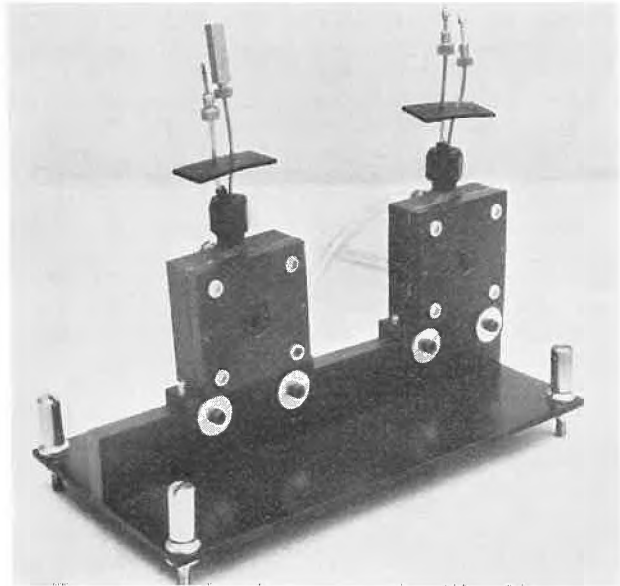


Abb. 2. Durchflußmeßzellen des Varian-Techtron-UV-VIS Spektrophotometer-Modells 635

Die Varian-Aerograph-Flüssigkeitschromatographie-Systeme 4100/4200 gewährleisten den Einsatz für alle Formen der Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie, wie Flüssig/Fest, Flüssig/Flüssig, Ionen-Austausch und Gel-Filtration/Permeation-Chromatographie. Die Geräte sind ausgerüstet mit Hochdruckpumpen, die bis zu 350 atü die mobile Phase absolut konstant und pulslos durch die chromatographische Trennkolonne transportieren. Das System 4100 mit einer Hochdruckpumpe ist für isokratische Trennprobleme ausgelegt, während im System 4200 zwei Pumpen über eine Programmierereinheit für lineare und exponentielle Lösungsmittel- und Durchflußprogrammierung gekoppelt sind.

Das Varian-Techtron-UV-VIS-Spektrophotometer-Modell 635 ist mit Durchflußmeßzellen ausgerüstet, die speziell für Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie entwickelt wurden. Ausgezeichnet durch hohe Lichtstärke, kontinuierliche Dunkelstromkorrektur, von Monochromator und Lichtquelle abgetrennter und thermostatisierbarer Probenraum und total symmetrischer Strahlenführung in Referenz- und Substanzkanal erfüllt dieses System die hohen Anforderungen, die an einen LC-Detektor gestellt werden.

Die Durchflußzelle (Volumen 8 µl) hat eine Präzisionsbohrung von 1 mm Durchmesser und 10 cm Länge. Alle durch Lösungsmittel benutzten Teile sind aus V4A-Stahl, Quarzglas oder Teflon.

Die Kombination zwischen LC und einem UV-VIS-Spektrophotometer-Detektionssystem zeigt vorzügliche Leistungsdaten hinsichtlich Lang-Zeit-Stabilität, Linearität, Peak-Verbreiterung und Durchflußempfindlichkeit.

Beide – isokratische und gradientenprogrammierte – Trennbeispiele zeigen in überzeugender Weise, daß die freie Wahl der Wellenlänge (Bereich 210 bis 780 nm) und die Möglichkeit, *in situ* ein UV-VIS-Spektrum aufzuzeichnen, dem analytisch interessierten Wissenschaftler vielseitige Lösungsmöglichkeiten für qualitative und quantitative Anwendungen eröffnen.

Varian AG, Steinhauserstraße, 6300 Zug

## Neue Säulenfüllungen für die Flüssigkeitschromatographie unter Druck

Merckosorb® (in den USA: LiChrosorb®) und Perisorb® sind hochwertige Füllmaterialien zur Herstellung leistungsfähiger Flüssigkeitschromatographie-Säulen, die die Anwendung höherer Drucke erlauben.

Merckosorb® steht für den durch und durch porösen Typ des Säulenfüllmaterials, während Perisorb® sphärische Teilchen bezeichnet, deren Kern inert ist, umhüllt von einer etwa 1 µm starken, porösen Festschicht bestimmter Charakteristik.

Die an dieser Stelle früher beschriebenen Sorten Merckosorb® SI 60 und Perisorb® A sind inzwischen ergänzt worden durch die Reihen Merckosorb® SI 100, Merckosorb® Alox T, Merckosorb® SI 60 silanisiert, jeweils in den Korngrößen 5 µm, 10 µm und 30 µm (= mittlere Korngröße,  $d_{50\%}$ ), sowie durch Perisorb® RP und Perisorb® KAT in der Korngröße 30 bis 40 µm.

Merckosorb® SI 100 zeichnet sich durch ein besonders hohes Porenvolumen (1,0 ml/g) aus. Die spezifische Oberfläche liegt bei 400 m<sup>2</sup>/g (nach BET). Daraus errechnet sich ein mittlerer Porendurchmesser von 100 Å. Das Porenvolumen ist von wesentlicher Bedeutung für die Belegbarkeit mit stationärer Phase, die theoretisch bis zu 100% (v/g) betragen kann. Darüber hinaus sind Parameter wie die unterschiedliche Feinstruktur des Porensystems und charakteristische Wasseradsorptionsisothermen für die spezifische Lösung von Trennproblemen mit Merckosorb® SI 100, alternativ zu Merckosorb® SI 60, nutzbar zu machen.

Merckosorb® SI 100 läßt sich also sowohl für die Verteilungschromatographie wie für adsorptionschromatographische Problemstellungen einsetzen.

Merckosorb® Alox T basiert auf einem hochgeglühten Aluminiumoxid mit relativ geringer Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeitsschwankungen. Es ist besonders geeignet für Trennungen, die ein basisches Sorptionsmittel erfordern, zeigt aber auch in seinen Adsorptions- und Verteilungseigenschaften in neutralen Systemen eine gegenüber Merckosorb® SI 60 und SI 100 unterschiedliche Spezifität.

Mit Merckosorb® SI 60 silanisiert wird das Gebiet der rein porösen Typen verlassen und ein Füllmaterial vorgestellt, das chemisch verändert ist. Als Basis dient dabei das mittelporige Silicagel, wie es dem Merckosorb® SI 60 zugrunde liegt. Durch Umsetzung der Silanolgruppen mit Alkylsilanen wurde eine weitgehende Hydrophobierung der aktiven Oberflächen erreicht. Dieses silanisiertere Merckosorb® zeichnet sich zum einen durch eine modifizierte Adsorptionscharakteristik aus, die einen Einsatz im Gebiet zwischen Adsorptions- und Verteilungschromatographie nahelegt, zum anderen ist es für die Umkehrphasenchromatographie (*reversed phase*) mit lipophiler stationärer Phase besonders geeignet.

Perisorb® RP ist ein ebenfalls chemisch modifizierter Träger mit einer hydrolysestabilen, hydrophoben Schicht. Perisorb® RP gestattet wie Perisorb® A die Durchführung sehr schneller Analysen. Neben der Anwendung in umgekehrter Phase ist es auch für adsorptionschromatographische Trennungen geeignet.

Perisorb® KAT schließlich stellt den ersten Ionenaustauscher in dieser Reihe dar. Die «Hülle» besteht aus einem stark sauren Kationenaustauscher auf der anorganischen Basis des Perisorb® A. Der inkompressible Kern des Perisorb® gewährleistet eine mechanische Widerstandsfähigkeit, die den Anwender in die Lage versetzt, Ionenaustauschchromatographie auch unter hohen Drücken durchzuführen.

Im alkalischen Bereich ist Perisorb® KAT bis pH 9 beständig. Die Kapazität beträgt 0,05 mval/g.

Ein Anionenaustauscher nach dem gleichen Prinzip wird folgen.

E. Merck, Darmstadt

## Neuer Hochleistungs-Routine-Chromatograph

Ein neuer Einsäulen-Hochleistungs-Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor (FID) wurde von Hewlett-Packard speziell für die Anwendung im modernen leistungsfähigen Routine-Laboratorium entwickelt. Er verfügt über:

### 1. Volltransistorisierte Temperaturregler

Standardmäßig verfügt der Gaschromatograph über zwei unabhängige Temperatur-Regelungen für den Säulenofen und den FID. Eine weitere Regeleinheit für den Einspritzblock bzw. andere Zubehörteile ist als Option lieferbar. Alle Temperaturregelungen sind Proportionalregelungen mit Feedback-Kontrolle.

### 2. Digitale isotherme Temperaturregelung oder lineare Programmierbarkeit

Beide Einheiten erlauben die digitale Temperatureinstellung in 1 °C-Stufen von 75 bis 399 °C. Die Programmierbarkeit hat fünf lineare Programmarten zwischen 2 und 12 °C/min. Der Programmstart und die Abkühlung des Ofens erfolgt manuell.

### 3. Kolonnenofen mit großer Temperaturstabilität

Der Kolonnenofen verfügt über eine geringe thermische Masse, so daß maximal 900 Watt Heizleistung benötigt werden. Trotz kompakter Bauweise kann eine 30 ft lange 1/4-Zoll-Säule eingebaut werden. Die Kolonne ist direkt am Einspritzblock und am Detektor angeschlossen, so daß keine Totvolumina durch Verbindungsstücke entstehen. Der Säulenschutzschalter, einstellbar zwischen 100 und 400 °C, ist standardmäßig.

### 4. Flammenionisationsdetektor und volltransistorisiertes Elektrometer mit störungsfreier Bereichsumschaltung

Das Elektrometer des 5721 A kann, im Gegensatz zu konventionellen FID-Verstärkern, während der Analyse ohne Überspringen oder Änderung der Anzeigeempfindlichkeit umgeschaltet werden. Damit kann der gesamte lineardynamische Bereich des Detektors von 10<sup>7</sup> genutzt werden. Der FID verfügt über eine geerdete Düse und ist so aufgebaut, daß die gesamte Brenngasmenge zwangsweise durch die Kollektorelektrode geführt wird. Das ergibt bei großer Empfindlichkeit ein günstiges Rauschverhalten. Die Detektortemperatur ist stufenlos zwischen 100 und 400 °C regelbar. Das Elektrometer ist volltransistorisiert und arbeitet ohne hochohmige Widerstände in der Gegenkopplung. Dadurch wird das Umschalten der Verstärkerbereiche ohne Überspringen möglich. Das Elektrometer ist darüber hinaus temperaturstabilisiert, so daß keine Balancejustierung notwendig ist.

### 5. Flexible Probenaufgabesysteme

Standardmäßig wird der 5721 A mit einem «on-column»-Einspritzblock für 1/8-Zoll-Säulen bzw. 1/4-Zoll-Stahl- oder -Glassäulen lieferbar. Ein beheizter Einlaßsplitter mit linearen Splittverhältnissen, variabel von 10:1 bis 1000:1, für den Anschluß von Kapillarsäulen steht zur Verfügung.

### 6. Eingebauter Schreiber

Der 5721 A ist mit einem vollkommen in das Gerät integrierten Linearmotor-Schreiber lieferbar. Das ergibt bei gün-

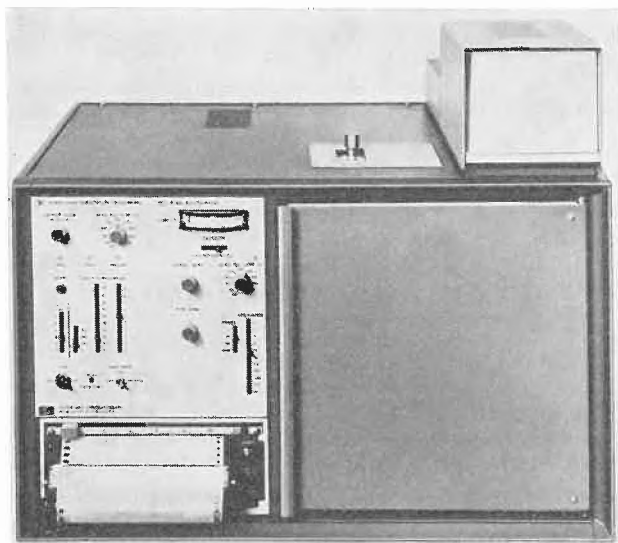
stigem Preis etwa 1900.– große Kompaktheit und Zuverlässigkeit. Der Schreiber verfügt über zwei Papiergeschwindigkeiten und ein neues, austauschbares Schreibsystem.

#### 7. Zubehör

Das gesamte Zubehörprogramm ist mit dem der 5700-Serie identisch. Das ergibt große Flexibilität und vermeidet unnötige Kosten. So sind von der 5700-Serie Gasprobenventile in beheizter und unbeheizter Ausführung lieferbar, die eine einfache und präzise reproduzierbare Probenabgabe von Gasen gestatten. Ein beheizbares Rückspülventil erlaubt bei Betriebstemperaturen bis 200 °C und maximal 3,5 at die Umkehrung des Trägerstromes in der Säule, wobei die hochsiedenden Komponenten von der Säule zurückgespült werden können.

#### 8. Automatische Probenabgabe

Der automatische Probengeber, Modell 7671 A, kann direkt auf dem 5721 A-Gaschromatograph montiert werden und ermöglicht vollautomatische isotherme Analysen, wobei der Probengeber dosiert und injiziert, den Integrator startet und stoppt. Der Vorgang wiederholt sich für insgesamt 36 Proben.



5721 A «Low-cost» Gaschromatograph von Hewlett-Packard  
Hewlett-Packard (Schweiz) AG, Postfach, 8952 Schlieren Zürich

## Neuer, zukunftsgerichteter Chromatograph

Um die Vielseitigkeit der Gaschromatographie voll auszunutzen, aber auch um zukünftigen Bedürfnissen gewachsen zu sein, hat Pye Unicam ein vollständig neues Instrument konzipiert.

Es trägt die Bezeichnung «GCV Chromatograph» und ist ein Hochleistungsinstrument im Baukastensystem, das auf einer Ofeneinheit basiert, die nach sehr strengen Spezifikationen nach den neuesten Erkenntnissen auf dem Sektor Instrumentenbau entwickelt wurde.

Grundlage für die Entwicklung des GCV-Chromatographen war eine umfassende Untersuchung über die Bedürfnisse der Chromatographie heute und in der Zukunft. Darauf basierend entstand ein Instrument im Baukastensystem, das einfach zu bedienen ist. Dank Modultechnik bleibt das Gerät auch zukünftigen Entwicklungen gegenüber anpassungsfähig. Einschübe und Zubehöre können

nach Bedarf angefügt oder ausgewechselt werden. Ein Laboratorium kann dadurch seine analytischen Möglichkeiten laufend ausbauen.

Die Gaschromatographie wird heute in praktisch allen analytisch-chemischen Laboratorien angewendet. Der GCV-Chromatograph wurde so konstruiert, daß er einen umfassenden Anwendungsbereich abzudecken vermag. Von besonderer Bedeutung ist dafür das Leistungsvermögen der Detektoren, die – alle auswechselbar – in einem Ofen mit mehreren Detektoren eingebaut sind. Verschiedene Detektor kombinationen ermöglichen es, gleichzeitig allgemeine analytische Daten und spezifische Bestimmungen zu erhalten. Zum Beispiel können bei der Luftanalyse auf anorganische und organische Verbindungen die Flammenionisationsdetektoren und jene für die Wärmeleitfähigkeit in Serie geschaltet werden. Ähnlich bei Pollutionstudien, wo die Möglichkeit besteht, Proben mit organischen Phosphor-, Schwefel- und Halogenverbindungen zu analysieren. Der Doppel-Flammenphotometerdetektor, gekoppelt mit einem Elektroneneinfangdetektor, kann eine solche Analyse mit einer einzigen Trennung bewerkstelligen.

Die Gesamtkonstruktion ergibt eine Flexibilität in der Anwendung, die es dem Analytiker erlaubt, den GCV-Chromatographen leicht an die verschiedenen Verwendungsarten anzupassen. Diese wünschbare Charakteristik wird durch die umfassenden technischen Eigenschaften der Ofenkonstruktion gewährleistet.

Die Ofeneinheit umfaßt sowohl Kolonnen- als auch Detektoröfen, Einspritzpunktheizung, Temperaturregulierung, Gassteuerung für Trägergas und -probe, und es besteht die Möglichkeit, einsteckbare Verstärker- und Zubehöreinschübe zu verwenden.

Der Präzisionsanalysenofen, mit einer niedrigen thermischen Masse, die spezielle Innenkonfiguration und eine schnelle Luftumwälzung lassen kombiniert eine hohe Leistung erzielen. Die Temperaturgradienten wurden auf ein Minimum reduziert, schnelle Aufheizung und Abkühlung aber beibehalten. Der Temperaturbereich geht von 30 ° über Zimmertemperatur bis 450 °C.

Im Detektorofen können bis drei verschiedene Detektorsysteme untergebracht und gleichzeitig in Betrieb genommen werden. Es sind vier verschiedene Detektoren erhältlich: Flammenionisation für allgemeine organische Analysen; Katharometer für allgemeine Analysen; Elektroneneinfangdetektoren für die selektive Bestimmung von elektrophilen Verbindungen, sowie Flammenphotometrie-Detektoren für die selektive Bestimmung von schwefel- und phosphorhaltigen Verbindungen. Die Einsteckbarkeit ergibt eine absolute Flexibilität in der Wahl der zu verwendenden Kombination. Eine einzigartige Schnittstellenschaltung zwischen den Detektor- und Kolonnenöfen garantiert einen positiven Temperaturgradienten zwischen Säule und Detektor und eliminiert so jegliche kalten Punkte. Dieser Ofen wird unabhängig gesteuert bis 450 °C, und eine Änderung in der Säulentemperatur, wie sie bei der Temperaturprogrammierung vorkommt, hat keinen Einfluß auf die Detektortemperatur. Die hohe thermische Masse des Detektorofens, zusammen mit dem Koppelsystem des Ofens, ergibt die für hochempfindliche Arbeiten nötige Temperaturstabilität.

Beim normalen Einspritzsystem besteht die Möglichkeit der direkten Einspritzung in die Säule; die Verbindung zur Säule besteht aus einer einfachen weichen Dichtung, die nur von Hand abgedichtet zu werden braucht.

Die Temperatur an der Einspritzstelle ist unabhängig und proportional zwischen 50 und 450 °C gesteuert. Die Einspritzstelle kann Glas und Metallsäulen von 2-, 4- und 6-mm-Einlaßsplitter für Kapillarkolonnen sowie einen direkten Anschluß an ein Probenahme-Gasventil und an den Curie-Punkt-Pyrolisator aufnehmen.

Für den GCV-Chromatographen werden die standardmäßigen Pye-Unicam-Kolonnen verwendet, die Glas- und Edelstahltypen umfassen, mit Innendurchmessern von 2 mm und 4 mm, zusammen mit einer Reihe von 6-mm-Glaskolonnen, wie sie normalerweise bei Vorbereitungsarbeiten verwendet werden. So kann eine vollständige Auswechselbarkeit zwischen allen Pye-Unicam-Chromatographen beibehalten werden. Von besonderem Interesse ist die Verwendung von Glas-Metall-Dichtungen in der Kolonnenkonstruktion, die einen Betrieb bis 400 °C erlauben.

Kolonnenofen, Detektorofen und die Einspritzung sind alle unabhängig voneinander durch den Temperatursteuereinschub gesteuert. Die digitale Wahl der Kolonnen- und Detektorofentemperatur ergibt eine vollständige Reproduzierbarkeit im ganzen Betriebsbereich, und zwar in Schritten von 1 °C.

Die Ofeneinheit ist mit genügend Gassteuerungen ausgerüstet, um einen Doppel-Kolonnenbetrieb und Doppelionisationsbetrieb zu erlauben. Die Verbindungen zu den Gaseingängen und den Entnahmevorrichtungen der Detektoren sind alle gut zugänglich und zur schnellen Identifikation mit einem Code bezeichnet. Vier unabhängige Druckregler und Durchflußmesser sind mit zwei Detektoren zur Kontrolle des Gasflusses verbunden. Alle Gasleitungen sind mit Reinigungsvorrichtungen versehen, um alle Spuren von Verunreinigungen aus dem Trägergas zu entfernen.

Innerhalb der Ofeneinheit ist auch Platz vorgesehen für das Temperaturkontrollgerät plus vier andere elektronische Einheiten. Alle diese Einheiten lassen sich auf dafür vorgesehenen Schienen einschieben und erhalten ihren Stromanschluß über einen auf der Rückseite angebrachten Steck-

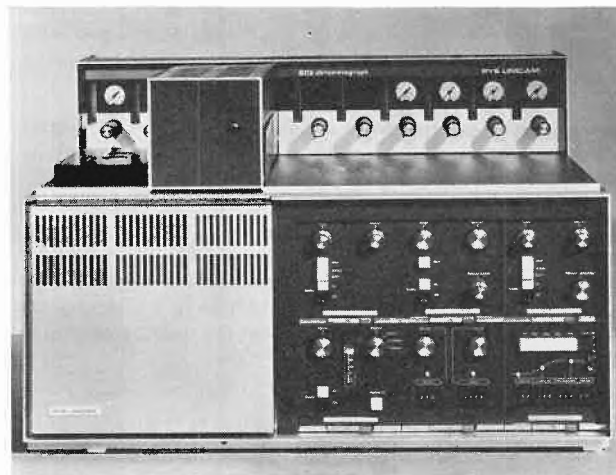


Abb. 1. GCV-Grundofensystem mit Programmer und 3 Verstärkern

ker. Andere notwendige elektrische Anschlüsse, wie z. B. Detektorsignal, können leicht oben an jedem Einschub gemacht werden. Sicherheitsarretierungen halten diese Einheiten in Position, sowohl während dem normalen Gebrauch als auch bei Unterhaltsarbeiten.

Mit dem eingebauten Temperaturkontrollgerät sind vier freie Plätze zur Aufnahme der Verstärker für die verschiedenen Detektoren, das Temperaturprogrammiergerät plus verschiedenes Zubehör vorhanden.

Philips AG, Edenstraße 20, Postfach, 8027 Zürich

## Neue Apparate und Geräte aus Großbritannien

### Ein neues Forschungsgerät

Die Kombination eines Elektronenmikroskops mit einem Röntgen-Mikroanalysator gestattet eine außerordentlich detaillierte optische, chemische und kristallographische Untersuchung von Metallfilmen, Sektionen biologischer Gewebe, Staubteilchen und Dünnschichten allgemein.

Ein neues Forschungsgerät, das zugleich als leistungsstarkes Elektronenmikroskop und als hochwertiger Röntgen-Mikroanalysator funktioniert, wurde in Großbritannien von *AEI Scientific Apparatus Ltd.*, Harlow (Essex), einer Tochtergesellschaft der GEC-Elliott Automation, und *Tube Investments Research Laboratories* entwickelt.

Das Gerät, das den Namen EMMA-4 (*Electron Microscope/Micro-Analyser*) trägt, wird bereits laufend hergestellt und von *AEI Scientific Apparatus Ltd.* in der ganzen Welt vertrieben.

#### 160 000 fache Vergrößerung

EMMA-4 eignet sich zum Studium von Dünnschichtpräparaten, z. B. aus Proben erhaltenen Metall- und Kohlefilmen, oder dünner Sektionen biologischer Gewebe. Das Objekt läßt sich bei einer Auflösung von etwa 10 Å elektronenoptisch bis aufs 160 000 fache vergrößern und kann hier zum erstenmal gleichzeitig mit einem auf etwa 2000 Å Durchmesser gebündelten Elektronenstrahl abgetastet werden, der mindestens zehnmals kleiner ist als bei einem gewöhnlichen Elektronenmikroskop. Auf diese Weise kann man eine sehr kleine, ausgewählte Fläche röntgenspektrometrisch analysieren, um die vorhandenen chemischen Elemente zu identifizieren, und außerdem ein Elektronenbeugungsbild eben dieser Fläche erhalten, aus dem sich Eigenheiten der Kristallstruktur und -orientierung ergeben.

Der Benutzer dieses Elektronenmikroskops kann also

zum erstenmal eine Beziehung zwischen der Mikromorphologie und der kristallinen Struktur des Präparates einerseits und der Information über dessen elementare Zusammensetzung andererseits herstellen. Außerdem wird diese Information mit Bezug auf eine wesentlich kleinere Fläche erhalten, als dies früher bei Verwendung getrennter Geräte möglich war. Ferner ermöglicht die Vereinfachung der Bedienungsvorgänge und die Gruppierung sämtlicher Bedienungselemente auf demselben Feld das rasche Umschalten des Gerätes von einer Betriebsart auf die andere und die rasche Wahl einer bestimmten Fläche zur Feinuntersuchung.

#### Anwendungsmöglichkeiten

Die wichtigsten Anwendungsgebiete für dieses neue Gerät sind wahrscheinlich die Metallurgie, bei der Prototypen bereits wertvolle neue Einsicht in die Zusammensetzung von Ausfällungen und Einschlüssen im Stahl vermittelt haben, und die Biologie, bei der das Gerät in der Untersuchung von Knochen- und Gewebesektionen wichtige Erkenntnisse zu liefern verspricht. Ganz allgemein läßt sich das neue Mikroskop jedoch zur Analyse von Dünnschichtpräparaten nahezu jeder Art und auf dünnen Trägern aufgebraachter Partikel heranziehen.

#### Elektronenmikroskop

Die Konstruktion des Mikroskops EMMA-4 fußt auf dem neuen Elektronenmikroskop EM 802 der AEI, dem man ein

Mikroanalyse-System hinzugefügt hat, ohne dadurch die Leistung des Mikroskops im geringsten zu beeinträchtigen.

Das Mikroskop arbeitet mit Beschleunigungsspannungen bis zu 100 kV und kann bei bis zu 160 000 facher Vergrößerung nur 10 Å voneinander entferntes Bilddetail unterscheiden. Zum Zweck der Voruntersuchung kann aber auch mit nur 150 facher Vergrößerung gearbeitet werden. Die Abbildung erscheint auf einem Schirm und kann photographisch festgehalten werden.

Mit Hilfe einer speziellen magnetischen «Mini-Linse» läßt sich der auf das Objekt gerichtete Elektronenstrahl zu einer Sonde von lediglich 2000 Å Durchmesser bündeln und mit Hilfe der gewöhnlichen Strahlaustrittsmittel über die Oberfläche des Präparates leiten. Die Röntgen-Mikroanalyse kann dann am gewählten Punkt stattfinden, wobei ohne Verschiebung der Sonde oder Störung des Präparates ein Beugungsbild erzeugt wird. Diese «Mini-Linse» hat eine äußerst genau geführte Wicklung auf einem kupfernen Träger, die wassergekühlt ist und ohne den üblichen schweren, sperrigen Eisenkern auskommt.

#### Zwei Spektrometer

Auf der Mikroskopsäule sind zwei Röntgen-Spektrometer montiert, eines auf jeder Seite. Jedes dieser Spektrometer ist mit einer Abstimmkala versehen, ähnlich wie bei einem Radioempfänger. Diese Skalen sind in vier Banden geeicht, die sich über verschiedene Quarze wählen lassen, wobei jedes Band direkt in Röntgen-Wellenlängen geeicht ist und jede «Station» den Namen eines Elementes trägt. Die Abstimmung erfolgt entweder mittels manueller Feineinstellung, wo es sich um genaueste Wellenlängenbestimmung handelt, oder durch Druckknopfwahl sechs voreingestellter Wellenlängen. Mit Hilfe eines Motors kann auch das ganze Spektrum langsam und kontinuierlich bestrichen werden. Das Gerät ist imstande, Analysen für sämtliche Elemente von der Atomzahl 11 (Natrium) bis zur Atomzahl 92 (Uran) vorzunehmen. Die Ausrüstung des Mikroskops mit zwei Spektrometern gestattet die gleichzeitige Analyse zweier Elemente und daher die genaue Bestimmung des Verhältnisses vorhandener Mengen.

Auf dem Objektisch lassen sich sechs Proben bis zu 3 mm Durchmesser unterbringen, von denen einige Vergleichsproben für Eichzwecke sein können. Diese sechs Proben lassen sich ohne Beeinträchtigung des Vakuums auswechseln. Bei Neubeschickung wird der Objektisch durch eine Luftschleuse hindurch aus der Säule gezogen, um den Vakuumverlust auf ein Minimum zu reduzieren.

AEI Scientific Apparatus Ltd.  
P.O. Box 1, Harlow (Essex, England)

#### Infrarot-Spektralphotometer mit neuartiger selbstleuchtender Quelle

Ein Infrarot-Spektralphotometer mit einer neuartigen selbstleuchtenden Quelle ermöglicht genaue quantitative Messungen. Das Instrument ist so beschaffen, daß es sich für Routine- wie Forschungsarbeiten in der chemischen und pharmazeutischen, der Kunststoff- und Lebensmittelindustrie eignet, aber auch für Lehrzwecke an Hoch- und Fachschulen.

Erfaßt werden die fundamentalen und fernen Bereiche im Infrarotspektrum von 4000  $\text{cm}^{-1}$  bis 200  $\text{cm}^{-1}$ . Das doppelstrahlige optische Nullsystem ist um die selbstleuchtende Quelle gebaut – einem Monochromator mit einer Lichtstärke von  $f/4,5$  der Beuge-Gitter/Filter und eine asphärische Optik benutzt – und um einen hochempfindlichen, robusten pyroelektrischen Indikator.

Ein Auflösungsvermögen von besser als 1  $\text{cm}^{-1}$  bei 1000  $\text{cm}^{-1}$  wird mit dem feinsten Schlitzblendenprogramm erreicht, und eine Genauigkeit von  $\pm 0,5\%$  der photo-

metrischen Durchlässigkeit gewährleistet präzise quantitative Messungen.

Das Instrument läßt sich leicht bedienen. Die Spektren werden ohne Lücken und ohne Überlappungen auf der linearen Wellenzifferskala der Helligkeits-Registriervorrichtung aufgezeichnet, deren Antrieb zwecks genauer Spektralmessungen fest mit dem Abtastmechanismus verriegelt ist. Die gesamten Abtastzeiten dauern knapp 3 bis mehr als 100 Minuten. Wechsel der Kreiswellenzahlen von 2:1 bei 200  $\text{cm}^{-1}$  und 600  $\text{cm}^{-1}$  gestatten eine klare Darstellung der Spektren mit gebührender Berücksichtigung des fernen Infrarotbereichs.

Erweiterungsmöglichkeiten für die lineare Lichtdurchlässigkeit wie auch für die Wellenzifferskalen sind vorhanden; eine Anzeige für die lineare Absorption ist verfügbar. Verschiedene Extras erhöhen die Vielseitigkeit des Geräts.

Sir Howard Grubb Parsons and Company Limited  
Walkergate, Newcastle-upon-Tyne (Northumberland) NE6 2YB  
(England)

#### Infrarot-Thermometer für Forschung und Industrie

Vielseitige Anwendungsmöglichkeiten im Betrieb und Labor sowie in Forschungsinstituten bietet ein einfaches Infrarot-Thermometer, das für Überwachungsaufgaben entwickelt wurde.

Die in sich geschlossene Einheit ist batteriegespeist und wiegt rund 700 g. Es können auf 3% genaue Messungen über den ganzen Skalenbereich vorgenommen werden. Das Instrument zeigt den Meßwert mit 2 Sekunden Verzögerung und einer Wiederholgenauigkeit von  $\pm 1/2\%$  an. Die Wärmequelle kann in einem Abstand von 150 mm bis etwa 4 m bleiben. Typisch sind 0,9 m Entfernung bei einer Wärmequelle mit 50 mm Durchmesser und 1,8 m bei 125 mm Durchmesser.

Die Standardausführungen sind für verschiedene Meßbereiche innerhalb eines Gesamtbereichs von 0 bis 1000 °C geeicht. Sonderausführungen für höhere Temperaturmessungen bis zu 1700 °C sind in Kürze erhältlich. Auch eine Zweibereichseinheit ist verfügbar.

Da diese Thermometer kontaktlos funktionieren, sind sie ideal zum Messen bewegter, rotierender oder unzugänglicher Objekte, ohne daß eine Betriebsunterbrechung erforderlich ist. Typische Anwendungsfälle sind die Temperaturkontrolle der in Papierherstellungsmaschinen laufenden Trockenwalzen für Zeitungsdruckpapier, kontinuierliche Weichmacherprozesse und die Kontrolle der Kunststoff- oder Gummihaftung in der Textilindustrie.

Weitere Anwendungsfälle zwecks Temperaturkontrolle finden sich in Gießereien, bei der Herstellung von Polyäthylenfolien und von Glas, wofür Sonderausführungen geliefert werden, sowie bei der Verarbeitung von Gummi und bei der Herstellung von Zuschlagstoffen für den Straßenbau.

Die rasche Ansprechempfindlichkeit des Instruments ermöglicht nahezu sofortige Temperaturmessungen von Wärmestößen und die Sichtbarmachung des Wärmegefälles an Maschinengehäusen, strahlenden Oberflächen und dergleichen. Die Betriebstemperaturen elektrischer und elektronischer Bauteile, Motoren und rotierender Retorten läßt sich ebenfalls genau überwachen.

Der Apparat ist 175 mm lang und 150 mm hoch und wird mit Tragriemen und Tragetasche geliefert. Mit Ausnahme des in den Pistolengriff eingelassenen Auslöschknopfs befinden sich die Bedienungselemente mit der Skala an der Rückseite der Einheit.

Kane-May Limited, Swallowfields, Welwyn Garden City  
(Hertfordshire, England)

### Exakte Güteprüfung mit Schnellspektrometer

Mit einem neuen Spektrometer, das automatische Messung und direkte Ablesung erlaubt, ist die Spektralanalyse von maximal 36 Elementen in weniger als einer Minute möglich. Das Instrument dient zur exakten, wenig Kosten verursachenden Güteprüfung von Metallen, Ölen und sonstigen Substanzen.

Die Spektralanalysen werden erstellt, indem man an den zu untersuchenden Werkstoff eine Spannung anlegt, so daß sich ein elektrischer Funke entlädt und die verschiedenen Elemente des Materials Spektrallinien aussenden, die gemessen und registriert werden können. Zwei Ausführungen sind erhältlich: eine mit durch Luft geführtem Strahlengang, während bei dem anderen Modell das optische System in eine Vakuumkammer eingesetzt ist. Der erfaßte Wellenlängenbereich erstreckt sich von unterhalb 200 nm bis 607,4 nm bzw. von 174 nm bis 447,7 nm.

Das Spektrometer hat einen gewölbten Eintrittsspalt und eine sekundäre Schlitzplatte, womit der Interferenzeffekt der in der Probe enthaltenen Elemente auf ein Minimum reduziert wird; gleichzeitig werden ein besseres Auflösungsvermögen und höhere Lichtstärke im Vergleich zu den herkömmlichen Anordnungen erzielt. Ein holographisches Raster innerhalb des optischen Systems mindert die Streustrahlung und bewirkt eine ausgewogene Verteilung über die gesamte Breite des Spektrums. Um die Reflexion auf ein Mindestmaß zu dämpfen und den Wirkungsgrad zu optimieren, sind nach Möglichkeit Photoelektronenvervielfacher genau auf die Sekundärschlitze ausgerichtet positioniert worden.

Durch Wölbung der Eintritts- und Austrittsschlitze wurde der Bildwölbungseffekt weitgehend aufgehoben und das Auflösungsvermögen des optischen Systems entscheidend verbessert. Die reflektierenden Oberflächen wurden möglichst klein gehalten. Die Optik ist in einem einzigen schwe-

ren Gußblock untergebracht, in dem auch die Ein- und Austrittsschlitze sowie das Raster installiert sind. Die Montage erfolgte innerhalb der Spektrometerkammer in der Weise, daß eine Verschiebung der optischen Bauteile untereinander durch irgendwelche Verformung der Kammer eliminiert wird. Die Kammer selbst ist in einem erschütterungsfreien Gestell innerhalb eines wärmeisolierten Gehäuses aufgehängt, das von Luft höherer Temperatur als die Raumwärme umflossen ist, um dadurch die Wirkung der im Raum auftretenden Temperaturschwankungen aufzuheben.

Das Instrument ist der Datenverarbeitungsgeschwindigkeit moderner Rechner angepaßt. Es wurden durchweg integrierte Festkörperschaltungen verwendet. Für die Datendarstellung gibt es drei Alternativen: Mikroampèremeter, Digitalvoltmeter oder elektrisch ausdrückende Schreibmaschine. Vollrechnergesteuert sind die Ergebnisse in kürzester Zeit verfügbar.

Das Spektrometer Polyvac E.900 eignet sich für Eisen- und Stahlgießereien sowie für bedeutende Stahlverbraucher, ferner für Industrien zur Gewinnung von Aluminium, Zink, Kupfer und Blei sowie für die Hersteller und Verbraucher von Ölprodukten. Bei den letztgenannten ist das System besonders geeignet zur Untersuchung von Verschleißerzeugnissen und Additiven; für Fluggesellschaften und sonstige Transportunternehmen dürfte der Einsatz des Geräts eine wertvolle Hilfe sein bei der Aufspürung von Metallabrieb im Schmieröl stark beanspruchter Lager, wodurch frühzeitig Hinweise auf ein Versagen gewonnen werden können.

Bei der Konstruktion ist die Modulbauweise angewandt worden. Das Instrument benötigt eine Standfläche von  $1,2 \times 1,6$  m.

Rank Precision Industries Ltd., Analytical Division  
Hilger Watts, Westwood Industrial Estate,  
Ramsgate Road, Margate (Kent, England)



## Le spectromètre de masse en analyse chimique

Par C. L. Boltz \*

L'énoncé des principes de fonctionnement du spectromètre de masse remonte à J. J. Thomson et F. W. Aston, à qui l'on doit d'avoir posé les fondements de la chimie isotopique et qui remporta un prix Nobel en 1922. Il fallut cependant attendre le début des années 50 pour que soient mis sur le marché les premiers spectromètres de masse.

### L'analyse chimique moderne

Sous l'effet des inventions des physiciens, l'analyse chimique se trouve considérablement modifiée depuis quelques années. C'est ainsi que dans d'importants secteurs de l'industrie chimique, l'analyse par voie humide, avec l'emploi de réactifs, d'indicateurs et de points de fusion, a complètement disparu. On lui préfère des instruments comme les spectromètres qui tiennent compte de la masse

moléculaire, de la résonance magnétique nucléaire et de la résonance de spin. Parmi les techniques les plus modernes figurent l'analyse par sonde à électrons et la chromatographie en phases gazeuse/liquide. Le spectromètre de masse est le plus ancien des appareils modernes couramment utilisés à l'heure actuelle.

On a en effet constaté que si l'on soumet une particule électrique à l'action d'un champ magnétique perpendiculairement à sa trajectoire, celle-ci, qui était alors rectiligne, s'infléchit pour devenir une courbe. Le rayon de cette courbe est directement proportionnel à l'énergie (masse  $\times$  vitesse) de la particule et inversement proportionnel à l'intensité du champ magnétique. Dans ces conditions, si deux particules ont des quantités de mouvement  $M_1$  et

\* C. L. Boltz, B. Sc., studierte Mathematik, Physik und Psychologie an der Universität London, war langjähriger wissenschaftlicher Berater an der BBC, London, und wissenschaftlicher Redaktor der *Financial Times*, ebenfalls London. Ständiges Mitglied des Institute of Physics

$M_2$ , la première étant supérieure à la seconde, et si le champ magnétique (dont l'on peut faire varier l'intensité en agissant sur le courant qui traverse les bobinages) est maintenu constant, le rayon de courbure de la trajectoire  $M_1$  est supérieur à celui de  $M_2$ .

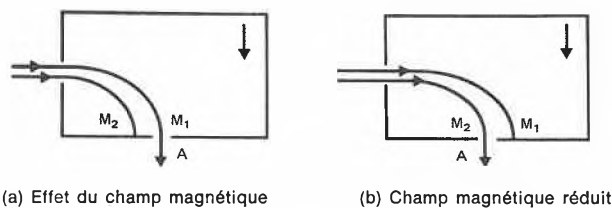


Fig. 1

C'est ce qu'indique la figure 1 (a).  $M_1$  sort en (A) en direction d'un instrument de mesure ou encore sur une bande de film ou de papier. Il y a constamment un mélange de  $M_1$  et de  $M_2$  et, si l'on réduit l'intensité du champ magnétique de façon suffisante, ce n'est plus  $M_1$  mais  $M_2$  qui sort en (A) comme on le voit à la figure 1 (b). En modifiant le champ magnétique, il est ainsi possible d'enregistrer les données de  $M_1$  et  $M_2$  en faisant appel à un tel procédé de balayage.

La séparation dépend de la quantité de mouvement. Par contre, si  $M_1$  et  $M_2$  sont animés de la même vitesse au départ (obtenue en augmentant la tension), lors de leur entrée dans le champ magnétique, seule leur différence de masse est susceptible d'affecter leur trajectoire. Si l'on connaît la masse de  $M_1$ , il est alors possible de déterminer rapidement celle de  $M_2$  ou de toute autre particule, d'après sa position dans le spectre.

Ainsi, si par exemple  $M_1$  et  $M_2$  représentent des molécules d'oxygène et d'azote chargées positivement et provenant d'un échantillon d'air,  $M_2$  possède une hauteur de crête près de quatre fois supérieure à celle de  $M_1$ . De même, si l'on part d'une molécule de chlore pur, et que les poids atomiques de  $M_1$  et de  $M_2$  sont respectivement de 37 et de 35, la hauteur de crête de  $M_2$  est trois fois supérieure à celle de  $M_1$ , étant donné que le chlore est un mélange d'isotopes stables dans la même proportion.

Pour réaliser un spectromètre de masse il faut: (a) une source chargée positivement et des ions accélérés, (b) un champ magnétique arrondi d'un rayon approprié, (c) une méthode précise d'enregistrement du spectre ainsi, (d) qu'un moyen de faire varier le champ magnétique (ou de faire varier la tension d'accélération).

On obtient des ions positifs en bombardant le matériau échantillon à l'aide d'électrons accélérés de façon à faire

sortir les électrons orbitaux des molécules neutres, ce qui implique que le matériau se présente sous forme gazeuse. L'emploi de la spectrométrie de masse ne peut par conséquent pas être généralisé à l'analyse de tous les matériaux, bien qu'il soit possible d'en adapter certains en les gazéifiant.

Il faut récupérer le nuage d'électrons dont on n'a pas besoin dans le champ magnétique, étant donné que ces électrons risquent de se recombiner avec les ions positifs. Le rayon de courbure du champ magnétique a son importance, étant donné qu'à leur sortie les ions sont d'autant plus séparés que ce rayon est plus grand. On fait varier l'intensité du courant qui parcourt les spires de l'électroaimant pour agir sur le champ et cette opération peut être automatique. A la sortie, il est possible de faire appel à des multiplicateurs d'électrons pour rendre l'appareil plus sensible. Il convient enfin de faire en permanence le vide entre l'échantillon en cours d'analyse et le film d'enregistrement. Il s'ensuit qu'il s'agit d'un appareil très moderne, d'une grande complexité. On en trouve d'ailleurs un schéma à la figure 2.

Ce type de spectromètre de masse est dit à réglage simple, étant donné que la séparation des ions n'est provoquée que par le champ magnétique. Il offre une sensibilité telle qu'il suffit d'utiliser un échantillon d'un microgramme. C'est ainsi que l'air se trouvant au-dessus d'un tapis sur lequel un chat aurait marché serait suffisamment contaminé pour pouvoir être analysé.

Le spectromètre de masse à réglage simple comporte cependant ses limites, surtout dans l'analyse des matières organiques. Tout d'abord, il est impossible de soutenir que tous les ions entrent dans le champ à la même vitesse. Le processus d'ionisation se fait au hasard et comprend une gamme étendue d'énergie. C'est ainsi que dans notre exemple, les ions de  $M_1$  présentent un mouvement quelque peu dispersé, de sorte que les ions de masse très voisine se distinguent mal sur le spectre et sont susceptibles d'échapper à toute mesure.

En outre, les poids atomiques des éléments ne sont pas les nombres entiers que nous avons appris à l'école. On se souvient en effet que l'on y enseigne que l'oxyde de carbone (CO), l'azote ( $N_2$ ) et l'éthylène ( $C_2H_4$ ) ont tous le même poids moléculaire, à savoir 28. Par contre, dans les tables à l'usage des physiciens (dans lesquelles le poids atomique du carbone est 12), CO,  $N_2$  et  $C_2H_4$  ont respectivement une masse de 27,94 914, 28,006 158 et 28,031 299. Il est évident qu'on doit faire une telle distinction en analyse organique. En d'autres termes, il convient d'accroître considérablement le pouvoir séparateur du spectromètre de masse.

### Spectromètre à double réglage

La meilleure solution à cet égard consiste à séparer les ions de vitesse différente, de façon que ceux qui entrent dans le champ magnétique ne diffèrent surtout que par leur masse. Pour ce faire, on commence par diriger les ions sur un analyseur électrostatique qui les fait dévier beaucoup plus en fonction de leur vitesse que de leur masse. La présence de ce dispositif confère à l'appareil l'appellation de spectromètre à double réglage.

On obtient encore une réduction des différences de vitesse en faisant passer les ions par une succession de petites fentes. Le pouvoir séparateur des spectromètres à double réglage est une vingtaine de fois supérieur à celui des appareils à réglage simple qui présentent cependant l'avantage d'être moins chers, assez sensibles et de supporter de multiples utilisations.

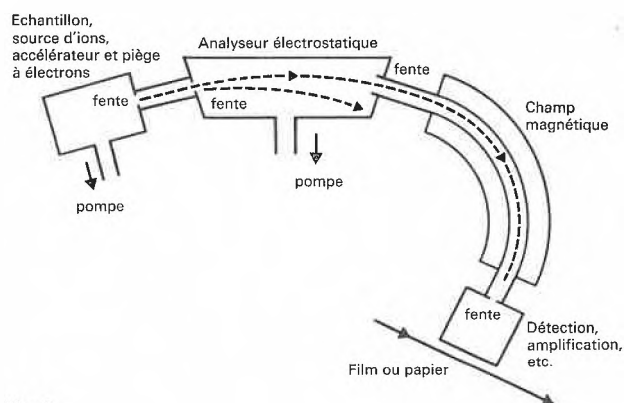


Fig. 2

Une installation électronique d'amplification donne aux instruments à double réglage une sensibilité et une précision optimales. Par contre, cela les rend beaucoup plus complexes et d'un coût supérieur. Les modèles les plus modernes sont sensibles à un dixième de microgramme.

C'est à M. F. H. Beynon d'Imperial Chemical Industries, éminent spécialiste de l'emploi de la spectrométrie de masse en chimie organique, que l'on doit la conception en 1956 du premier appareil britannique à double réglage. C'est ainsi que sur le marché il devint l'AEI MS 8, sa fabrication ayant été confiée à Associated Electrical Industries, qui est actuellement une filiale de la General Electric Company, le célèbre groupe britannique. Le premier modèle est toujours en service dans un laboratoire d'ICI.

#### Odeur de cancrelas

On a utilisé des spectromètres pour procéder à des mesures à partir d'une odeur de cancrelas situés à 5 km ainsi que pour mettre en évidence de faibles traces de polluants dans certaines substances. De cette façon, il est possible d'ajouter des quantités infinitésimales de diverses substances à certains produits afin de les identifier. Ce procédé a permis à ICI de réaliser des économies considérables, notamment dans l'analyse de l'acide téréphtalique, l'une des matières premières entrant dans la composition du térylène.

La spectrométrie de masse permet non seulement d'analyser des mélanges, mais également les constituants de molécules complexes. A ce titre, elle constitue une méthode d'analyse chimique très perfectionnée. Les techniciens qui l'utilisent régulièrement savent très bien quand un ion est doublement ionisé (c'est-à-dire qu'il a perdu deux électrons au lieu d'un) ou quand des phénomènes intervenus dans le champ magnétique ont modifié la masse des ions (produisant des crêtes «métastables»).

En 1970, AEI Scientific Apparatus Ltd. devait annoncer la sortie du premier spectromètre de masse à double faisceau permettant de travailler avec un haut pouvoir séparateur et un faible pouvoir séparateur à l'aide du même appareil. Actuellement, grâce à l'analyse des données par ordinateur, la spectrométrie de masse est l'un des outils les plus précieux de la chimie moderne.

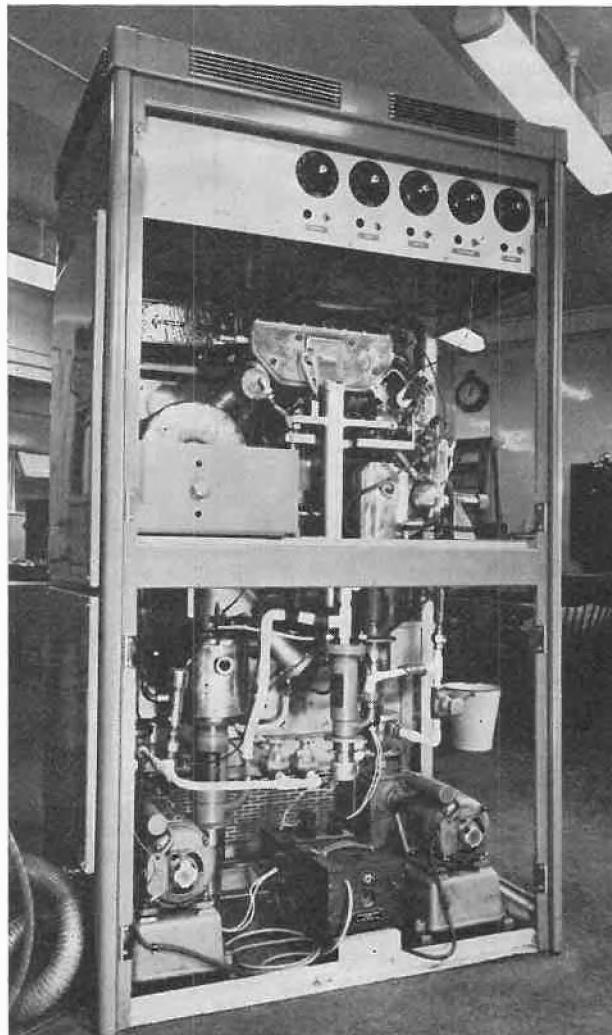


Fig. 3. Le premier spectromètre de masse à double réglage réalisé par M. F. H. Beynon d'Imperial Chemical Industries est toujours en service dans un laboratoire d'ICI. L'analyseur électrostatique est à la partie supérieure et l'aimant au milieu à droite

## Recent Progress in Gas Chromatography

By Bevan M. Gilpin \*

In 1941, British chemists A. J. P. Martin and R. L. M. Synge published<sup>1</sup> the results of experiments which established a technique that was to become known as liquid-liquid chromatography. But they could not have imagined that their work would lead to a proliferation of related procedures which are today the chemists' most important means

\* Bevan M. Gilpin, «Laboratory Practice», London

of identifying and separating the components of complex mixtures.

In their original publication, Martin and Synge forecast the possibility of using gas as the moving phase. However, it was not until 1952 that Martin, this time with A. T. James, published<sup>2</sup> the results of the first successful experiments in gas-liquid chromatography. From this point gas chroma-

tography spread rapidly to be used for separations that were previously considered time-consuming, difficult or even impossible. It can be fairly claimed that no other analytical technique has advanced so rapidly, achieved such popularity so quickly, or given rise to such an extensive literature.

In 20 years there have been great improvements in the design of sampling systems, efficiencies of chromatographic columns and the selection of stationary phases. But the greatest advances have been in the development of detector systems. Some of these systems, such as the argon ionisation and the flame ionisation detectors, are particularly sensitive to volatile organic compounds. This high sensitivity combined with simplicity of operation has revolutionised techniques for the analysis of organic materials, particularly in the petroleum industry where gas chromatography has made many older separation techniques obsolete.

The original detector of Martin and Hames was a titration cell. This method, however, is of low sensitivity and restricted application. The first widely used detector was the katharometer and this is still used in many applications. 1958 saw the introduction of the flame ionisation detector (McWilliam and Dewar<sup>3</sup>) and the argon ionisation detector (Lovelock<sup>4</sup>). These have important application in the detection and determination of organic liquids and volatile solids as well as in gas analysis.

The katharometer is mainly used in routine analytical work where extreme sensitivity is not required—for example, in determinations of inorganic gases in combustion processes, exhausts in pollution monitoring and respiratory studies in medicine. However, a new katharometer has recently become available (refer to Figure 1), with a response

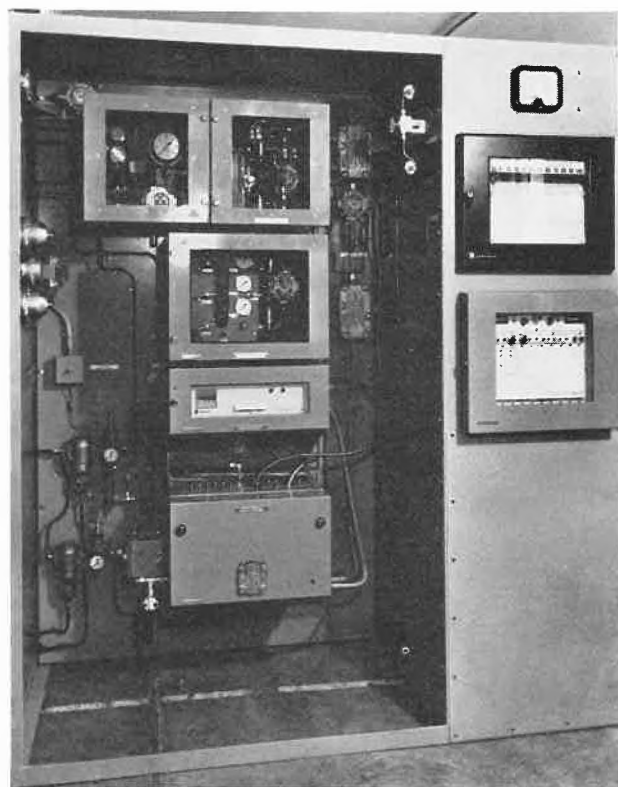


Fig. 1. Servomex series-235 on-line gas chromatographs are individually engineered to suit particular applications. Seen here is the mark-158 micro-katharometer which is especially suitable for on-line gas chromatography (Taylor Servomex Ltd., Crowborough, Sussex, England)

speed and sensitivity that make it especially suitable for gas chromatography where capillary or fine-bore packed columns are being used for the detection of hydrocarbon gases. The two chambers of this micro-katharometer are formed by slots in a pair of mica gaskets sandwiched between two thick stainless steel discs. In their manufacture particular importance is paid to the finish of the edges of the slots as this factor is important in minimising tailing effects in the response.

#### Selective Detection

More recently, workers at Imperial Chemical Industries in Britain have described what they call «tunable element selective detection» (McLean *et al.*, 1972<sup>5</sup>). They have found that element-selective detection in gas chromatography may be achieved spectroscopically by using helium as a carrier gas and also as a basis for a self-sustaining microwave-induced plasma discharge. Organic compounds passing from the chromatograph through the plasma are decomposed in this highly energetic medium and are made to produce atomic emission spectra. Such emission is quantitative and linearly proportional to the quantities of all the individual elements normally found in organic compounds.

Among the numerous methods of sample injection an ingenious automatic system was developed by Cambridge scientists in Britain and introduced at the Seventh International Symposium on Gas Chromatography in Copenhagen. The automatic sampling device uses a glass cylinder in which a minimum of 55 microlitres of solution may be injected. Thirty-six of these cylinders are held in a magazine and one by one transported to the column head where the sample is evaporated and flushed on to the column in a minimum of carrier gas. This system was particularly developed for the study of steroid hormones in which research had previously been hampered by the lack of a convenient means of separation. However, it also has wide applications in the analysis of solid and non volatile liquid samples and is especially useful where the samples are in very dilute solutions in a volatile solvent. The system was fully described by Jenkins and Hunt<sup>6</sup> in 1968.

Early last year another new sampling device was announced by the Department of Chemistry at Nottingham University, in England. It entails a gas sampling valve which permits the introduction of volatile samples on to the column without interrupting the flow of carrier gas. This is essentially an adaptation of the simple by-pass loop in which the valve is evacuated at  $10^{-6}$  torr before being filled with the sample. So far it is believed not to have been commercially exploited.

#### Studies of Rubber

Some interesting work on the application of gas chromatography to studies of the deterioration of natural rubber is being done by M. B. Evans at Hatfield Polytechnic, southern England. A serious cause of the deterioration of rubber is its reaction with atmospheric oxygen which leads to a loss of elastomeric properties. This is due to oxidative scission of the polymer chains, and to overcome it a wide range of antioxidants has been developed. The effectiveness of these materials is generally determined by measurements of oxygen absorption with either compound rubbers or squalane as a model for natural rubber. A new test procedure has been developed in which the concentration of chemically combined oxygen is monitored during an oxidation by gas chromatography.

Previous studies (Evans and Smith 1961<sup>7</sup> and 1967<sup>8</sup>) revealed that *in situ* oxidation of apolar gas chromatogra-

phic liquid phases, such as squalane, gives rise to increased relative retentions for polar solutes. Also, the study of mixtures of squalane and non volatile alcohols and ketones has shown that these shifts are proportional to the concentration of oxygen introduced into the squalane molecules as oxygenated functional groups. Thus it should be possible to follow the oxidation of a hydrocarbon by using it as the liquid phase in a gas chromatographic column with air or oxygen as the carrier gas.

Squalane and natural rubber columns were prepared and showed constant and reproducible retention characteristics provided oxygen was excluded during their preparation and use. But the columns rapidly deteriorated when oxygen was introduced and it was possible to observe characteristic shifts of retention and chromatogram baseline. The latter was found to be due to the evolution of volatile scission products, principally levulinolaldehyde. The retention volume plots were found to be dependent upon temperature, pre-treatment of the stationary phase and the presence of antioxidants.

### Inorganic Analysis

In recent years increasing attention has been given to the use of gas chromatography in inorganic analysis. Considerable work has been done particularly in the study of suitable metal compounds. There are isolated examples of organometallic compounds which when subjected to gas chromatography show the feasibility of the technique but these cannot be considered as being generally applicable to routine inorganic analysis. Numerous problems have to be overcome before, for example, the concentration of an aqueous solution of a metal ion can be determined by gas chromatography.

W. I. Stephen, at the University of Birmingham, in England, has overcome some of these problems by converting the metals into suitable chelate compounds possessing adequate thermal stability and volatility. This has involved studies of various organic compounds which can act as ligands. Of these the beta-diketones have proved the most successful for certain metal ions. Studies in Dr Stephen's laboratory have extended the range of useful ligands to include the mono-thio-beta-diketones, the beta-ketoamines and the tertadentate compounds derived from ethylenediamine and beta-diketones.

Where very high resolution is required in gas chromatography, open tubular columns are often used—for example, in the analysis of tobacco smoke (Bartle *et al.*, 1969<sup>9</sup>) and biochemical materials. At the University of Leeds, northern England, Bartle has been studying the thickness of the stationary phase film in open tubular-column gas chromatography. He maintains that a knowledge of the thickness ( $d_f$ ) of the film of stationary phase is necessary so that the capacity ratio ( $k$ ), efficiency and durability of the column can be controlled.

However, there appears to be confusion about the correct relation between  $d_f$ , the properties of the coating solution and the conditions used in the coating method. Bartle took 20 m long Pyrex glass capillaries of varying radii and coated them with solutions of silicone oil SF-96 and dinonyl phthalate. The  $d_f$  was measured from values of  $k$  and the appropriate specific retention volume. The  $d_f$  was then related to the radius ( $r$ ), the coating plug velocity ( $u$ ), and the surface tension and viscosity of the coating solution. It was found that the range of applicability of the «coating equation» depended on the value of the dimensionless ratio  $u^{-1}$  and that  $d_f$  was also influenced by film rearrangement processes which occur during and after evaporation of the solvent and depend on the pre-treatment of the glass surface.

### Drug Quality Control

Gas chromatography has important applications in the analysis of pharmaceutical preparations; for example, it has been used by N. D. Greenwood of the United Leeds Hospital, northern England, for monitoring their quality. Dr Greenwood believes this is particularly important in a regional quality-control laboratory attached to a large hospital group's pharmaceutical department where staff may be called upon to analyse an extremely wide range of drugs in a variety of formulations. It is in this type of situation that gas chromatography offers a more reliable and often less time-consuming procedure than many of the recognised pharmacopoeial methods of assay. These latter methods have been criticised as being non-specific towards a given drug. Dr Greenwood has used gas chromatography for the estimation of a range of drugs and other compounds of pharmaceutical interest including volatile solvents, barbiturates, local anaesthetics and alkaloids. During several determinations performed on standard pharmaceutical preparations he has obtained recoveries better than 97 %.

A simple gas chromatographic system for the separation and quantitative estimation of some of the gases evolved or utilised by micro-organisms has been described by Herbert and Holding (1972)<sup>10</sup> from the Department of Microbiology at the University of Edinburg, Scotland. Previously such systems required the use of elaborate equipment or complex modifications to existing gas chromatography systems. The new method enables a commercially available gas chromatograph to be used without modification to separate a range of inorganic and simple hydrocarbon gases.

Herbert and Holding used a Pye Unicam GC 104 series chromatograph which may be considered as a forerunner of the most recently introduced machine shown at Figure 2. The normal procedure is to use two matched columns of the same adsorbent, one acting as a reference while the other is used to effect the separation. When operating the instrument for gas-solid chromatography it was believed that it should be feasible to dispense with using two matched columns since in the absence of a liquid phase



Fig. 2. The Pye Unicam GCV gas chromatograph is designed for diverse uses. Its detector oven, in which three different detector systems can be operated simultaneously, is especially significant (Pye Unicams Ltd., York Street, Cambridge CB1 2PX, England)

there is no column «bleed». Thus two columns containing different adsorbents can be used so long as the gas flow through each half of the detector is balanced. Results from experiments using this type of system showed extremely good base-line stability at the highest attenuation level and minimal fluctuations in gas flow rate and temperature within the columns.

The value of this technique is that it allows rapid, accurate analyses of several gases evolved or utilised by micro-organisms ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $NO/CO$ ,  $CO_2$ ,  $N_2O$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  and  $C_2H_6$ ) without the necessity to change columns. It has been used routinely at the University of Edinburgh to determine the nitrogenous gases evolving from the microbial dissimilation of nitrate in lake sediments as well as other gases released from the sediment.

It is suggested that it could also be used to monitor  $CH_4$  and  $C_2H_6$  in microbial fermentation systems, or to determine rates of nitrogen fixation by measuring the formation of  $C_2H_2$  and  $C_2H_4$ .

- <sup>1</sup> A. J. P. Martin and R. L. M. Synge, *Biochem. J.* 35 (1941) 1358.
- <sup>2</sup> A. T. James and A. J. P. Martin, *Biochem. J.* 50 (1952) 679.
- <sup>3</sup> I. G. McWilliam and R. A. Dewar, *Proceedings of the 2nd Symposium on Gas Chromatography, Amsterdam 1958*, p. 142, Butterworth, London (1958).
- <sup>4</sup> J. E. Lovelock, *Nature (London)* 182 (1958) 1663.
- <sup>5</sup> W. R. McLean, D. L. Stanton and G. E. Penketh, paper presented at *Analysis (London)* 72 (September 1972), unpublished.
- <sup>6</sup> A. Jenkins and R. J. Hunt, *Column* 2 (1968) 2.
- <sup>7</sup> M. B. Evans and J. F. Smith, *J. Chromatogr.* 6 (1961) 293.
- <sup>8</sup> M. B. Evans and J. F. Smith, *J. Chromatogr.* 28 (1967) 277.
- <sup>9</sup> K. D. Bartle, L. Bergstedt, M. Novotny and G. Widmark, *J. Chromatogr.* 45 (1969) 256.
- <sup>10</sup> R. A. Herbert and A. J. Holding, *J. Chromatogr. Sci.* 10 (1972) 174.

## Toxikologische und ökologische Aspekte der optischen Aufheller (FWA)

Symposium am Royal Institute of Technology Stockholm, 11. April 1973

Die gesundheitlichen Aspekte und ökologischen Problemstellungen bei der Verwendung von optischen Aufhellern (FWA) in verschiedenen Verbrauchsprodukten haben in den letzten Jahren weltweite Aufmerksamkeit gefunden. Nur bruchstückweise waren bis anhin die vielfältigen toxikologischen und ökologischen Unterlagen dieser Produktklasse bekannt. Diese Tatsache erklärt das Interesse, welches den publizierten und insbesondere einigen negativen Befunden entgegengebracht wurde. Dem Fachmann war es klar und von ihm leicht zu zeigen, daß stellenweise experimentelle Bedingungen gewählt wurden, die unrealistisch und zur Beurteilung des FWA-Problems nicht relevant waren.

Auf Einladung des schwedischen «Center for Environmental Sciences» und des «National Swedish Environmental Protection Board» trafen sich etwa hundert Vertreter aus staatlichen Institutionen und von Forschungsstellen sowie der Verbraucherindustrie (Papier, Textil und Waschmittel) aus den nordischen Staaten mit Vertretern ihrer FWA-Lieferanten und einer Anzahl von weltweit anerkannten Wissenschaftlern zur Diskussion und Lösung des gesamten Problemkreises.

Der reich befrachtete Arbeitstag mit 19 Vorträgen und einer rege benutzten Diskussion führten zu folgenden Schlußfolgerungen:

Die FWA erfüllen einen jahrtausendealten Wunsch nach einem reinen Weiß. Dieses Ziel wird zudem erreicht, ohne das Substrat zu schädigen und die Umwelt mit aggressiven Chemikalien zu belasten. Ihre Wirkungsweise beruht darauf, kurzweilige Strahlen in weniger energiereiches sichtbares Blaulicht umzuwandeln.

Aus den vielen Hunderten von Möglichkeiten werden heute weltweit lediglich etwa fünfzig verschiedene Chemikalien als FWA verwendet; in Schweden selbst sind es Produkte aus nur acht verschiedenen Strukturklassen, die im Gebrauch stehen.

Der Grund für diese Restriktion liegt in den strengen toxikologischen und ökologischen Auswahlkriterien, welche die Großproduzenten dieser Weißtöner sich seit Jahren selbst auferlegt haben. Keiner der vielen untersuchten Aufheller hat sich als cancerogen erwiesen, und auch die neuesten umfassenden Arbeiten von

Professor F. Urbach

(Skin and Cancer Hospital, Temple University, Philadelphia, USA) beweisen, daß die von ihm untersuchten FWA

keine photocancerogene Wirkung zeigen. Er konnte auch darlegen, daß die im Jahre 1970 publizierten Arbeiten von Dr. E. Bingham (Department of Environmental Health, University of Cincinnati, USA) und Dr. H. L. Falk (National Cancer Institute, Maryland, USA) nicht unter realistischen Bedingungen durchgeführt wurden. U. a. wurde ein an sich schon schädliches Lösungsmittel und eine auf der Erde nicht vorkommende UV-Strahlung verwendet. Auch die neueste Arbeit dieser beiden Autoren scheint unter einem ungunstigen Stern zu stehen, wurde doch von Dr. E. Bingham in einem an das Symposium gerichteten Telegramm die in einer schwedischen Zeitschrift erschienene neueste Publikation richtiggestellt und die darin gezogenen Schlußfolgerungen korrigiert.

Auch die von G. Gillberg (Uppsala/Schweden) beschriebenen Mutagenitätsversuche konnten weder von ihm selbst noch von anderen Forschern reproduziert werden. Seine seinerzeit spekulative Interpretation der Resultate hielt einer exakten wissenschaftlichen Versuchsführung nicht stand.

Dr. B. J. Kilbey

(Department of Genetics, University of Edinburgh/Scotland) konnte dies mit seinen Versuchen belegen.

Aus allen vorgelegten Unterlagen ging auch hervor, daß heute gebrauchte FWA nicht mutagen sind und auch keine Hinweise für teratogene Wirkungen zeigen.

Auf eine vor Jahren in Dänemark und Spanien beobachtete «Contact Dermatitis», die mit einem FWA in Zusammenhang gebracht wurde, wies

Dr. P. E. Osmundsen

(Skin Clinic, Finsen Institute, Kopenhagen) hin. Obschon dieser Aufheller in anderen Ländern zu keinen besonderen Beanstandungen geführt hatte, veranlaßte diese vereinzelte Beobachtung in zwei Ländern den sofortigen Rückzug dieses FWA vom Markt. Die zur Zeit von den Großproduzenten angebotenen FWA zeigen aufgrund der vorgelegten Daten keine irritierende oder sensibilisierende Wirkung auf der Haut. Wie anhand von fluoreszenz-mikroskopischen Bildern belegt werden konnte, dringen die untersuchten FWA beim Kontakt mit aufhellerhaltiger Waschlauge auch nicht durch die Haut durch.

Neben den toxikologischen Effekten wurde auch das Problem der Abwasserbelastung durch FWA behandelt. Untersuchungen von Flüssen in Europa und anderen Teilen

der Welt zeigten, daß von einer ins Gewicht fallenden Belastung nicht gesprochen werden kann. Soweit überhaupt nachweisbar, liegen die gefundenen FWA-Spuren in den untersuchten großen Strömen unter  $0,5 \mu\text{g/l}$  Wasser ( $0,000\,000\,5 \text{ g/l}$ ) bei einer Erfassungsgrenze des FWA von zur Zeit  $0,25 \mu\text{g/l}$ . Die optischen Aufheller werden von den Mikroorganismen in biologischen Kläranlagen nur langsam angegriffen; zum größten Teil bleiben sie aber am Schlamm haften und werden so aus dem Abwasser weitgehend entfernt.

Zusammenfassend wurde festgehalten, daß die FWA heute zu den bestuntersuchten Industriechemikalien gehören. Aufgrund der vorgelegten toxikologischen und ökologischen Daten kann geschlossen werden, daß die qualifizierte Industrie die Herstellung von technisch geeigneten FWAs so beherrscht, daß die FWA weder für den Menschen noch für Tiere, noch für die Umwelt eine Gefährdung darstellen.

Wie die Darlegungen ergaben, sind sich die Großproduzenten von FWA ihrer Verantwortung den Verbrauchern und der Umwelt gegenüber bewußt. Folgerichtig ist ihre Bestrebung, daß nur Produkte, die sicher im Gebrauch und sicher anwendbar sind, auf den Markt kommen und dort verbleiben. In konsequenter Befolgung ihrer Politik der Sicherheit empfehlen sie FWA deshalb dort nicht, wo ihr Einsatz wenig sinnvoll bzw. die technische Notwendigkeit nicht gegeben ist, wie z. B. in Kosmetika, Salben, Lebensmitteln usw.

Die einzelnen Vorträge dieses Symposiums werden in englischer Sprache in der Zeitschrift *MVC-Rapport* (Miljövardscentrum Technische Högskolan, Stockholm) veröffentlicht werden.

Statens Naturvetenskapliga forskningsgrad  
Miljövardscentrum  
Drottning Kristines Väg 30  
100 44 Stockholm 70 (Sweden)

## Kernenergie-Streiflichter

### Atomwirtschaft

Die britische Regierung hat beschlossen, die Reaktorbauinterie des Landes in einer einzigen Monopolgesellschaft zu konzentrieren. Die beiden bisherigen britischen Reaktorbaukonsortien BNDC und TNPG werden aufgelöst. Die Führung der neuen Gesellschaft liegt bei der britischen General Electric Company (GEC), welche 50% des AK stellt. Weitere 35% des AK sollen an die übrige interessierte Privatwirtschaft gehen, während die Regierung den Rest durch die UK AEA übernimmt.

Fiat, Breda und Franco Tosi haben zusammen eine neue Gesellschaft für den Bau ganzer Kraftwerke gegründet: die «Elettronucleare Italiana». Fiat und Breda sind Lizenznehmer von Westinghouse für Druckwasserreaktoren. Franco Tosi wird die Turbinen liefern.

Die Royal-Dutch/Shell-Gruppe beteiligt sich am Kernenergiegeschäft der Gulf. Gulf ist führender Hersteller von Hochtemperaturreaktoren. Die Partnerschaft Shell/Gulf dürfte zu einem schnelleren Durchbruch des HTGR führen, und es wird nicht lange dauern, bis sich diese auf dem nuklearen Weltmarkt nachdrücklich bemerkbar macht.

### Urananreicherung

In den letzten Monaten haben sich die Ereignisse im Gebiete der Urananreicherung überstürzt. In den USA hat die Atomic Energy Commission (AEC) neue harte Vertragsbedingungen eingeführt und den Preis massiv erhöht. Die Kunden müssen jetzt für die erste Ladung eines Kernkraftwerkes mit der AEC 8 Jahre im voraus Verträge eingehen. Die Bedeutung dieser Maßnahme ist allerdings begrenzt, in Anbetracht der Tatsache, daß die Kapazität der AEC-Anreicherungsanlagen um 1980 voll ausgelastet sein wird und die AEC im Hinblick darauf nur noch bis etwa Ende nächsten Jahres langfristige Verpflichtungen eingehen kann. Die amerikanische Privatindustrie müßte also bereits 1975 Aufträge entgegennehmen können, wenn die USA ihre Vormachtstellung bei der Anreicherung beibehalten wollen. Gegenwärtig ist allerdings noch nicht abzusehen, ob die US-Industrie wirklich dazu in der Lage sein wird. Andererseits beginnen sich nun jedoch in Europa immer konkretere Alternativen abzuzeichnen. Die UdSSR bemüht sich intensiv um das Anreicherungs-geschäft. Die britisch-deutsch-holländische Zentrifugen-Troika hat beschlossen, ihre Anreicherungs-kapazität bis 1980 auf 2000 t

Urantrennarbeit (UTA) auszubauen. Die Troika-Tochtergesellschaft Urenco tritt bereits als Anbieter von Anreicherungs-diensten in Erscheinung. Auch Frankreich hat kürzlich der europäischen Versorgungsgesellschaft eine Offerte für drei Millionen Einheiten Trennarbeit für die Auslieferung 1980/82 unterbreitet. Man scheint also in Frankreich Vertrauen darauf zu haben, daß eine große Diffusionsanlage auf der Basis französischer Technologie zustande kommt.

### Kernkraftwerke

In den USA setzte sich im ersten Halbjahr 1973 die Auftragswelle für Kernkraftwerke unvermindert fort. Den spektakulärsten Kontrakt erhielt Combustion Engineering von der Duke Power Company für 6 nukleare Dampferzeugungssysteme, die für Anlagen der 1200-MW-Klasse bestimmt sind. Diese 7200 MW sind der bisher größte Auftrag in der Geschichte der Kernenergie überhaupt. Einen weiteren Auftrag für eine nukleare Einheit der 900-MW-Klasse inklusive Option für eine zweite identische Anlage konnte Combustion von seiten der Gulf States Utilities erhalten. General Electric verbuchte Kontrakte der Illinois Power für  $2 \times 950 \text{ MW}$  und der Houston Lighting & Power für  $2 \times 1200 \text{ MW}$ . Babcock & Wilcox erhielt von der Portland General Electric den Auftrag für einen Leistungsreaktor von 1200 MW. Schließlich erteilten die Northeast Utilities Westinghouse den Auftrag für ein Kernkraftwerk von 1150 MW. Bezüglich Kernkraftwerksbetrieb wurde in den USA Ende 1972 ein Markstein erreicht: Das von Westinghouse erstellte 600-MW-Atomkraftwerk Connecticut Yankee hat als erste nukleare Einheit die Grenze von 20 Milliarden kWh erzeugter Elektrizität hinter sich gebracht.

In Europa steht das Kernenergiegeschäft nach wie vor hinter den USA zurück. Von Anfang Jahr bis Mitte Juni wurden lediglich 4 nukleare Einheiten vergeben: Gösgen (906 MW) an die KWU, Cofrentes in Spanien (975 MW) an General Electric und 2 Siedewasserreaktoranlagen in Frankreich an die Compagnie Générale d'Electricité, die französische Lizenznehmerin von General Electric. Argentinien bestellte sein zweites Kernkraftwerk beim kanadisch-italienischen Konsortium Atomic Energy of Canada Ltd./Italmimpianti.

## Radioisotope Strahlennutzung

Die US AEC offeriert jetzt Californium-252 in einer neuen Standard-Form als Pd-Cf<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> für die Einkapselung zu industriellen Strahlenquellen. Pd-Cf<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> kann in Draht- oder Tablettenform bezogen werden.

Ende 1973 ist bei der Firma Radium-Chemie A. Zeller & Co., Teufen AR, eine neue Abteilung gegründet worden, welche die Produkte der Gemeinschaft C.I.S. (CEA-Frankreich, IRE-Belgien, SORIN-Italien) bearbeitet. Zur Zeit wird den schweizerischen Verbrauchern von Radioisotopen ein neuer C. I. S.-Katalog vorgestellt, der nebst einem reichen Sortiment an markierten Verbindungen, Radiochemikalien und Standards besonders auf dem Gebiet der Radiopharmaka viele Spezialitäten enthält.

Die BRD hat Peru eine Gammabestrahlungsanlage zur Bekämpfung schädlicher Insekten geschenkt.

Die Firma Ulrich Steinemann AG, St. Gallen, hat – in Zusammenarbeit mit der Firma Haefely, Basel – den ersten Elektronenbeschleuniger für industrielle Lackhärtung entwickelt und verkauft. Die Anlage mit einer Arbeitsbreite von 1300 mm wird im Herbst 1973 in Produktion gehen. Sie ist für Küchenmöbelbeschichtung konzipiert worden. Durch diese dem letzten Stand der Technik entsprechen-

de Lacktrocknung mittels Elektronenstrahlen ist die Erzeugung von Resopal-ähnlichen Oberflächen Wirklichkeit geworden.

Der Zwischenbericht der von der SYSTEC Systemplanung und Industrieberatung GmbH im Auftrag des Bundesministeriums für Forschung und Technologie durchgeführten technisch-wirtschaftlichen Studie stellt fest: Die heutige Kostenstruktur und der Stand der Technik der Strahlenvernetzung machen es wirtschaftlich sinnvoll, selbst vorhandene chemische Vernetzungsanlagen durch Anlagen für die Strahlenvernetzung zu ersetzen. Die multidisziplinäre Untersuchung berücksichtigt internationale markt- und betriebswirtschaftliche sowie technische Bedingungen.

Im englischen Kernforschungszentrum Harwell wurde eine neue interessante Radiographie-Technik auf der Basis der Protonenstreuung entwickelt. Die auf solche Weise erzeugten Radiographien besitzen gegenüber konventionellen Methoden völlig verschiedene Eigenschaften, die für spezielle diagnostische Anwendungen sehr wertvoll werden könnten. Eine Protonen-Radiographie zeigt neben groben auch feinste Einzelheiten auf einem einzigen Bild, wofür man bei der herkömmlichen Röntgentechnik mehrere Aufnahmen bei verschiedenen Belichtungszeiten und Spannungen brauchte.

P. Feuz

## Wirtschaft

### Planung in der Industrie

*Anlässlich der Generalversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie in Zürich hat Dr. Yves Dunant in seiner Präsidialansprache namentlich die Bedeutung der Planung in der Industrie unterstrichen; in diesem Zusammenhang sagte er u. a.:*

Wer heute in der Wirtschaft Entscheidung zu fällen hat, weiß, wie komplex die Probleme geworden sind, welche weittragende Konsequenzen sie haben können, und mit wie vielen Unsicherheitsfaktoren selbst die nahe Zukunft belastet ist. Man wäre beinahe versucht, zu glauben, daß langfristiges Planen überhaupt keinen Sinn mehr habe, wenn sich die Lage fast täglich ändert – man denke nur an die monetäre Situation – und neue Momente auftauchen, welche die langfristigen Ziele in Frage stellen. Wäre es dann nicht besser, nur kurz- und mittelfristige Pläne aufzustellen, damit wir als Unternehmer flexibler sind und uns den jeweiligen Gegebenheiten rascher anpassen können? Viele befürchten, daß sich ein z. B. zehn Jahre umfassender Plan als Korsett entpuppen könnte und die Ergebnisse am Ende dieser Zeitspanne doch stark von den ursprünglichen Zielen abweichen. Diesen Einwänden gegen eine langfristige Planung stehen jedoch gewichtige Tatsachen gegenüber, die ein solches Vorgehen überzeugend rechtfertigen. Zunächst wäre zu prüfen, ob sich diese Pläne in der Vergangenheit als realistisch erwiesen haben. Um nicht in allgemeinen Feststellungen bleiben zu müssen, erlaube ich mir, ein Beispiel aus einer unserer Firmen zu erwähnen. Bei einem der allerdings nur eine Sparte des Unternehmens betreffenden 5-Jahres-Pläne sind die quantitativen Ziele zu 100 %, die qualitativen zu 75 % erreicht worden, ein sehr positives Resultat. Es muß jedoch gesagt werden, daß nur zwei quantitative Ziele – Umsatz und Ertrag – aufgestellt wurden. Bei Mitberücksichtigung vieler anderer quantitativer Ziele – z. B. Produktivität, Return on Investment, Return on Capital, Anteil der allgemeinen Unternehmungskosten, usw. – werden die Ergebnisse nur in vereinzelt Fällen so genau den Zielen entsprechen können. Wichtig bei einem langfristigen Plan ist, daß über das Wesen, die Zukunft und die Politik des Unternehmens Überlegungen angestellt werden, die dann

für alle wichtigen Entscheide richtungweisend sind. Eine Firma kann sich zwar auch ohne langfristige Pläne erfolgreich entwickeln, doch begünstigt das Vorliegen eines Planes die Kohärenz der Entscheidungen. Die Mitarbeiter können, in Kenntnis der allgemeinen Richtlinien der Firmenpolitik, ihre eigenen Entscheide daraufhin ausrichten, was wiederum Delegation und partizipative Direktion erleichtert.

Einer der positivsten Faktoren bei langfristigen Plänen ist deren Erstellung an und für sich, besonders wenn weite Kreise von Mitarbeitern in wirklicher Teamarbeit daran beteiligt sind, wobei die für ein Unternehmen zunehmend an Bedeutung gewinnende laterale Kommunikation gefördert wird. Einem Außenstehenden wird auffallen, daß solche langfristigen Pläne neben einer Reihe von quantitativen und qualitativen Zielen zunehmend auch Begriffe wie Umwelt, Qualität des Lebens, Öffentlichkeit, Ausbildung, menschliche Beziehungen enthalten. Vor einem Jahrzehnt hätten Umwelt und Qualität des Lebens kaum zu den Zielen eines Unternehmens gehört. Heute erscheint es beinahe selbstverständlich, daß man diesen Begriffen auch von Unternehmenseite Bedeutung zumißt. Mehr und mehr wird der Unternehmer mit Werten konfrontiert, wie sie François Dalle, Jean Dromer und Jean Bounine-Cabale in einem Referat anlässlich der letzten Generalversammlung des «Centre de Recherche et d'Etudes des Chefs d'Entreprises» formuliert haben: «L'homme d'action va avoir à reconnaître et maîtriser de ce fait des «variables cachées» qu'il pouvait jusqu'ici négliger dans ses calculs. Il va avoir aussi à multiplier les essais avant d'entreprendre ce qui va le conduire à abandonner le confort du raisonnement déductif pour s'efforcer à l'analyse inductive, au raisonnement probabiliste, à l'euristique.» Soweit die Autoren, die diesen Zustand sehr treffend als «l'inconfort intellectuel» charakterisieren.

Das langfristige Planen wird mehr und mehr zum Rüstzeug des Industriellen gehören. Dennoch bleibt ein weites Feld für Intuition, Improvisation und vor allem Flexibilität, da die Auseinandersetzung mit dem Unvorhergese-

nenen – denken wir nur an die Währungshektik der letzten Monate – weiterhin das tägliche Brot des Unternehmers bleiben wird. Und das ist auch gut so. Diese Feststellung soll aber nicht als Aufforderung an unsere Behörden verstanden werden, der Industrie möglichst viele Überraschungen zu beschern, um ihre Anpassungsfähigkeit zu erhöhen: Dürfen wir diesen Wunsch auch bei allen andern Gesprächspartnern anbringen, die ja schließlich mit uns und wir mit ihnen dafür sorgen müssen, daß die wirtschaftliche Leistungsfähigkeit unseres Landes erhalten bleibt.

Dr. Yves Dunant

## Generalversammlung

### F. Hoffmann-La Roche & Co. AG

Die 55. ordentliche Generalversammlung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG war von 77 Aktionären mit insgesamt 13 234 Stimmen besucht. Die gutgeheißene Gewinnverteilung: vom Aktivalsaldo von 79,4 Millionen Franken werden 36,96 Millionen als Dividende ausgeschüttet (525 Franken pro Aktie und Genußschein); 2,9 Millionen Franken gehen in die Stiftung für die Mitarbeiter-Gewinnbeteiligung, 8,0

Millionen auf das Reservekonto II und 20,0 Millionen auf das Reservekonto I; 1,41 Millionen werden für die statutarischen Gewinnbeteiligungen benötigt, je 500 000 Franken erhalten die Fritz-Hoffmann-La-Roche-Stiftung und die Emil-Barell-Stiftung, und 9,15 Millionen Franken werden auf neue Rechnung vorgetragen.

Der Präsident des Verwaltungsrates, Dr. A. Jann, äußerte sich in seiner Adresse an die Aktionäre abschließend dahin, daß die einzige Möglichkeit, die sehr hohen fixen Kosten der Gesundheitspflege zu reduzieren, in einer intensivierte Forschung liegt und in der Entwicklung neuer Heilmittel. Über drastische Preisverfügungen hier den Unternehmen die Grundlage zu entziehen, wäre in der Tat ein absurdes Vorgehen. Er erklärte weiter, daß sich die jüngsten Ereignisse auf die Umsätze im laufenden Jahr noch nicht entscheidend ausgewirkt haben. Dagegen stünden die unter den herrschenden monetären und fiskalischen Verhältnissen dem Stammhaus noch zufließenden Erträge in einer immer ungünstigeren Relation zu den Anstrengungen, die in den wissenschaftlichen und kommerziellen Bereichen unternommen werden müssen (siehe auch *Chimia* Heft 6/73, Seite 349).

## Mitteilungen aus Industrie und Handel

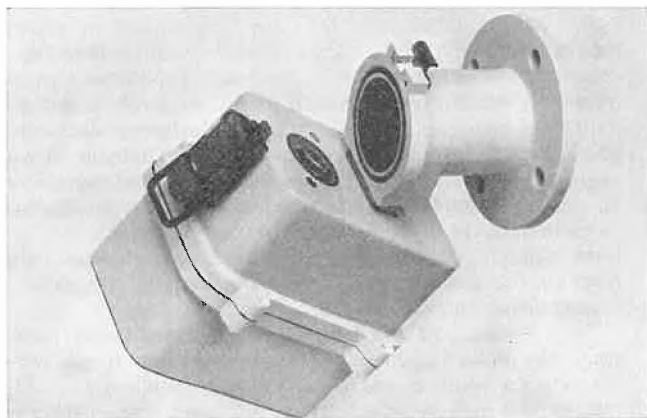
### Rauch-Staub-Dichte-Meßgerät

Neu auf dem Markt neben der Kompaktausführung des Rauch-Staub-Dichte-Meßgerätes RT ist die Einbauausführung zur Montage in Schalt- und Steuerschränken von Kommandozentralen.

Die Rauchdichte muß gemäß den Richtlinien vom 7. Februar 1972 des Eidgenössischen Amtes des Innern über die Auswurfbegrenzung bei Anlagen zur Müllverbrennung und bei Haus- und Industriefeuerungen überwacht werden.

Das volltransistorisierte Gerät arbeitet auf dem photoelektrischen Prinzip und besteht aus Lichtwerfer, Lichtempfänger und Steuergerät. Es weist eine betriebssichere Konzeption auf und eignet sich zur kontinuierlichen Messung der Rauch- oder Staubdichte. Die Anwendungsgebiete umfassen: Überwachung von Filteranlagen, Verbrennungseinrichtungen sowie Trübungsmessungen an Flüssigkeiten.

Eine spezielle Luftdurchspülung verhindert die Verschmutzung der Optik. Der hochhomogene Lichtstrahl macht die Messung unabhängig von Erschütterungen und Kleinbewegungen der Meßsonden. Zur Fernübertragung und Registrierung des Meßwertes ist ein eingepprägter Ausgangsstrom vorhanden.



Die wichtigsten Daten:

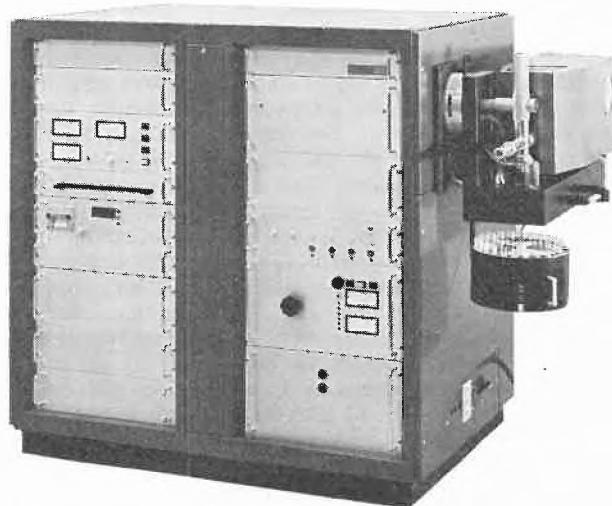
- Reichweite 0 bis 12 m
- Eingepprägter Ausgangsstrom 0 bis 5 oder 0 bis 20 mA
- Schreiberanschluß
- Hohe Stabilität, besser als 0,5 %
- Zeitverzögerung für Grenzwertschalter 0 bis 2 min
- Kontaktbelastung 4 A, 220 V
- Netzanschluß 220 V, 40 bis 70 Hz

Haenni & Cie. AG, Abteilung für Elektronik, CH-3303 Jegenstorf

### Chemical Analyser

Der Chemical Analyser ist ein Quantometer für die spektrochemische Analyse von Lösungen. Auf den klassischen Anwendungsgebieten der Quantometrie hat die Analyse von Flüssigkeiten nie eine so große Bedeutung bekommen wie die fester Proben. Zum Teil lag das vielleicht daran, daß Lösungen immer noch der Geruch der Naßchemie anhaftete, zum Teil auch an der schlechten Anregbarkeit gewisser Elemente, besonders bei Flammenanregung.

Es gibt aber viele Fälle, in denen die Probe von Haus aus eine Lösung ist oder in denen die Überführung in Lö-



sung der einzige Weg bleibt, mit unpraktischen Probenformen und -größen fertig zu werden und Homogenitäts- und Eichprobleme zu umgehen. Abgesehen davon gehört die Überführung in Lösung bei allen naßchemischen und vielen physikalischen Analysenverfahren sowieso zu den vorbereitenden Arbeitsgängen. Es ist daher klar, daß eine spektrochemische Analysenmethode mit befriedigender Anregungstechnik für Lösungen die Annehmlichkeiten der Quantometrie ins Chemielabor bringt.

Der Chemical Analyser benutzt eine Mikrowellen-Plasmafackel zur Anregung der gelösten Probe. Das vom Plasma-brenner emittierte Probenspektrum wird dann in einem Emissionsquantometer analysiert. Damit erscheint ein solches System zum erstenmal auf dem Markt. Das Verfahren hat manche der Merkmale, die man von einer universellen Analysenmethode verlangen würde:

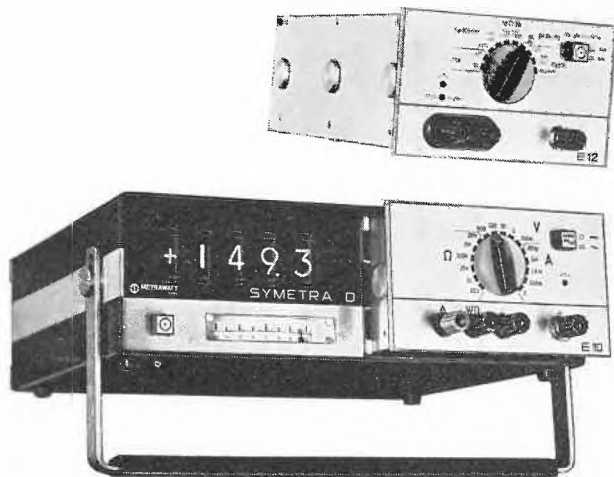
- Sehr viele Elemente sind bestimmbar (mehr als bei Flammenanregung).
- Bis zu 24 verschiedenen Elementen lassen sich in einer Analyse bestimmen.
- Der Analysenzyklus ist programmgesteuert und läuft automatisch ab bis zum Ausdrucken der Meßwerte. Der Chemical Analyser ist also ein echtes Routinegerät. Trotzdem läßt sich das Programm derart einfach vom Benutzer ändern, daß das Gerät andererseits auch für experimentelle Arbeiten erstaunliche Vielseitigkeit bietet.
- Die Analysenzeit beträgt 5 sec pro Elementbestimmung.
- Das Gerät kann mit manuellen oder mit automatischem Probenwechsler ausgestattet werden.
- Wie bei allen Quantometern kann auch im Chemical Analyser mit Verhältnismessung gearbeitet werden (interne Standardmethode).
- Das Gerät kann mit synthetischen Eichlösungen kalibriert werden.
- Auf Wunsch kann ein Digitalrechner zur Automatisierung von Rechnung und Datenverarbeitung eingebaut werden.

Applied Research Laboratories S. A., En Vallaire, CH-1024 Ecublens

#### Ein Digitalmeßgerät, universell durch Meßeinschubsystem

Das besondere Merkmal des neuen Digitalmeßgerätes Symetra D ist das Meßeinschubsystem, das den Einsatz des Gerätes in verschiedenen Meßgebieten ermöglicht. Durch Wechseln des Einschubes kann das Gerät innerhalb sehr kurzer Zeit der jeweiligen Meßaufgabe angepaßt werden.

Die Kombinationsmöglichkeit mehrerer Einschübe mit ein und demselben Grundgerät schafft außerdem ein wesentlich günstigeres Preis-Leistungs-Verhältnis als die entsprechende Anzahl von Einzelgeräten.



Das System wird ausgebaut. Weitere Einschübe werden für das Gerät neue Meßgebiete erschließen.

Die Einschübe stellen auswechselbare Analogteile des Digitalmeßgerätes dar. Sie sind praktisch Meßumformer, an deren Ausgang eine eingepreßte Spannung zur Verfügung steht.

Zunächst gibt es folgende Einschübe:

*Temperatur-Einschub* mit 9 Meßbereichen:

- 5 Meßbereiche zum Anschluß von Fe-Konst, NiCr-Ni- und PtRh-Pt-Thermoelementen nach DIN 43 710 für Temperaturen von  $-200^{\circ}\text{C}$  bis  $+1600^{\circ}\text{C}$
- 2 Meßbereiche für Temperaturmessungen mit Pt-100-Widerstandsthermometern nach DIN 43 760 im Bereich  $-200^{\circ}\text{C}$  bis  $+750^{\circ}\text{C}$
- 2 Meßbereiche für Thermospannungen ( $\pm 20$  mV;  $\pm 200$  mV)

Eingebaut sind außerdem eine automatische Vergleichsstellen-Temperaturkompensation, die für Messungen mit externer Vergleichsstelle ausschaltbar ist, sowie eine Abgleichmöglichkeit zur Kompensation der Zuleitungswiderstände für Pt-100-Widerstandsthermometer.

*Multimeter-Einschub* mit 26 Meßbereichen:

- $200$  mV ...  $500$  V  $\approx$ ;  $200$   $\mu\text{A}$  ...  $2$  A  $\approx$ ;  $200$   $\Omega$  ...  $20$  M $\Omega$ .

Weitere Einschübe sind in Vorbereitung.

Das Grundgerät weist folgende wesentliche Eigenschaften auf:

- a) Analog-Anzeige durch Profilinstrument zur Tendenzbeobachtung des Meßwertes
- b) Digital-Anzeige mit 16 mm hohen Ziffernröhren;  $3\frac{1}{2}$  Stellen entsprechend Anzeige 2000 eindeutig stehend durch Zwischenspeicher
- c) Automatische Polaritätsanzeige und -umschaltung
- d) Analog-Digital-Umsetzung durch Doppel-Integrationsverfahren
- e) Maximale Meßfehler  $\pm 0,1\%$  vom Meßwert  $\pm 1$  Digit bei Nennbedingungen
- f) BCD-Ausgang für Druckeranschluß und Analog-Ausgang für Schreiberanschluß
- g) Abmessungen  $315 \times 95 \times 255$  (B  $\times$  H  $\times$  T, Maße über alles)

Metrawatt GmbH, Schoppershofstraße 50-54, D-8500 Nürnberg  
AG für Meßapparate, Schlällistraße 17, CH-3013 Bern

## Notizen

### Erdgasfunde überall in Europa

Aus dem Gebiet der Nordsee kommen gleich von zwei Firmen Bestätigungsmeldungen von Gasfunden: Die Elf Norge, welche für die Gruppe Panocean-Petro-Nord im norwegischen Bereich der Nordsee arbeitet, hat bei Fördertests aus der Bohrung Heimdall Nr. 1 einen Gaszufluß von  $956\,000$  m<sup>3</sup> und einen Kondensatzufluß von  $987$  m<sup>3</sup> pro Tag erzielt. Bei Fördertests aus tiefer liegenden Regionen trat ein Gas-Öl-Gemisch zutage. Endgültige Aussagen über das Ausmaß des Fundes sind nach einer weiteren Bohrkampagne zu erwarten, die auf Anfang 1973 terminiert war. Die zweite Fundbestätigung kommt aus dem englischen Teil der Nordsee, von der Amoco, welche für eine im April 1972 fündig gewordene Bohrung Fördertestresultate von rund  $60\,000$  m<sup>3</sup> täglich bekanntgab. Das Vorkommen enthält auch Erdöl. Auch hier wurde hinzugefügt, daß man auch in tieferen Erdschichten auf Kohlenwasserstoffe gestoßen ist; nähere Angaben stehen zur Zeit noch aus. Eine von der Colorado-Interstate-Gesellschaft als Operator in griechischen Gewässern abgeteufte Offshore-Bohrung führte ebenfalls zum Erfolg. Die Bohrung befindet sich in einem Gebiet an der Küste von Kavala, in der Nähe der Insel Thasos. Aus dem in  $1650$  m Tiefe liegenden Lager konnten bei Tests  $53\,000$  m<sup>3</sup> pro Tag gefördert werden.

Usogas

## Chronik Informationen Literatur

### Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

#### Neue Mitglieder

Markus Aellen-Walti, dipl. Ing. Chem. ETH, Griebackerstraße 5, 8954 Geroldswil

Pierclaudio Bernasconi, dipl. Chem. ETH, Rothstraße 2, 8054 Zürich

Jacques Besse, dipl. Ing. Chem. ETH, Hammerstraße 101, 8032 Zürich

Charles Burkhardt, Ing., Gyrhaldenstraße 21, 8953 Dietikon  
Andres Denß, dipl. Chem. ETH, Schützenmattstraße 77, 4051 Basel

François Devaud, dipl. Ing. Chem. ETH, 10, chemin des Mésanges, 1700 Fribourg

Hans-Christoph Jost, dipl. Chem. ETH, Rehgütliweg 11, 8200 Schaffhausen

Heinrich U. Müller, dipl. Ing. Chem. ETH, Lindenstraße 25, 8307 Effretikon

Hans Stäuber, dipl. Chem. ETH, Unterer Stünziweg 106, 8942 Oberrieden

Anne Wagenknecht, dipl. Ing. Chem. ETH, chemin du Facteur, 1249 Aire-la-Ville

Guido Wicki, dipl. Ing. Chem. ETH, Kleegärtenstraße 25, 3930 Visp

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

### Chronik



**Professor  
Dr. Dr. med. h. c. Jakob Büchi  
zum 70. Geburtstag**

Am 25. Juli 1973 feiert Herr Professor Büchi seinen 70. Geburtstag. Nach Abschluß der Mittelschule in St. Gallen absolvierte der Jubilar sein Pharmaziestudium an der ETH Zürich und promovierte 1929 zum Doktor der Naturwissenschaften. Auf Beginn des Wintersemesters 1931/32 wurde er zum Privatdozenten ernannt und 1936 vom Bundesrat zum a. o. Professor für Arzneiformenlehre und Arzneidrogenpräparate gewählt. Im Herbst 1943 folgte er einem Ruf des Verwaltungsrates der Dr. A. Wander AG, Bern, zur Übernahme der Leitung der wissenschaftlichen Forschungsabteilung. Bereits im Juli 1944 kehrte er als Nachfolger seines verehrten Lehrers und Freundes Professor Dr. R. Eder auf den ordentlichen Lehrstuhl für pharmazeutische Chemie und Direktor des Pharmazeutischen Institutes an die ETH Zürich zurück.

Auf dem Gebiet der pharmazeutischen Chemie befaßte sich Jakob Büchi hauptsächlich mit analytischen und arzneimittelsynthetischen Problemen. Letztere umfassen Herstellung und pharmakologische Prüfung neuer Verbindungen der verschiedensten therapeutischen Stoffklassen wie Analgetica, Antipyretica, Antihistaminica, Lokalanästhetica, Psychopharmaca, Spasmolytica, Chemotherapeutica usw. Während der letzten 15 bis 20 Jahre galt sein besonderes Interesse aber Untersuchungen über Zusammenhänge zwischen Konstitution, physikalisch-chemischen Eigenschaften und pharmakologischer Wirkung von lokalanästhetisch wirkenden Verbindungen. Eine Zusammenfassung dieser Untersuchungen hat er selbst anlässlich seiner Abschiedsvorlesung «Gedanken zur Entwicklung von Arzneistoffen» an der ETH Zürich am 4. Juli 1972 gegeben.

Auf den 1. Oktober 1972 hat Jakob Büchi auf eigenen Wunsch seinen Lehrstuhl an der ETH Zürich aufgegeben und ist in den wohlverdienten Ruhestand getreten. Sein vierzigjähriges Wirken an der ETH Zürich ist sehr eng mit dem Pharmazeutischen Institut verbunden, dessen Leitung während 25 Jahren in seinen bewährten Händen lag. Als aufgeschlossener Lehrer hat er es immer wieder verstanden, seine Fachgebiete den Studenten nahezubringen und deren Interesse hierfür zu wecken und zu fördern. Seine starke Persönlichkeit und seine große Kapazität als Lehrer und Forscher haben es ihm immer wieder ermöglicht, Doktoranden und bewährte Mitarbeiter für seine Arbeiten zu gewinnen. Unter seiner Leitung haben 136 Pharmazeuten, Chemiker und Naturwissenschaftler den Dokortitel erworben. Alle haben mitgeholfen, die verschiedensten Forschungsprogramme ihres geliebten Lehrers zu bearbeiten, deren leitender Gedanke immer das Arzneimittel und seine Wirkung gewesen sind. Seine wissenschaftlichen Arbeiten zeichnen sich durch Gewissenhaftigkeit, klare Darlegung und unbestechliches Streben nach Wahrheit aus. Sie haben seinen Ruf als erfolgreicher Lehrer und Forscher im In- und Ausland geschaffen und erhalten, sie haben ihm die Achtung der Fachwelt erbracht. Die zahlreichen Ehrungen sind der verdiente Ausdruck seiner Anerkennung.

Seinen wertvollen Rat und seine Unterstützung hat Jakob Büchi auch jederzeit einem weiteren Kreis der schweizerischen Pharmazie uneigennützig zur Verfügung gestellt. Als Mitglied und seit 1955 als Präsident der eidgenössischen Pharmakopöekommission verdanken wir ihm die auf den 1. Januar 1972 in Kraft getretene *Ph. Helv. VI*. Mit seinen beiden Lehrbüchern *Galenisches Praktikum* und *Grundlagen der Arzneimittelforschung und der synthetischen Arzneimittel* hat er nicht nur in der Schweiz, sondern auch im Ausland Dank und Anerkennung gefunden. Die gesamtschweizerische Pharmazie, die Hochschule, Kollegen, Mitarbeiter und Schüler sind ihm zu bleibendem Dank verpflichtet für seine Tätigkeit im Dienste der Pharmazie. Sie alle gratulieren Jakob Büchi zu seinem 70. Geburtstag auf das herzlichste und danken ihm für seinen unermüdligen Einsatz und seine unschätzbaren Leistungen zum Gedeihen der Pharmazie und des Pharmazeutischen Institutes. Für die kommenden Jahre wünschen sie Jakob Büchi auch weiterhin ungebrochene Schaffensfreude und ein mit gleicher Frische und bester Gesundheit gesegnetes Leben gemeinsam mit seiner lieben und verehrten Gattin. X. P.

#### Ehrungen

*Paul-Karrer-Medaille*. Die Goldene «Paul-Karrer»-Medaille wurde dem Holländer *Egbertus Havinga*, Professor für organische Chemie an der Rijksuniversität Leiden, verliehen.

In der mit der Überreichung verbundenen Paul-Karrer-Vorlesung sprach der Geehrte über «Vitamin D, Example and Challenge».

Die National Academy of Science, Washington, wählte Prof. Dr. A. Eschenmoser zu ihrem Auswärtigen Mitglied.

Die holländische Naturforschende Gesellschaft hat Dr. Otto Isler, Leiter der chemischen Forschung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, in Würdigung seiner wissenschaftlichen Verdienste zu ihrem Auswärtigen Mitglied ernannt.

### Ernennungen



**Neuer Präsident der ETH Zürich.** Auf Antrag des Schweizerischen Schulrates hat der Bundesrat Prof. Dr. *Heinrich Ursprung*, ordentlicher Professor für Zoologie, als Nachfolger von Professor Hans Hauri zum Präsidenten der ETH Zürich gewählt. Er wird die ETH-Z gleichzeitig als Vizepräsident des Schweizerischen Schulrates in der Oberbehörde der beiden Technischen Hochschulen vertreten. Seine Amtszeit beginnt am 1. Oktober 1973. Der neue ETH-Präsident erwarb 1956 das Diplom als Naturwissenschaftler an der Universität Zürich und doktorierte bei Professor Ernst Hadorn mit einer Arbeit in experimenteller Entwicklungsbiologie. Nach Übersiedlung in die Vereinigten Staaten im Jahre 1961 war er bei der Atomic Energy Commission im Department of Biology der Johns Hopkins University in Baltimore tätig, zuletzt als Professor für Biologie. In der Forschung galt das Hauptinteresse von Professor Ursprung der Zelldifferenzierung bei der Entwicklung höherer Organismen. Es gelang ihm und seinen Mitarbeitern, neue Gen-Enzym-Systeme zu entdecken und neue Einblicke in biochemische Mechanismen der Zelle zu gewinnen. Aus seinem Laboratorium stammen frühe Arbeiten über Genregulation. Weitere Arbeiten betrafen elektronenmikroskopische Beiträge zur Entwicklungsbiologie und die Befruchtungsphysiologie. Seit seiner Wahl zum ordentlichen ETH-Professor im Jahre 1969 hat Professor Ursprung das neue Laboratorium für Entwicklungsbiologie der ETH-Z aufgebaut, und er war auch im Biologieunterricht an der Universität Zürich tätig. Der neue Präsident hat sich aktiv für die Studienreform eingesetzt. Im Schweizerischen Wissenschaftsrat war er Experte des Fachbereichs Biologie, und er ist Präsident der Schweizerischen Kommission für Molekularbiologie und der Schweizerischen Gesellschaft für Zell- und Molekularbiologie.

**Universität Basel.** Dr. phil. *Rolf Conzelmann* wurde zum außerordentlichen Professor für Infinitesimalrechnung und Darstellende Geometrie ernannt.

**Universität Zürich.** PD Dr. *Wolfgang Hennig* erhielt einen Lehrauftrag für das Gebiet der Molekularbiologie.

**Eidgenössische Technische Hochschule Zürich.** Dr. rer. nat. *Wilhelm Schmidt-Lorenz* wurde als ordentlicher Professor für Lebensmittel-Mikrobiologie gewählt, und Dr. sc. nat. *Hans-Jörg Leisi* als außerordentlicher Professor für Experimentalphysik. – Der Titel eines Professors wurde Dr. *Max Engeli*, Privatdozent für Numerisches Rechnen, verliehen. – Es haben sich habilitiert: Dr. *Hans Joachim Güntherodt*, Oberassistent am Laboratorium für Festkörperphysik, für das Gebiet «Experimentelle Physik der kondensierten Materie»; Dr. *Thomas M. Liebling*, dipl. El.-Ing., Oberassistent am Institut für Operations Research, für das Lehrgebiet «Operations Research»; Dr. *Jakob Vogel*, Lehrbeauftragter der ETH Zürich, für das Gebiet «Computer-Aided Design, insbesondere Analyse und Synthese elektrischer Netzwerke und Systemsimulation».

**Nestlé Alimentana AG.** Dr. *Jean C. Corthésy* ist aus Gesundheitsgründen als Präsident des Verwaltungsrates zurückgetreten. Zu seinem Nachfolger wurde *Pierre Liotard-Vogt* ernannt. Der neue Verwaltungsratspräsident bleibt Delegierter des Verwaltungsrates; Dr. Corthésy bleibt Mitglied des Verwaltungsrates und des Verwaltungsratsausschusses.

### Gestorben

**Dr. Joseph Brändle.** Am 18. Juni 1973 ist Dr. Joseph Brändle, ehemaliger Direktor der Ciba AG, gestorben. Dr. Brändle war während vielen Jahren in der obersten Geschäftsleitung der Ciba AG tätig. Seine Mitarbeit in den verschiedensten Bereichen war getragen von einem umfassenden juristischen Wissen und gekennzeichnet durch selbstlose Hingabe und Offenheit sowie durch ein hohes Pflichtbewußtsein. Gesundheitliche Rücksichten zwangen den Verstorbenen nach über 30-jährigem aktivem Wirken im Frühjahr 1971 zum Rücktritt.

## Berichte Informationen

### 20jähriges Bestehen der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen

Am 20. Juni 1973, dem Eröffnungstag des Europäischen Treffens für chemische Technik und der ACHEMA 1973, jährt sich zum zwanzigstenmal der Gründungstag der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen. Die Gründungsurkunde wurde im Jahr 1953 von 15 technisch-wissenschaftlichen Vereinen, darunter der Schweizerische Chemiker-Verband, aus acht europäischen Ländern unterzeichnet. In der Zwischenzeit ist die Mitgliederzahl auf 48 Vollmitglieder aus zwanzig Ländern Europas, darunter auch Jugoslawien, Tschechoslowakei und Polen, und 12 korrespondierenden Vereinen aus Übersee angewachsen. Ein weiterer Aufnahmeantrag liegt aus Ungarn vor. Damit kann die Föderation 70 000 Chemie-Ingenieure, Chemiker, Physiker und Ingenieure repräsentieren.

Die Föderation ist ein freiwilliger Zusammenschluß der Vereine der Wissenschaftler und Techniker in Europa, die den Zweck hat, den allgemeinen Fortschritt der chemischen Technik über die Ländergrenzen hinaus zu fördern. Sie soll dazu beitragen, die wissenschaftliche und wirtschaftliche Entwicklung sowie die Anwendung chemischer Herstellungsverfahren zu beschleunigen.

Zu diesem Zweck wurden Arbeitsgruppen eingerichtet, in die aus jedem in der Föderation durch Mitgliedsvereine

vertretenen Land je zwei Delegierte entsendet werden können. Diese Arbeitsgruppen arbeiten auf den Gebieten: Chemische Reaktionstechnik / Destillation, Absorption und Extraktion / Filtration / Kristallisation / Lebensmittel / Routine-Rechenprogramme und Anwendung elektronischer Rechenanlagen in der chemischen Technik / Schüttgutmechanik / Süßwasser aus dem Meer / Statische Elektrizität in der Industrie / Transportvorgänge in nicht-Newton'schen Flüssigkeiten / Zerkleinern.

Die Gründung neuer Arbeitsgruppen für die Gebiete «Aspekte des Chemie-Ingenieur-Wesens für den Umweltschutz», «Schadensverhütung in der Verfahrensindustrie» und «Wissenschaftliche Information und Dokumentation für das Chemie-Ingenieur-Wesen» steht bevor.

Außerdem spielen die von den Mitgliedervereinigungen veranstalteten wissenschaftlich-technischen Tagungen, Symposien und Kongresse eine große Rolle für den Erfahrungsaustausch und für die persönliche Kontaktaufnahme von Wissenschaftlern und Technikern.

D. B.

### Ein Bewertungsschema für Projekte der Grundlagenforschung

In den Vereinigten Staaten sind seit etwa zwei Jahren viele Laboratorien, die reine Grundlagenforschung betreiben, in finanzielle Schwierigkeiten geraten. Der Zufluß von Mitteln von öffentlichen Körperschaften und aus privaten Quellen, früher sehr großzügig und oft mit wenig Kritik gewährt, ist drastisch gedrosselt worden. Folgen dieser Verknappung sind einerseits Einschränkungen, die bis zur Stilllegung aufwendiger Forschungseinrichtungen führten (siehe nachfolgenden Hinweis: Inrescor), andererseits ein Kampf der Bewerber um Anteile am Rest der Mittel, der übriggeblieben ist. Dieser Kampf hat die meisten der betroffenen Institute vor eine Situation gestellt, die sie unerwartet und zunächst völlig unvorbereitet getroffen hat. Es galt daher, Methoden zu entwickeln, um in der Konkurrenz um die Subsidien mit Aussicht auf Erfolg bestehen zu können.

Über eine solche Methode, die seit einiger Zeit in Oak Ridge National Laboratory Anwendung findet, berichtete Dr. A. Furrer vom EIR (Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung, Würenlingen) in einem Kolloquiumvortrag. Es handelt sich um ein Schema zur objektiven Bewertung von Forschungsprojekten, ein auf bestimmten Kriterien beruhendes Evaluationsverfahren. Bisher sind in Oak Ridge zwölf verschiedene Projekte aus acht Divisionen dieser Prüfung mit «recht ermutigenden Resultaten» unterworfen worden. Dabei handelte es sich sowohl um Projekte, die bereits durchgeführt waren oder noch in Arbeit standen, als auch um erst geplante Forschungsvorhaben.

Das Schema umfaßt neun Kriterien, die in drei Kategorien, innere, äußere und strukturelle Kriterien aufgeteilt und durch je einen Fragenkatalog spezifiziert sind.

*Innere Kriterien* sind jene, welche sich mit der Qualität oder Forschungsarbeit befassen in bezug auf den Forschungsweig, dem sie angehört. Sie sind unabhängig vom Ort, wo eine Arbeit durchgeführt wird, und finden Anwendung auf Projekte von Hochschulen, Instituten oder der Industrie. In diese Kategorie fallen vier Kriterien: 1. Potentielle Auswirkung, 2. Erfolgswahrscheinlichkeit, 3. Produktivität, 4. Ruf und Ansehen des Institutes oder der Forscher.

*Äußere Kriterien* befassen sich mit dem Wert von Forschungsarbeiten für Arbeiten, die außerhalb des eigenen Forschungszweigs liegen, d. h. mit Rückwirkungen auf andere wissenschaftliche Disziplinen, auf Probleme der Technik, auf Ziele der Gesellschaft (Kriterien 5 und 6).

*Strukturelle Kriterien* sind institutsbezogen, die also von den Interessen des eigenen Instituts, den vorhandenen An-

lagen und dem verfügbaren Personal abhängen. Dazu kommt die Rücksicht auf das Interesse, die Leitbilder der am Institut übergeordneten Körperschaft (Kriterien 7 bis 9).

Bei der Evaluation eines Forschungsprojekts werden alle Kriterien anhand der spezifischen Fragen voneinander unabhängig bewertet, oft unter Beizug von außenstehenden Fachleuten. Die Wertskala beginnt mit Null und endet in ganzzahligen Schritten beim maximalen Wert 10.

PLK

### Inrescor, Aktiengesellschaft für industrielle Forschung und Strahlennutzung

Wir haben in Heft 5/73 der *Chimia*, Seite 303, die Pressemitteilung wiedergegeben, wonach die Inrescor ihren Betrieb infolge mangelnder Aufträge auf den 1. August 1973 einstellt. Es wird uns noch die folgende ergänzende Betrachtung von der Inrescor zur Verfügung gestellt:

Die drei Aktionärsfirmen, Oerlikon-Bührle Holding AG, Zürich, Heberlein Holding AG, Wattwil, und Lonza AG, Basel, trafen den schwerwiegenden Entscheid. Weil das Auftragsvolumen der Aktionärsfirmen sowie von Dritten nicht mehr ausreicht, um kostendeckend zu arbeiten. Die Beurteilung der zukünftigen Entwicklung der Auftragsforschung läßt keine Verbesserung in den kommenden Jahren erwarten. Dies nicht zuletzt auch wegen der Auswirkung der Konjunkturdämpfungsmaßnahmen auf die Industrie. Zudem fehlen in der Schweiz staatliche Forschungsaufträge an private Unternehmen, im Gegensatz zu Ländern wie den USA, Deutschland, Frankreich und Großbritannien.

Es sei auf die Pionierarbeit hingewiesen, welche die Inrescor auf dem Gebiete der Strahlennutzung in der Schweiz und über die Grenzen hinaus seit einem guten Jahrzehnt geleistet hat. Schwerpunkte ihrer Anstrengungen bildeten die stahlungschemischen Forschungsarbeiten sowie die Methoden zum Einsatz von Isotopen für meßtechnische Zwecke, für die zerstörungsfreie Werkstoffprüfung und die Tracer-Technik.

Einen größeren Aufschwung erfuhren vor allem die Forschungsarbeiten im Sektor Strahlungschemie, wobei einerseits die Strahlung zur Modifikation von Polymeren und andererseits zur Abtötung von Mikroorganismen ausgenützt wurde.

Zu den schon anfangs der sechziger Jahre begonnenen Arbeiten zur stahlungschemischen Veredelung natürlicher und synthetischer Fasern kamen im Laufe der Jahre noch weitere Anwendungsgebiete hinzu, wie z. B. die Härtung von Lacken, die Herstellung neuartiger Polymere nach dem Emulsionsverfahren, die Modifikation von Kunststoffen mittels Propfung und Vernetzung, die Konservierung von Lebensmitteln, die Pasteurisation von Klärschlamm, usw. Wegen der relativ hohen Kosten und des mit dieser neuen Technologie verbundenen beträchtlichen Erfolgsrisikos wurden in mehreren Fällen sogenannte Forschungsgemeinschaften zwischen horizontal und vertikal gelagerten Firmen gegründet. Gerade hier hat Inrescor in der Schweiz neue Wege der Gemeinschaftsforschung aufgezeigt. Im Falle der Lebensmittelbestrahlung konnte sogar eine paritätische Finanzierung zwischen Bund und Industrie erreicht werden.

In den Jahren 1969/70, dem Höhepunkt der strahlungschemischen Forschung, beschäftigte Inrescor in ihrer Abteilung für Strahlenchemie sieben Akademiker auf vier Großprojekten: das größte industrielle Team Europas in der angewandten Strahlenforschung. Der Forschungsumsatz erreichte in dieser Zeit 80 bis 90 % des Drittforschungsumsatzes und machte etwa ein Drittel des gesamten Forschungsvolumens der Inrescor aus.

Obwohl seit dieser Zeit die Anwendung gewisser industrieller Strahlenverfahren zugenommen hat, hat sich nach dem Beispiel der USA und als Folge eines ungünstigen

ökonomischen Klimas ein starker Rückgang der angewandten strahlungschemischen Forschung eingestellt. Ein Aufschwung ist wohl erst dann zu erwarten, wenn im Zeichen einer konjunkturellen Belebung wieder vermehrt Gelder für langfristige Risikoforschung zur Verfügung stehen und einzelne Strahlungsprozesse den hohen ökonomischen und qualitativen Anforderungen der Industrie genügen können. Die Anzeichen deuten darauf hin, daß dies nur in einigen ausgewählten Fällen möglich sein wird. Auch im Ausland findet trotz großzügiger Unterstützung durch staatliche Aufträge eine Straffung und Umstrukturierung der strahlungschemischen Forschung statt.

### Schweizerische Gesellschaft Pro Technorama

Aus dem Jahresbericht 1972

In einem Vortrag zeigte A. Frischknecht anhand von Beispielen ausländischer Institutionen in Bild und Ton eine Fülle von möglichen Aufgaben des Technoramas. Architekt F. Amrhein orientierte über den Wandel des Technorama-Projektes.

Die Gesellschaft konnte auch 1972 wieder einen Beitrag von 60 000 Franken an die Betriebskosten der «Stiftung Technorama der Schweiz» leisten.

Gegen Ende des Berichtsjahres wirkte die Gesellschaft – einem Gesuch des Regierungsrates des Kantons Bern entsprechend – an einem Gutachten über eine Privatsammlung in Jegensdorf mit.

Die Zusammenarbeit mit der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich entwickelte sich erfreulich. Der Präsident der Gesellschaft wirkte in einer Kommission mit, die im Frühjahr 1972 im Rahmen der Abteilung XII A technikgeschichtliche Vorlesungen organisierte.

Der Mitgliederbestand betrug Ende 1972 1792 Einzelmitglieder (Vorjahr 1837), 71 Vereine (71) und 187 Firmen (194).

Die nun folgenden Auszüge aus dem Geschäftsbericht der «Stiftung Technorama der Schweiz» orientieren über die wichtigsten Arbeiten im Zuge der Realisierung des Technoramas:

«Die erste Hälfte des Berichtsjahres stand im Zeichen der *Planung*. Waren die Arbeiten im Vorjahr gut angefallen, zeigte sich im Januar/Februar 1972, daß das Wunschprogramm auf eine Projektgröße führte, die den früher festgelegten Rahmen zu sprengen drohte. Der Leitende Ausschuss entschied sich in einer zweitägigen Arbeitstagung mit dem Planungsteam, das Projekt den Mitteln anzupassen und das Raumprogramm zu straffen. Schmerzliche Abstriche waren nötig, um dieser Forderung zu entsprechen. Das Planungsteam legte im Sommer 1972 ein minimales, aber *ausbaufähiges Projekt* vor: Anstelle der verschiedenen differenzierten Baukörper des Projekts 68 ist eine einzige Halle getreten. Schräge, außerhalb der Längsfassade sichtbare Abstützungen tragen ein abgeknicktes Flächentragwerk als Dach über den Technorama-tätigkeiten.

Das Gebäude (40,8 m × 86,4 m) ist an beiden Stirnseiten beliebig erweiterbar. Die besondere Konstruktionsweise des Daches erlaubt es, auf einem engen Grundraster über der Ausstellungsfläche Einzellasten aufzuhängen und je nach Bedarf Kranbahnen anzuordnen, was die Gestaltung und das Auswechseln von Ausstellungen erleichtert. Der Besucher betritt die stützenfreie Großraumhalle in der Mitte der Längsseite auf Niveau + 3,6 m, wo sich auch die wichtigsten Besucherdienste wie Freihandbibliothek, Restaurant, Information befinden. In der Randzone im zweiten Stock sind Büros und Institut für Technikgeschichte, im Parterre Werkstätten und Freizeitlabors angeordnet. Der übrige Teil der Halle, rund 3500 m<sup>2</sup>, steht für wechselnde Ausstellungen zur Verfügung.

Unmittelbar nach Erscheinen des Planungsberichtes wurden die Kreditbegehren an die Stadt Winterthur, den Kanton Zürich und die Schweizerische Eidgenossenschaft gestellt. Der Stadtrat von *Winterthur* verabschiedete im November folgende Anträge zuhanden der Gemeinde:

- Gewährung eines unentgeltlichen Baurechtes auf dem für den Bau des Technoramas in Aussicht gestellten Terrain von rund 50 000 m<sup>2</sup> an der Frauenfelderstraße (Landwert ungefähr 5 Millionen Franken) für 99 Jahre.
- Gewährung eines Baubeitrages von maximal 2,5 Millionen Franken.
- Gewährung einer Defizitgarantie an die Betriebskosten von 200 000 Franken.

Der Große Gemeinderat stimmte zu Beginn des neuen Jahres diesem Antrag mit großem Mehr zu. Die Beschlüsse unterliegen der Volksabstimmung, die voraussichtlich im Herbst 1973 stattfinden wird.»

### Le pétrole – situation actuelle et perspectives d'avenir \*

L'OCDE vient de publier un rapport général sur les principales caractéristiques de l'offre et de la consommation de pétrole dans la zone OCDE en regard de la situation pétrolière internationale. Ce rapport, qui a été établi par le Comité du Pétrole de l'Organisation, analyse l'évolution qui a transformé pendant la dernière décennie un marché favorable à l'acheteur en un marché favorable au vendeur. Il contient des prévisions sur les tendances probables d'ici 1980, et décrit aussi l'évolution des politiques gouvernementales dans le domaine du pétrole.

Ce rapport, qui est l'aboutissement du premier examen général effectué par le Comité depuis la publication *Le pétrole aujourd'hui, 1964*, traite en dix chapitres des points suivants: la place prépondérante que le pétrole occupe dans les bilans énergétiques globaux des pays membres; son importance croissante, en valeurs absolue et relative, comme source d'énergie et d'alimentation de l'industrie chimique; les ressources actuelles et futures en pétrole; les sources d'approvisionnement; l'évolution et les tendances futures du raffinage et des transports pétroliers; les problèmes d'environnement; les besoins d'investissement; et les prix des produits pétroliers. Le rapport contient quelque 100 tableaux et graphiques et se termine par des monographies établies par les 23 pays membres.

Le rapport donne un tableau de la situation jusqu'au milieu de 1972. Il constitue une source importante de documentation pour l'étude générale des problèmes énergétiques à long terme et des questions connexes, à laquelle l'Organisation se livre actuellement, conformément à une décision prise en mai 1972 par le Conseil de l'OCDE réuni au niveau des ministres.

\* *Le pétrole – situation actuelle et perspectives d'avenir*, 317 pages, Organisation de Coopération et de Développement Economiques, Paris 16<sup>e</sup>. Fr. S. 20.

### Die größten Schweizer Unternehmen im Jahre 1972

Nach einer Aufstellung der Schweizerischen Bankgesellschaft steht der Nestlé-Konzern mit einem konsolidierten Jahresumsatz von 15,8 Milliarden Franken erneut an der Spitze der größten Industrieunternehmen der Schweiz; es folgen die Ciba-Geigy mit 8,1 Milliarden Franken und Brown Boveri mit 6,4 Milliarden Franken Umsatz. Der Pharma-Konzern Hoffmann-La Roche nimmt auf Grund des erstmals bekanntgegebenen Umsatzes von 4,8 Milliarden Franken den vierten Rang ein. Das Umsatzwachstum der bedeutendsten Industrieunternehmen zeigt gegenüber 1971 eine leichte Abschwächung.

## Bücher

**Annual Reports on NMR Spectroscopy**, Vol. 5A. Herausgegeben von *E. F. Mooney*. XII + 696 Seiten. Academic Press, London/New York 1972. Gebunden £ 13.00.

Der vorliegende Band beginnt mit zwei Übersichtsartikeln über  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie (mit je über 500 Literaturstellen), welche vorwiegend Arbeiten aus dem Jahr 1970 zusammenfassen. Die nächsten zwei Beiträge über Anwendungen der Kernresonanzspektroskopie bei den Untersuchungen von Kohlehydraten und über heteronukleare Doppelresonanz fassen Neuentwicklungen auf diesen Gebieten zusammen und dienen als Ergänzung zu früher erschienenen Arbeiten (in Band 2 bzw. Band 1) in dieser Serie. Anschließende Arbeiten befassen sich mit Stickstoff-Kernresonanz sowie mit Aluminium- und Gallium-Kernresonanz. Der letzte Beitrag schließlich beschreibt die Fourier-Transform-NMR-Spektroskopie. Alle diese Beiträge können den in den entsprechenden Gebieten tätigen Spezialisten zur Lektüre empfohlen werden. Leider sind die meisten diskutierten Arbeiten schon mehrere Jahre alt, was den praktischen Wert dieses Buches entscheidend vermindert. Es wäre wünschenswert, daß Herausgeber und Verleger mindestens solche Bücher, die ausschließlich zusammenfassende Artikel enthalten, in der Herstellung besonders speditiv behandeln.

E. Pretsch

**Electrochemistry of Cleaner Environments** (Die Elektrochemie einer saubereren Umwelt). Herausgegeben von *John O'M. Bockris*. 296 Seiten. Plenum Press, New York/London 1972. Gebunden \$ 26.-.

Die meisten Bücher über die fortschreitende Zunahme der Umweltbelastung gehen von der Voraussetzung aus, daß unbeschränktes Wachstum auf beschränktem Raume unverträglich ist, und fordern für die Zukunft eine Welt ohne materielles Wachstum, in der Verbrauch und Umsatz von Materie und Energie einen selbstregenerierenden Stationärzustand erreichen. Dieses Buch ist eine Ausnahme; einige Elektrochemiker zeichnen das utopische Bild einer modernen Gesellschaft, in der schmutzige fossile Energie durch «saubere» elektrische Energie ersetzt wird, die für die nächsten Millionen Jahre scheinbar unbegrenzt zur Verfügung stehen soll. Diese elektrische Energie würde mittels Uran und Thor aus Gesteinen und vom Deuterium des Meerwassers mit Hilfe von Atomreaktoren (Brüte- und Fusionsreaktoren) gewonnen. Der Ersatz von Geld und Gold durch Kilowatt führt zu den Vorstellungen von auf dem Meer schwimmenden Energiezentren und von agro-industriellen Komplexen, die als Nebenprodukte der elektrischen Energie Süßwasser, Kunstdünger, Soda, Chlor, Wasserstoff, Sauerstoff, Aluminium usw. produzieren und mit denen Wüsten in fruchtbare Gebiete umgewandelt werden können. Dadurch könnte nach Auffassung der Autoren eine immer wachsende Bevölkerung mit einem immer höheren Lebensstandard ernährt und versorgt und Luft und Wasser in pristiner Sauberkeit erhalten werden. – Verschiedene Kapitel zeigen die Möglichkeiten der Anwendung moderner elektrochemischer Technologie in Luft- und Abwasserreinigung, in der Entwicklung von Batterien für automotiven Transport, der Verwendung von elektrisch gewonnenem Wasserstoff als transportabler und speicherbarer Energiequelle auf. Diese kompetenten Abhandlungen werden ergänzt durch eine ausgezeichnete Diskussion von G. N. Plass über den Einfluß der Verbrennung fossiler Brennstoffe ( $\text{CO}_2$  und Trübstoffe) auf das Klima. – Leider haben die Autoren nicht berücksichtigt, daß die Natur ein vielseitig ineinandergreifendes Räderwerk ist, daß sich einzelne biologische Prozesse oder hydrogeologische Kreisläufe nicht beschleunigen lassen, ohne Nebenwirkungen auf andere

zu erzeugen, und daß die Verunreinigung der Umwelt mit dem Ausmaß des Verbrauches von Energiereserven durch eine vermehrte Degradierung von Energie (Entropieproduktion, Wärmebelastung, Störung der ökologischen Regelmechanismen, usw.) verknüpft ist und daß ein vermehrter Energiefluß schließlich die Lebensgrundlagen der Menschheit zerstören wird.

Werner Stumm

**Progress in Phytochemistry**, Vol. 3. Herausgegeben von *L. Reinhold* und *Y. Liwshitz*. XII + 375 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 9.50.

Die sechs Übersichtsarbeiten des dritten Bandes dieser jährlich fortgeführten Reihe referieren nicht nur die neueren Forschungsergebnisse (Literatur bis etwa 1971), sondern enthalten auch genügend Grundlagen, um einem interessierten Nichtfachmann eine Einführung in das betreffende Teilgebiet der Phytochemie zu gewähren. Jede Arbeit ist von namhaften Forschern in ihrem eigenen Stil verfaßt. Drei Arbeiten befassen sich mit isoprenoiden Verbindungen: Das Kapitel über «die Biosynthese der Pflanzensterine» (*L. J. Goad, T. W. Goodwin*) behandelt insbesondere auch die in den letzten Jahren untersuchten stereospezifischen Biosyntheseschritte. Die «Bicyklischen Diterpene» (*J. R. Hanson*) und «die Steroid-Sapogenine der Dioscoreaceen» (*K. Takeda*) werden vor allem in chemischer Hinsicht dargestellt. In einem weiteren Kapitel wird «die Biosynthese der Mutterkorn-Alkaloide» (*R. Thomas, R. A. Bassett*) behandelt unter Einbezug der seit 13 Jahren möglich gewordenen Untersuchung an *In-vitro*-Kulturen des Mutterkorn-erregers *Claviceps*. Zwei Arbeiten beschränken sich nicht auf eine bestimmte Stoffklasse: In den «Methoden zur Untersuchung der Biosynthese in höheren Pflanzen» (*S. A. Brown, L. R. Wetter*) werden allgemeine Grundsätze mit Beispielen aus der Literatur erläutert. Im sehr prägnant abgefaßten Kapitel über «die Verwendung von Daten der vergleichenden Aminosäuresequenzanalyse bei Evolutionsstudien in höheren Pflanzen» (*D. Boulter*) werden die Untersuchungsmethoden und -ergebnisse mit denen aus tierischen Systemen verglichen. Der Band enthält somit eine heterogene Sammlung von einzelnen, sehr lesenswerten Zusammenfassungen über aktuelle Themen der Naturstoffchemie und -biochemie.

A. Boschetti

**Organic Reactions**, Vol. 19. Herausgegeben von *W. G. Dauben*. IX + 434 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 9.75

Band 19 ist dem Andenken an den Gründer der Reihe, Professor Rogers Adams (1889–1971), gewidmet. Er enthält die monographische Behandlung der folgenden Reaktionstypen: Conjugate Addition Reactions of Organocopper Reagents (*G. H. Posner, Johns Hopkins University, Maryland*); Formation of Carbon-Carbon-Bonds via  $\pi$ -Allylnickel Compounds (*M. F. Semmelhack, Cornell University, Ithaka*); The Thiele-Winter Acetoxylation of Quinones (*J. F. W. McOmie und J. M. Blatchly, University of Bristol*); Oxidative Decarboxylation of Acids by Lead Tetraacetate (*R. A. Sheldon und J. K. Kochi, Shell-Laboratorium, Amsterdam bzw. Indiana University, Bloomington*). Alle vier Kapitel sind übersichtlich dargestellt. Sie enthalten für den Synthetiker viel nützliche Information, die sonst mühsam zusammengesucht werden müßte. Einige der genannten Reaktionen sind erst vor wenigen Jahren entdeckt worden und befinden sich jetzt, da sie ganze neue Möglichkeiten geschaffen haben, in noch nicht absehbarer Entwicklung. – Von der Seite der Benutzer früherer Bände dieser Reihe stellt sich immer mehr die Frage nach der Nachführung und Ergänzung früherer Beschreibungen von wichtigen Reaktionen. Es ist zu hoffen, daß die Herausgeber diese Probleme z. B. mit Hilfe von Ergänzungsbanden lösen können.

C. H. Eugster

**Organic Reaction Mechanisms.** An annual Survey covering the Literature 1971. Herausgegeben von B. Capon und C. W. Rees. X+648 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 16.00.

Diese seit sieben Jahren herausgegebenen Übersichten referieren die im Laufe eines Jahres erschienenen Arbeiten über Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie; der vorliegende Band umfaßt Publikationen aus dem Zeitraum zwischen Dezember 1970 und November 1971. Am ursprünglichen Konzept der Unterteilung des umfangreichen Stoffes ist gegenüber früheren Jahrgängen nichts geändert worden. Das Festhalten an der gewählten Form ist, da sie sich bewährt hat, berechtigt und erleichtert dem regelmäßigen Leser die Orientierung. Für die einzelnen Kapitel zeichnen verschiedene Autoren als verantwortlich. Das Buch umfaßt die folgenden Kapitel: Carbonium-Ionen; nukleophile aliphatische Substitution; Carbanionen und elektrophile aliphatische Substitution; Eliminierungsreaktionen; Additionsreaktionen; nukleophile aromatische Substitution; elektrophile aromatische Substitution; molekulare Umlagerungen; Radikalreaktionen; Carbene und Nitrene; Reaktionen von Aldehyden, Ketonen und deren Derivate; Photochemie; Oxydationen und Reduktionen. Es ist aus dieser Zusammenstellung der Kapitel ersichtlich, daß die Übersicht als umfassend gewertet werden darf, und dementsprechend vermitteln die einzelnen Kapitel eine lückenlose Darstellung der im angegebenen Zeitraum erschienenen Arbeiten. O. Schindler

**Die Struktur der Proteine.** Von H. Fasold. Chemische Taschenbücher, Band 12. X + 298 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1972.

Kürzlich ist in der Reihe der Chemischen Taschenbücher der seit einiger Zeit erwartete Band über die Struktur der Proteine erschienen. – Nach einem ersten Kapitel über Aminosäuren, Peptide und die Peptidbindung wendet sich der Autor den gebräuchlichen Methoden zur Isolierung und Charakterisierung der Proteine zu, wobei hauptsächlich die fraktionierte Fällung, chromatographische Verfahren, Elektrophorese und Ultrazentrifugierung beschrieben werden. Die folgenden drei Kapitel sind strukturellen Problemen gewidmet, nämlich der Aufklärung der Primärstruktur, der Raumstruktur der Peptidkette (Sekundär- und Tertiärstruktur) und der Quartärstruktur. Neben der Behandlung von chemischen und physikalischen Arbeits- und Analysemethoden sind diese Kapitel mit reichhaltigen Beispielen bekannter Sequenzen und Proteinstrukturen versehen. Im 6. Kapitel wird sodann anhand des Myoglobins und der Hämoglobinuntereinheiten die Evolution eines Proteinmoleküls beschrieben. Die Denaturierung mit einer Behandlung ihrer Vorgänge und Methoden zu deren Beobachtung (Rotationsdispersion und Zirkulardichroismus) bilden den Inhalt des 7. Kapitels. Anschließend folgt eine ausführliche Abhandlung über Enzyme, die, begonnen bei einer Betrachtung des aktiven Zentrums und dessen Wirkungsweise, zur Enzymkinetik führt und dann u. a. auch eine Besprechung des symmetrischen Modells nach Monod *et al.* und des Modells nach Koshland *et al.* enthält. Allosterische Enzyme und Isoenzyme bilden den Inhalt weiterer Abschnitte innerhalb dieses Kapitels. Im 9. Kapitel werden Beispiele einiger Proteinfamilien behandelt. Hier finden sich Angaben über Bau und Verhalten von Strukturproteinen, über Eigenschaften der wichtigsten Proteine des Blutplasmas einschließlich Immunglobuline und Aspekte des Immunmechanismus, Komplement und Proteine des Gerinnungssystems. Jedes Kapitel ist mit einem Literaturverzeichnis versehen, in dem die wichtigsten Originalzitate bis ungefähr zum Jahr 1970 Berücksichtigung fanden. Dem Autor ist es gelungen, ein umfangreiches Fachgebiet mit vielfältigem Tatsachenmaterial

in seinen wesentlichen Zügen zu vermitteln. Das Buch enthält neben umfassenden Grundlagen auch zahlreiche Erkenntnisse der modernen Proteinforschung und vermag dadurch sowohl den Anfänger wie auch den Fachmann anzusprechen. E. E. Rickli

**Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie.** System No. 49: Niob, B 4, VI, XIV + 473 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1973. Gebunden DM 641,-.

Der Band «Niob» B 4, der die Dokumentation über dieses Element abschließt, enthält die drei Abschnitte «Oxonibate der Alkalimetalle» (195 Seiten), «Niobverbindungen mit weiteren Kationen und Anionen» (169 Seiten) und «Kohlenstoffverbindungen des Niob» (109 Seiten). Der erste Teil knüpft unmittelbar an Band «Niob» B 3 (Oxonibate) an. Als wichtigste Verbindungen werden hier  $\text{LiNbO}_3$  (80 Seiten),  $\text{NaNbO}_3$  (19 Seiten) und  $\text{KNbO}_3$  (14 Seiten) diskutiert. In der üblichen Reihenfolge folgt nach «Bildung und Darstellung», «Kristallographische Eigenschaften», «Mechanische Eigenschaften» ein besonders ausführliches Datenmaterial über die elektrischen und optischen Eigenschaften, wobei sehr viel Information in der Form von Tabellen und Diagrammen präsentiert wird. Im zweiten Abschnitt wird nach der Behandlung der ternären Nb-Halogenide eine große Anzahl weiterer ternärer und quaternärer Verbindungen zusammengestellt, wie Boride, Carbide, Nitride mit verschiedenen Metallen. Ebenfalls im zweiten Abschnitt sind Metall-Niob-Verbindungen mit Carbonsäuren, Alkoholen, Silicat usw. untergebracht. Die entsprechenden binären Verbindungen dagegen sind bereits Gegenstand des dritten Abschnittes. Anschließend werden die Nioborganischen Verbindungen zusammengestellt. Den Abschluß bildet die Dokumentation über die Koordinationsverbindungen mit neutralen und innerkomplexbildenden Liganden. Die enorm große Vielfalt der Substanzen im zweiten und dritten Abschnitt bringt es mit sich, daß diese Abschnitte nicht die geschlossene und übersichtliche Präsentation aufweisen wie der erste Teil des Bandes. Die Literatur ist bis Ende 1971 vollständig erfaßt, teilweise wurden Arbeiten des Jahres 1972 noch berücksichtigt. A. Ludi

## 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. 10, 85. Jahrgang, Zweites Mai-Heft 1973: Die Entstehung des Lebens, M. Paecht-Horowitz. – Molekulare Hysterese und ihre kybernetische Bedeutung, E. Neumann.

Nr. 11, 85. Jahrgang, Erstes Juni-Heft 1973: Lichtleitsysteme für das ultraviolette Spektralgebiet, H. Dislich und A. Jacobsen. – Elementarer Schwefel – ein aktuelles Problem in Theorie und Praxis, M. Schmidt. – Hydrazidiny-Radikale: 1,2,4,5-Tetraazapentenyle, Verdazyle und Tetrazolinylyle, F. A. Neugebauer. – Bredt-Verbindungen und Bredt-Regel, G. Köbrich.

**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. 9 und 10, 45. Jahrgang, Mai 1973: Zur Berechnung chemischer Gleichgewichte bei hohen Drücken, S. Peter und H. Wenzel. – Stagnierende Zonen und Kurzfluß in Rührereinheiten. Teil II: Experimentelle Ergebnisse, Anwendung und Erweiterung der Systemmodelle, W. Gestrich und E. Otto. – Benetzungskinetik an Glaspulverschüttungen, B. Schindler und P.-J. Sell. – Grenzschichtuntersuchung zum Schmelzspinnprozeß, H. Eickhoff. – Experimentelle Untersuchungen und Digitalrechner-Simulation des instationären Betriebsverhaltens von Trenndüsen-Kaskaden für die  $^{235}\text{U}$ -Anreicherung, W. Fritz, P. Hoch, G. Linder, R. Schäfer und R. Schütte. – Kreislaufapparaturen für reaktionskinetische Messungen, G. Luft, R. Römer und H. Röder. – Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der Gaslöslichkeit in Wasser, W. Schröder.

Nr. 11, 45. Jahrgang, Juni 1973: Verfahren zur Beurteilung der Festigkeit von Apparatebauteilen, K. Wellinger, K. Kußmaul und E. Krägeloh. – Ursachen und Bewertung von Eigenspannungen, U. Wolfstieg und E. Macherauch. – Versteifte und abgesetzte Schalen. Stabilitätsuntersuchungen an dünnwandigen Kreiszyllindern unter axialsymmetrischer Belastung, Maria Eßlinger. – Bemerkungen zur Beurteilung von rechnerisch ermittelten Rohrplattenspannungen, B. Barp und R. Angehrn. – Abdichtung von rotierenden Wellen, E. Ernst. – Sicherheitsventile im Apparatebau. Bauarten, Auslegung für den Brandfall, Vorausberechnung der Geräuschemissionen und -immissionen, M. Grashof. – Einsatz von Berstsicherungen bei langsamem und schnellem Druckanstieg, C. Donat. – Tendenzen der Werkstoffentwicklung, H. Spähn. – Einleitung von Kräften und Momenten in Kreiszyllinderschalen, D. Lambrecht. – Probleme der Stabilitätsberechnung von Doppelmantel- und Vakuumbehältern im chemischen Apparatebau, J. Ciprian. – Festigkeit und Berechnung von Apparateflanschen, H. Bühner. – Der Komplex Flansch/Dichtung/Schraubverbindungen, H. Kreppel.

**Chemiker-Zeitung.** Chemie, Technische Chemie, Chemiewirtschaft. Redaktion: PD Dr. Klaus Maas, Dr. Heinz Möllinger, Prof. Dr.-Ing. Hermann Vollbrecht, Dipl.-Ing. Erik Zimmer. Verleger und Herausgeber: Dr. A. Hüthig, D-6900 Heidelberg.

Nr. 6, 97. Jahrgang, Juni 1973: Die Entwicklung des Primärenergieverbrauchs und zukünftige Möglichkeiten der Veredlung und Verwendung von Steinkohle, W. Peters und H.-D. Schilling. – Erdgas – Bedeutung als Energieträger und als Rohstoff, H. Pichler und Th. Heike. – Erdöl – Gewinnung, Verarbeitung und wirtschaftliche Bedeutung, M. Kerl. – Uran – Anreicherung bei geologischen Vorgängen und bei der Erzaufbereitung, H. D. Fuchs und H. Geier. – Aluminium – Rohstoffgrundlage, Gewinnung und Verarbeitung, G. Winkhaus und W. Gruhl. – Titan und seine heutige technische Bedeutung, H. Rechmann. – Verbrauchsentwicklung und Versorgungslage bei den Edelmetallen, F. Sperner. – Zur Gewinnung, den Eigenschaften und Anwendungen von Zinn und den selteneren Metallen Gallium, Indium, Selen, Tellur, Wismut, Niob und Tantal, J. Van der Planken. – Natriumchlorid – Massenrohstoff der chemischen Großindustrie. Verbrauchszentren, Lagerstätten und Gewinnung in der Bundesrepublik Deutschland, K. Schmidt. – Öle und Fette – eine wichtige Rohstoffquelle der chemischen Industrie, U. Ploog und G. Reese.

**CZ – Chemie – Technik.** Verfahrenstechnik, Chemische Apparatur, Betriebs- und Laborpraxis. Chefredakteur: PD Dr. rer. nat. Klaus Maas unter Mitarbeit von Prof. Dr.-Ing. Hermann Vollbrecht. Verlag und Herausgeber: Dr. A. Hüthig, D-6900 Heidelberg.

Nr. 5, 2. Jahrgang, Mai 1973: Technik und industrielle Anwendung der Ölhydraulik, H. Erdmann. – Höhere Regelgüte in der chemischen Verfahrenstechnik durch vermaschte Regelkreise, H. Schink. – Aufbau und Funktion eines Stoffdatencompilers, G. Ostertag, F. Seidelbach, P. Kulawik, G. Lang und K.-K. Neumann. – Rationalisierung durch radiometrische Prozeßsteuerung, A. Kosmowski. – Das Destillationslaboratorium von heute für analytische, präparative und verfahrenstechnische Aufgaben, III. Labor- und Versuchsdestillationsanlagen zur Simulierung großtechnischer Verfahrensschritte unter besonderer Berücksichtigung der Regelprobleme, H. Stage.

**Die Naturwissenschaften.** Organ der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte. Herausgeber: Hansjochim Autrum und Friedrich L. Boschke. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York.

Nr. 5, 60. Jahrgang, Mai 1973: Prebiotic Synthesis of Biopolymers on Inorganic Templates, A. Katchalsky. – Magnetische Kernresonanzspektroskopie in der Biologischen Forschung, K. Wüthrich. – Lunar Composition from Apollo Orbital Measurements, I. Adler, J. I. Trombka, Lo I. Yin, P. Gorenstein, P. Biorkholm, J. Gerard. – Der Deuterium- und Sauerstoff-18-Gehalt der Körperflüssigkeit des Menschen und seine Änderung bei Ortswechsel, U. Zimmermann, U. Cegla. – The New Biology of Pollen, I. K. Vasil.

**verfahrenstechnik.** Unabhängige Zeitschrift für mechanische, thermische und chemische Verfahrenstechnik, Prozeß- und Anlagentechnik und Apparatebau. Herausgeber: Otto K. Krausskopf. Chefredaktion: Dr.-Ing. Hermann Kraußold. Verlag: Krausskopf-Verlag für Wirtschaft GmbH, D-6500 Mainz.

Nr. 5, 7. Jahrgang, Mai 1973: Das Zustandsdiagramm der pneumatischen Förderung, K. H. Scholl und M. Weber. – Untersuchungen zur Stopfgrenze bei der pneumatischen Flugförderung von körnigen Stoffen im waagerechten Rohr, J. Flatow. – Kann man das Einrütteln auf Abpackautomaten optimieren? H. W. Tschöpe, H. J. Hohmann und R. Heiß. – Schnellmethode zur Korngrößenanalyse, Teil I: Meßprinzip und Theorie, E. A. Niedlek. – Moderne Methoden und Materialien für den Oberflächenschutz, M. Krieg. – Das Kolbenbett und sein Entwurf, G. Matz.



**busag clichés**

3172 Niederwangen-Bern Tel. 031 / 55 17 55

## Forschung Wissenschaft

## Kurzzeit-Photochemie\*

Von URS P. WILD

Laboratorium für physikalische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule, 8006 Zürich

## Summary

Time resolved photochemistry covers the range from  $10^3$  to  $10^{-12}$ s. Several methods used to investigate photochromic molecules and excited states are discussed. A survey over typical photoprocesses is given.

## I. Einleitung

Die Kurzzeit-Photochemie befaßt sich mit allen Vorgängen, die sich in einem Molekül und seiner Umgebung abspielen, nachdem es ein Photon absorbiert hat. Ganz grob kann man zwei Verhaltensweisen unterscheiden:

Im ersten Fall führt das Molekül nach dem Anregungsprozeß eine Umlagerung oder eine Reaktion aus, und neue Spezies werden gebildet. Ein breites Tatsachenmaterial über solche Reaktionen liegt in der organischen Chemie vor. Die angeregten Zustände zeigen ein Reaktionsverhalten, das wesentlich von demjenigen des Grundzustandes abweicht<sup>1, 2, 3</sup>. Dem synthetisch arbeitenden Chemiker bieten sich auf diese Weise neue Reaktionstypen an, die in modernen Synthesen<sup>4, 5</sup> auf elegante Weise eingesetzt werden können.

Im zweiten Fall wird das Molekül nach Durchlaufen einer mehr oder weniger komplexen Reaktionskette wieder in die ursprüngliche Form zurückgebildet. Solche Systeme sind besonders für den physikalischen Chemiker interessant. An ihnen können photochemische und photo-physikalische Primärprozesse im Detail und ohne Störung durch Folgeprodukte untersucht werden.

Die moderne Photochemie<sup>6</sup> hat sich zu einem Treffpunkt physikalisch-chemischer Forschungsrichtungen entwickelt. Zur Beschreibung des spektroskopischen Verhaltens und der Reaktionsfähigkeit großer Moleküle im Grundzustand und in angeregten Zuständen werden quantenchemische Näherungsmethoden angewandt. Energieübertragungsmechanismen können durch lumineszenzspektroskopische Untersuchungen detailliert verfolgt werden. Die Blitzlichtphotolyse stellt eine der erfolgreichsten Methoden zum Studium schneller Reaktionen dar. In dieser Einführungsvorlesung wird das typische Verhalten von angeregten Molekülen anhand einiger Beispiele erläutert. Damit sollen einige Aspekte der Kurzzeit-Photochemie beleuchtet werden.

\* Revidierte Fassung der Einführungsvorlesung des Autors, vorgetragen am 29. Juni 1972 im Rahmen des physikalisch-chemischen Kolloquiums der ETH-Z.

## II. Zeitmaßstab

Die primär bei Lichtanregung erzeugten, elektronisch angeregten Zustände haben zum Teil sehr kurze Lebenszeiten. Zur Untersuchung dieser Spezies sind deshalb Methoden mit hoher Zeitauflösung, also kurzzeit-spektroskopische Methoden, nötig. Die entsprechenden Spezialapparaturen sind meist nicht kommerziell erhältlich, und die Bereitstellung der notwendigen Instrumentierung ist aufwendig.

In der ersten Figur ist ein logarithmischer Zeitmaßstab aufgezeichnet, der 32 Zehnerpotenzen umfaßt. Das Universum ist vor etwa  $10^{16}$  Sekunden entstanden. Für den Kurzzeit-Spektroskopiker sind zur Zeit Prozesse, die eine Lebensdauer von  $10^3$  bis  $10^{-12}$  s haben, von Interesse. Photochrome Zustände haben Lebenszeiten im Bereich von  $10^6$  bis  $10^{-3}$  s und können sowohl mit klassischen als auch mit kurzzeit-spektroskopischen Methoden untersucht werden. Triplettzustände von aromatischen Systemen haben Lebensdauern im Bereich von 100 s bis 100  $\mu$ s, und ihre Absorptionsspektren werden üblicherweise mit der Methode der Blitzlichtphotolyse erfaßt. Erst durch die Verfeinerung der spektroskopischen Nachweisempfindlichkeit hat die Messung von Triplett-Triplett-Absorptionsspektren im photostationären Zustand<sup>7, 8</sup> neuen Auftrieb erhalten. Die Lebenszeiten des ersten angeregten Singlettzustandes der meisten aromatischen Verbindungen liegen im Nanosekunden-Gebiet. Die Verwendung von Lasern<sup>9, 10</sup> hat es ermöglicht, auch die Absorptionsspektren dieser Zustände zu beobachten. Die kürzlich von RENTZEPIS<sup>11</sup> in den Bell-

<sup>1</sup> DOUGLAS C. NECKERS, *Mechanistic Organic Photochemistry*, Reinhold Publishing Corporation, New York 1967.

<sup>2</sup> J. G. CALVERT and J. N. PITTS, *Photochemistry*, Wiley, New York 1966.

<sup>3</sup> R. B. WOODWARD und R. HOFFMANN, *Die Erhaltung der Orbital-symmetrie*, Chemie, Weinheim 1970.

<sup>4</sup> A. ESCHENMOSER, *XIth International Conference on Coordination Compounds*, Jerusalem/Haifa 1968.

<sup>5</sup> K. SCHAFFNER, *Fourth International Symposium on Photochemistry*, Baden-Baden 1972.

<sup>6</sup> R. P. WAYNE, *Photochemistry*, Butterworth, London 1970.

<sup>7</sup> URS P. WILD, HERBERT KÄNZIG, and URS B. RANALDER, *Helv. Chim. Acta* 45 (1972) 2724.

<sup>8</sup> T. G. PAVLOPOULOS, *J. Opt. Soc. Amer.* 63 (1973) 180.

<sup>9</sup> G. PORTER and M. R. TOPP, *Nobel Symposium 5—Fast Reactions and Primary Processes in Reaction Kinetics*, Interscience, London/New York 1967.

<sup>10</sup> G. PORTER and M. R. TOPP, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 315 (1970) 163.

<sup>11</sup> P. M. RENTZEPIS, *Photochem. Photobiol.* 8 (1968) 579.

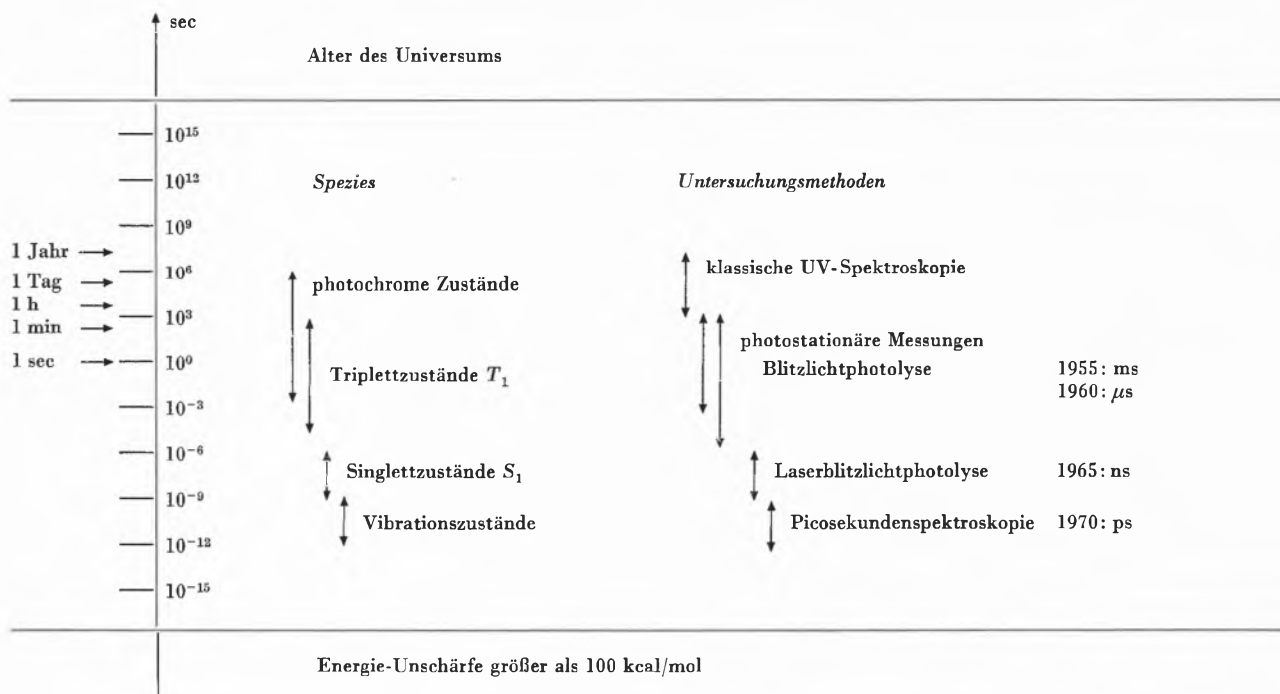
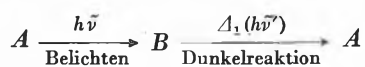


Abb. 1. Zeitmaßstab

Laboratorien entwickelte Picosekunden-Technik erweitert den erfassbaren Zeitbereich nochmals um 3 Zehnerpotenzen. Wenn wir die Erhöhung der Zeitaufösung verfolgen: 1955 Millisekunden, 1960 Mikrosekunden, 1965 Nanosekunden und 1970 Picosekunden, stellen wir fest, daß durchschnittlich alle fünf Jahre eine Verbesserung um 3 Zehnerpotenzen erzielt werden konnte. Wird das so weitergehen? Sicher nicht mehr sehr weit. Es stehen uns noch 4 Zehnerpotenzen offen. Eine Zeitaufösung von  $10^{-16}$  s würde einer Energie-Unschärfe von mehr als 100 kcal/mol entsprechen und liegt damit bereits in der Größenordnung von Bindungsenergien. Für die Chemie hört deshalb ein sinnvoller Zeitbegriff ungefähr bei  $10^{-16}$  s auf.

### III. Photochrome Systeme $A \xrightleftharpoons[\Delta_1(h\nu')]{h\nu} B$

Wenn ein stabiles Molekül der Art  $A$  beim Belichten in ein metastabiles Molekül der Art  $B$  übergeht, spricht man von Photochromie. Die Rückreaktion  $B \rightarrow A$  verläuft thermisch und wird auch als Dunkelreaktion bezeichnet. In speziellen Fällen kann auch die Rückreaktion durch Licht induziert werden. Das Verhalten der Substanz ist reversibel, und der Zyklus

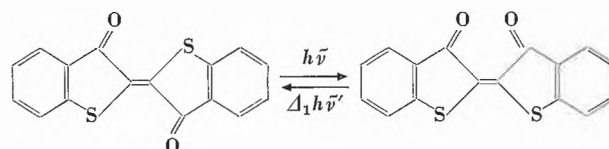


kann mehrfach durchlaufen werden.

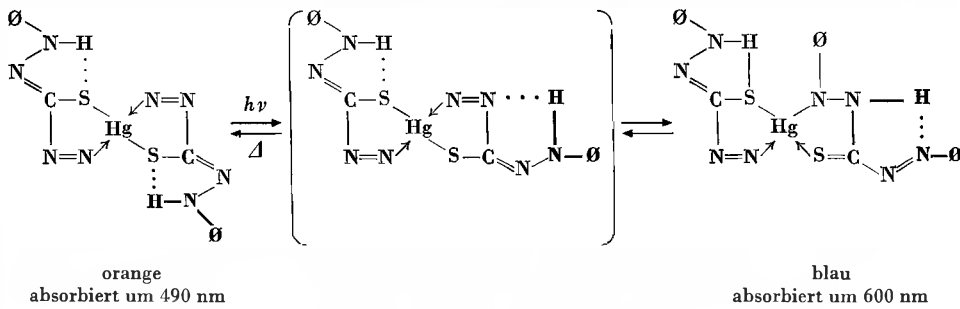
Die Bedingungen, unter denen Photochromie beobachtet wird, sind mannigfaltig. Gewisse Moleküle zeigen nur in Lösung, andere nur in bestimmten Kristallmodifikationen Photochromie. Moleküle in photochro-

mer Form sind noch als wohldefinierte chemische Spezies zu betrachten und sollten als solche auch durch klassische chemische Formeln beschrieben werden können. Allerdings ist es nicht immer leicht, die Methoden der chemischen Strukturaufklärung auf die kurzlebigen und oft nur in sehr kleinen Konzentrationen erzeugbaren photochromen Substanzen anzuwenden, und in vielen Fällen ist die Frage der genauen Struktur nicht eindeutig geklärt.

Als erster Photochemiker darf wohl ALEXANDER DER GROSSE\* gelten. Er soll seine mazedonischen Truppen mit eingefärbten Tuchstreifen ausgerüstet haben, die bei genügender Sonnenbestrahlung ihre Farbe änderten und somit als Armbanduhren dienten<sup>6</sup>. Bei den verwendeten Farbstoffen dürfte es sich um Indigo-Derivate gehandelt haben, die – wie z. B. Thioindigo – eine *cis-trans*-Photochromie zeigen.



Ein komplizierteres Verhalten zeigen Lösungen von Quecksilberdithizonat<sup>12,13</sup>. Im unbelichteten Zustand ist Quecksilberdithizonat leuchtend orange, im belichteten Zustand tief blau. Bei Raumtemperatur in Benzol hat die photochrome Form eine Lebenszeit von etwa einer Minute. Auch mit anderen Zentralatomen wie Wismut, Blei, Cadmium, Zink, Silber, Palladium können charakteristische Farbumschläge, wenn auch mit kürzerer Lebensdauer, beobachtet werden. Die Art der



Zentralatome spielt offenbar keine entscheidende Rolle; der Farbumschlag muß auf eine Änderung des Elektroensystems im Liganden zurückgeführt werden.

Nach der Absorption eines Photons durch die orange Form dürfte in einem ersten Schritt die Wasserstoffbrücke zum Schwefel gelöst werden und nach einer *cis-trans*-Isomerisierung um die C=N-Doppelbindung eine neue Wasserstoffbrücke zum Stickstoff gebildet werden. In einem zweiten Schritt findet unter Protonenübergang eine wesentliche Änderung im Elektronensystem des Liganden statt, die den Farbwechsel zu erklären vermag.

Auf die Photochromie von Bianthron werden wir bei den blitzlichtphotolytischen Untersuchungen näher eingehen.

#### IV. Jablonski-Schema

Eine zentrale Rolle in der Diskussion der photochemischen Primärprozesse nimmt das Jablonski-Schema (Abb. 2) ein. Es veranschaulicht auf einfache Weise die Primärprozesse, die sich in einem organischen Molekül abspielen. Im nicht angeregten Zustand liegen größere konjugierte  $\pi$ -Systeme im Singlettgrundzustand  $S_0$  vor.

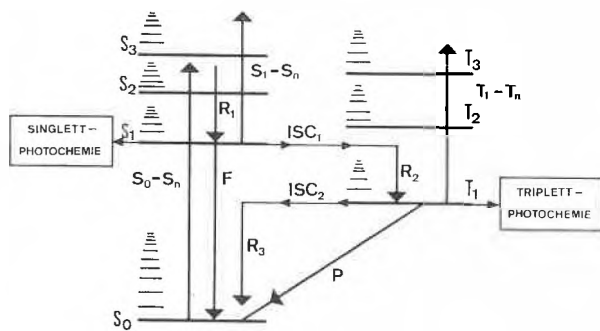


Abb. 2. Jablonski-Schema

Absorptionsprozesse:  $S_0 \rightarrow S_n$ ,  $S_1 \rightarrow S_n$ ,  $T_1 \rightarrow T_n$   
 Emissionsprozesse:  $F$  Fluoreszenz,  $P$  Phosphoreszenz  
 Intersystem crossing:  $ISC_1$ ,  $ISC_2$   
 Vibrationsrelaxation:  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$

Beim Absorbieren von Licht ( $S_0 \rightarrow S_n$ ) werden Vibrationsniveaux höherer Singlettzustände erreicht. In kondensierter Phase findet innerhalb weniger Schwingungen eine Vibrationsrelaxation ( $R_1$ ) in den ersten angeregten

Singlettzustand  $S_1$  statt. Jedem Singlettzustand  $S_n$  kann ein Triplettzustand  $T_n$  zugeordnet werden, der stets eine tiefere Energie hat.  $T_1$  liegt also tiefer als  $S_1$ ,  $T_2$  tiefer als  $S_2$ , usw. Etwas vereinfachend kann in einem Zweielektronenmodell angenommen werden, daß in den Singlettzuständen die Elektronen antiparallelen und in den Triplettzuständen parallelen Spin aufweisen.

Das Triplettssystem wird meistens durch einen Vorgang bevölkert, den man «Intersystem crossing» ( $ISC_1$ ) nennt. Auch in den Triplettzuständen findet eine sehr schnelle Vibrationsrelaxation ( $R_2$ ) statt.

Für das Reaktionsverhalten eines Moleküls sind im allgemeinen nur drei Zustände von Bedeutung. Der Singlettgrundzustand bestimmt das normale chemische Reaktionsverhalten. Die photochemischen Reaktionen, reversibel oder irreversibel, erfolgen aus dem Singlettzustand  $S_1$  oder aus dem Triplettzustand  $T_1$  und können entsprechend auch zu verschiedenen Produkten führen. Wir müssen uns dabei vorstellen, daß sich diese angeregten Zustände in wesentlichen Eigenschaften vom Grundzustand unterscheiden. Sie haben eine wesentlich andere chemische Reaktivität, eine andere Farbe, ein anderes Infrarotspektrum, andere  $pK_s$  und oft auch eine veränderte Geometrie. Angeregte Zustände sind also als neue chemische Spezies zu betrachten.

Der erste Singlettzustand hat bei vielen Molekülen eine Lebenszeit von etwa  $10^{-9}$  s. Er kann durch Fluoreszenzemission ( $F$ ), Intersystem crossing ( $ISC_1$ ) und Singlettphotochemie entvölkert werden. Die Lebenszeit des tiefsten Triplettzustandes liegt meistens zwischen  $10^{-3}$  und 100 s, und Phosphoreszenz ( $P$ ). Intersystem crossing ( $ISC_2$ ) und Triplettphotochemie führen zu seiner Desaktivierung.

Es ist interessant, daß in den meisten Molekülen eine relativ große Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem ersten Singlett- und Triplettzustand vorhanden ist, daß sich dann aber die Niveaux enger folgen. Das bedingt, daß die angeregten Zustände meistens «farbiger» sind als der Grundzustand, daß also die

\* Der Autor übernimmt für die Richtigkeit allerdings keine Gewähr.

<sup>12</sup> L. S. MERIWETHER, E. C. BREITNER, and C. L. SLOAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 4441.

<sup>13</sup> L. S. MERIWETHER, E. C. BREITNER, and N. B. COLTHUP, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 4448.

Absorptionsspektren  $S_1 \rightarrow S_n$  und  $T_1 \rightarrow T_n$  der angeregten Spezies wesentlich mehr Banden im sichtbaren und sogar im nahen Infrarotgebiet aufweisen.

### V. Triplett-Triplett-Absorptionsspektren

Das Meßprinzip zur Bestimmung des Absorptionsspektrums des tiefsten Triplettzustandes unter stationärer Beleuchtung ist in Abb. 3 dargestellt. Beim Beleuchten einer Substanzprobe erreicht die Triplettkonzentration nach einer gewissen Induktionszeit den konstanten Wert  $c_T(\infty)$ . Die damit verbundene Änderung der optischen

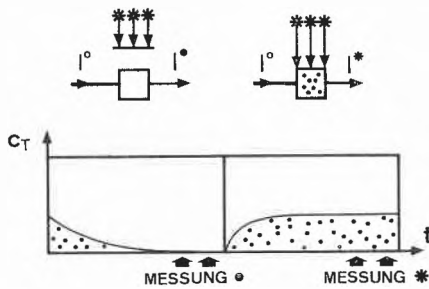


Abb. 3. Meßprinzip zur Bestimmung des Absorptionsspektrums des tiefsten Triplettzustandes unter stationärer Beleuchtung. Es wird die Änderung  $\Delta D(\bar{\nu})$ , die beim Belichten der Probe auftritt, bestimmt.  $\Delta D(\bar{\nu}) = \log_{10} I^*/I$ .

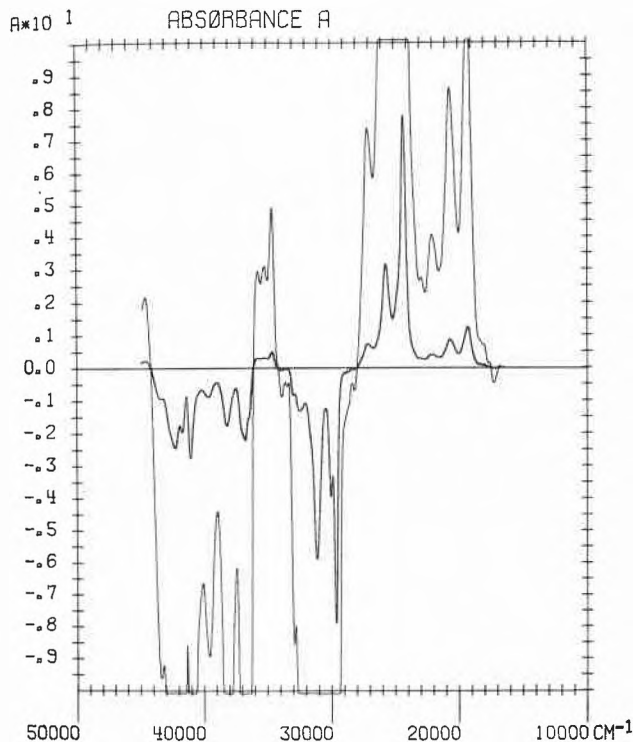


Abb. 4. Änderung der optischen Dichte  $\Delta D(\bar{\nu})$  bei der Bestrahlung einer  $10^{-5}$ M Pyren-Lösung bei 77 K. Banden mit positiven  $\Delta D(\bar{\nu})$ -Werten sind  $T_1 \rightarrow T_n$ -Absorptionen zuzuordnen (Dehnungsfaktor der zweiten Kurve = 10)

Dichte  $\Delta D(\bar{\nu})$  ist proportional zur Triplettkonzentration  $c_T(\infty)$  und zur Differenz der Extinktionskoeffizienten des  $T_1$ - und des  $S_0$ -Zustandes.

$$\Delta D(\bar{\nu}) = (\varepsilon_T(\bar{\nu}) - \varepsilon_S(\bar{\nu})) \cdot c_T(\infty) \cdot l.$$

Eine  $\Delta D(\bar{\nu})$ -Kurve, die an einer  $10^{-5}$ M Lösung von Pyren in einem Methylcyclohexan-Isopentan-Glas bei 77 K aufgenommen worden ist, zeigt Abb. 4. Die Bandensysteme mit einem positiven  $\Delta D(\bar{\nu})$ -Wert, die unterhalb  $25000 \text{ cm}^{-1}$  auftreten, sind dem tiefsten Triplettzustand  $T_1$  zuzuschreiben. Da im photostationären Zustand die Konzentration des Singlettgrundzustandes kleiner ist als im nicht belichteten Zustand, nimmt im Gebiet der  $S_0$ -Absorption oberhalb  $25000 \text{ cm}^{-1}$   $\Delta D(\bar{\nu})$  negative Werte an.

### VI. Lumineszenzspektroskopie

Aus der Lage der langwelligsten Banden in Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren können die Energien der  $S_1$ - und  $T_1$ -Zustände auf einfache Weise bestimmt werden. Besonders aufschlußreich sind Lumineszenzspektren, die unter Bedingungen hoher Auflösung registriert werden. Als Lösungsmittel eignen sich dazu *n*-Alkane, die bei 77 K den sogenannten Shpol'skii-Effekt zeigen, d.h. wenn die Größe des lumineszenzfähigen Moleküls in geeigneter Weise mit der Kettenlänge des *n*-Alkans übereinstimmt, werden alle Emissionslinien wesentlich schärfer. Besonders gute Auflösung zeigt Coronen<sup>14</sup> in *n*-Heptan bei 77 K. Abb. 5 A zeigt das totale Emissionsspektrum, das sowohl Fluoreszenz wie auch Phosphoreszenz umfaßt. Durch Anwenden geeigneter<sup>15</sup> zeitdiskriminierender Methoden können Fluoreszenz (Abb. 5 B)- und Phosphoreszenz (Abb. 5 C)-Spektren auch getrennt bestimmt werden.

Coronen nimmt im *n*-Heptan-Kristallgitter hauptsächlich zwei verschiedene Lagen ein, die sich durch leicht verschiedene Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel unterscheiden. Die Emissionsspektren bestehen somit aus einer Superposition von zwei leicht verschobenen Subspektren, was zu einer Dublettstruktur der meisten Emissionsbanden führt.

### VII. Blitzlichtphotolyse

In photochromen Systemen stellt sich meistens die Frage nach dem Bildungsmechanismus, der zum photochromen Zustand führt. Verläuft die Reaktion über den Singlettzustand  $S_1$  oder über den Triplettzustand  $T_1$ ? Zu dieser Abklärung ist die Methode der Blitzlichtphotolyse, die in Abb. 6 schematisch dargestellt ist, hervorragend geeignet.

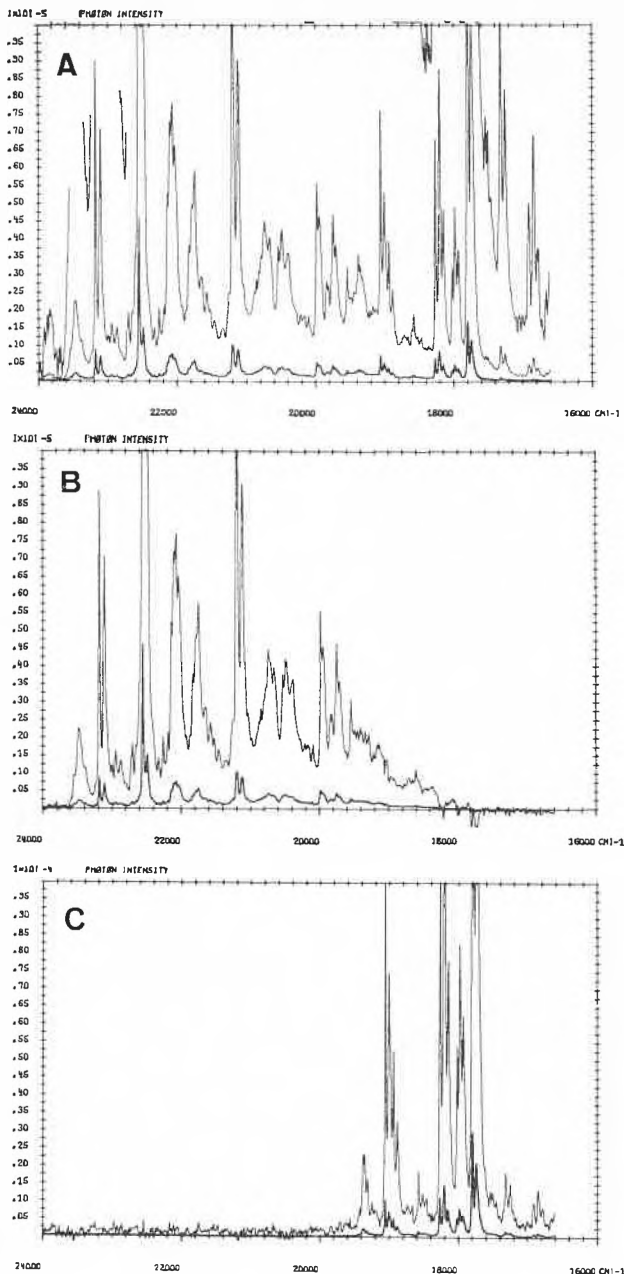


Abb. 5. Emissionsspektren von Coronen in *n*-Heptan bei 77 K. Das totale Lumineszenzspektrum (A) läßt sich durch Anwenden geeigneter zeitdiskriminierender Methoden in ein Fluoreszenz (B)- und ein Phosphoreszenz (C)-Spektrum aufspalten (Dehnungsfaktor der zweiten Kurven = 10)

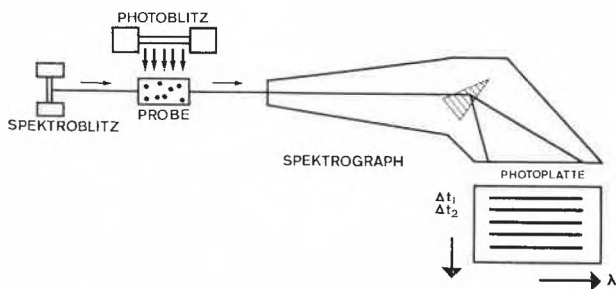


Abb. 6. Schematische Darstellung der Methode der Blitzlichtphotolyse. Der Spektroblitz wird eine kurze Zeit  $\Delta t$  nach dem Photoblitz gezündet

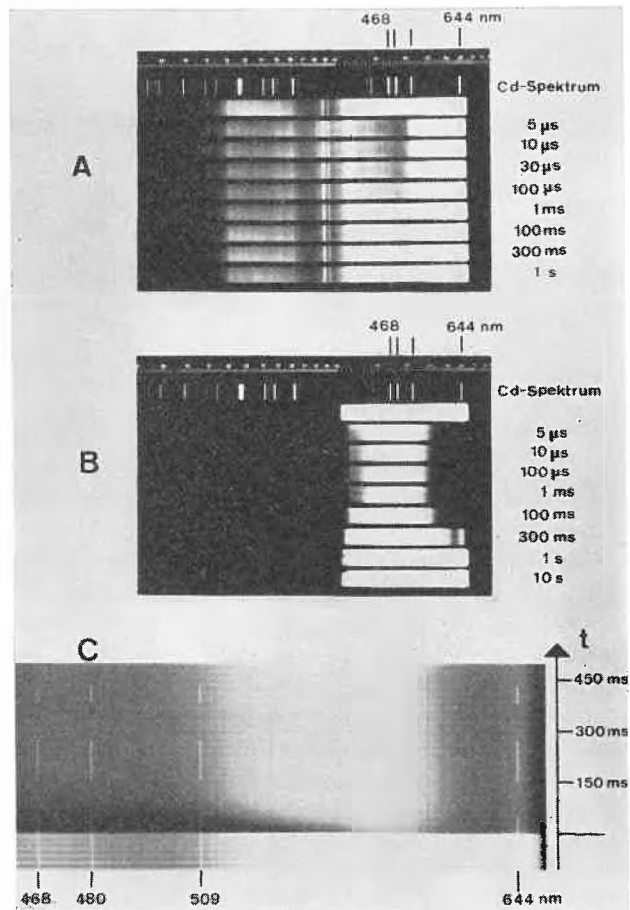


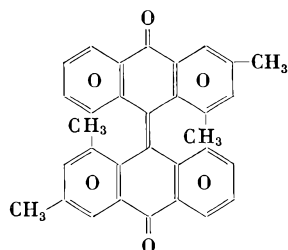
Abb. 7. Photoplaten (Blitzlichtphotolyse)

- A TMB in Plexiglas bei Raumtemperatur. Die Absorption wird bei 480 nm durch  $T_1 \rightarrow T_n$ -Übergänge erzeugt
- B TMB in Cyclohexan bei Raumtemperatur. Die Absorptionen bei 400 und 600 nm stammen von photochromen Formen
- C TMB in Triacetin bei  $-57^\circ\text{C}$ . Die Temperatur wurde so gewählt, daß gleichzeitig Absorptionsbanden vom Triplettzustand und von photochromen Spezies erkennbar sind

Eine Substanzprobe wird durch einen kurzen intensiven Lichtpuls angeregt. Das Verhalten der Probe wird mit Hilfe eines zweiten Blitzes, der eine gewisse Zeit  $\Delta t$  nach dem Photoblitz gezündet wird, verfolgt. Das Licht dieses Spektroblitzes wird durch die kurzlebigen Spezies in der Probe abgeschwächt und in einem Prismenspektrographen zerlegt. Das Spektrum, das auf der Photoplatte registriert wird, ist für das Verhalten der Probe zur Zeit  $\Delta t$  nach dem Photoblitz charakteristisch. Durch mehrfaches Wiederholen des Experimentes mit verschiedenen Verzögerungszeiten  $\Delta t$  kann ein Überblick über das ganze zeitliche Verhalten der Probe gewonnen werden.

<sup>14</sup> VO DINH TUAN and URS P. WILD, *J. Luminescence* 1973.  
<sup>15</sup> VO DINH TUAN and URS P. WILD, *Appl. Opt.* 12 (1973) 1286.

Über eine blitzlichtphotolytische Untersuchung der Substanz Tetramethylbianthron (TMB)<sup>16-19</sup> gibt Abb. 7 einen Überblick. TMB läßt sich gut in Plexiglas einpolymerisieren. Solche Stäbe mit einer Länge von 10 cm



Tetramethylbianthron (TMB)

und einem Durchmesser von 2 cm eignen sich ausgezeichnet für Blitzlichtmessungen. Abb. 7A zeigt eine Photoplatte, die bei Zimmertemperatur an einem Plexiglasstab aufgenommen wurde. Im unbelichteten Zustand (erstes Spektrum) ist im Bereich von 400 nm bis zur Empfindlichkeitsgrenze der Photoplatte bei 650 nm keine Absorption erkennbar. Bereits 5  $\mu$ s nach dem Belichten durch den Photoblitz tritt bei 480 nm eine starke Absorption auf. Nach etwa 100  $\mu$ s hat die Intensität der Bande wesentlich nachgelassen, und nach 1 ms ist das ganze sichtbare Gebiet wieder offen. Aufgrund weiterer Eigenschaften kann diese Absorptionsbande einem Triplettzustand zugeordnet werden.

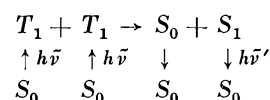
Bei gleicher Temperatur und Konzentration verhält sich TMB in einer Cyclohexan-Lösung (Abb. 7B) vollkommen verschieden. Im Gebiet um 480 nm tritt keine Absorption auf. Hingegen sind zwei intensive Absorptionen bei 400 und bei 600 nm klar zu erkennen. Das Verhalten der Probe ist jedoch auch reversibel, und nach etwa 300 ms ist der ursprüngliche Zustand wiederhergestellt. Die beobachteten Banden sind also einer photochromen Form zuzuschreiben.

Welches ist nun der kinetische Zusammenhang zwischen Triplettzustand und photochromer Form? Eine geeignete Wahl der Viskosität des Lösungsmittels ermöglicht es, sowohl Triplettzustände wie photochrome Formen gleichzeitig zu beobachten. Eine Modifikation der Blitzlichtapparatur<sup>19</sup> gestattet es, das ganze Absorptionsspektrum im interessanten Bereich als kontinuierliche Funktion der Zeit zu registrieren (Abb. 7C). Der untere Teil repräsentiert das Verhalten vor dem Blitz. Unmittelbar nach dem Blitz erkennt man im Gebiet um 480 nm eine tiefe Schwärzung, für welche der Triplettzustand verantwortlich ist. Sie verschwindet wieder nach etwa 100 ms. Bei 600 nm im Gebiet der Absorption der photochromen Form tritt ebenfalls unmittelbar nach dem Blitz die maximale Schwärzung auf, die in der Folge konstant bleibt. Bei dieser Temperatur hat die photochrome Form bereits eine Lebensdauer von mehreren Stunden. Man kann also klar erkennen, daß in diesem Fall die Bildung des Triplettzustandes und der photochromen Form gleichzeitig erfolgt. Beide

Spezies dürften also direkt aus dem ersten Singlettzustand gebildet werden.

### VIII. Triplett-Triplett-Annihilation

Ein besonders interessantes Verhalten zeigen Triplettzustände in Lösung. Nach dem üblichen Jablonski-Schema tritt zwischen dem Absorptions- und dem Emissionsprozeß immer ein Energieverlust auf. Das emittierte Photon zeigt gegenüber dem absorbierten Photon eine Rotverschiebung. Triplettzustände können nun, wenn auch mit kleiner Ausbeute, direkt durch einen  $S_0 \rightarrow T_1$ -Absorptionsprozeß bevölkert werden. Wenn sich zwei Triplettzustände in einer diffusionskontrollierten Reaktion treffen, so findet der Prozeß der Triplett-Triplett-Annihilation statt, d.h. es entstehen ein Molekül in einem angeregten Singlettzustand und ein Molekül im Grundzustand.



Auch das so gebildete, angeregte Singlettmolekül kann Fluoreszenz emittieren. Die Lösung zeigt also global das Verhalten, daß sie zwei Photonen absorbiert, die Energie durch eine Übertragungsreaktion auf einem Molekül lokalisiert und ein energiereicheres Photon emittiert.

### IX. Farbstofflaser und Singlett-Singlett-Energie-Übertragung

Energie-Übertragungen sind auch zwischen Singlettzuständen möglich. Stellen wir uns das folgende Experiment vor: Eine Lösung, welche die Farbstoffe Rhodamin 6G und Kresylviolett enthält, wird mit Licht einer Wellenlänge von 3371 Å bestrahlt (Stickstoff-Laser). Bei dieser Wellenlänge absorbiert nur Rhodamin 6G signifikant (Abb. 8A). Durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den beiden Farbstoffmolekülen kann Anregungsenergie über einen Abstand  $R$  übertragen werden. Die Wahrscheinlichkeit einer solchen Übertragung nimmt mit  $(R_0/R)^6$  ab. Die charakteristische Übertragungsdistanz  $R_0$ , bei der eine Energie-Übertragung gleich wahrscheinlich ist wie eine Fluoreszenzemission, kann in geeigneten Systemen Werte bis 100 Å annehmen. Wesentlich für die Wirksamkeit dieser sogenannten strahlungslosen Energie-Übertragung ist, daß das Überlappungsintegral zwischen dem Fluoreszenzspektrum des Donors und dem Absorptionsspektrum des Akzeptors möglichst groß ist. Was man schließlich beobachtet, ist sensibilisierte Fluoreszenz, d.h. das von Rhodamin 6G absorbierte Photon wird von Kresylviolett emittiert. Betrachten wir den Vorgang, der sich innerhalb einiger Nanosekunden abspielt, im Energieschema (Abb. 8B): Nach Absorption des Lichtquantens (1) durch Rhodamin

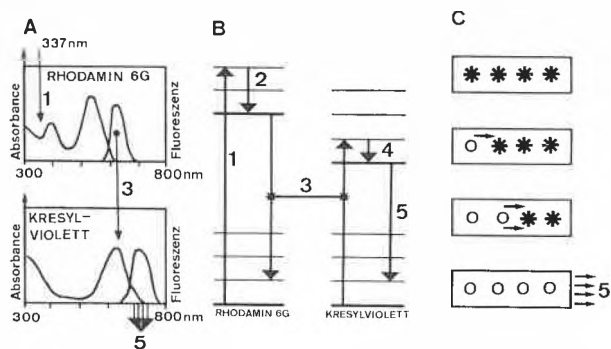


Abb. 8. Singlett-Singlett-Energie-Übertragung und Farbstofflaser. A) Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Rhodamin 6G, und Kresylviolett, B) Energieschema, C) Farbstofflaser

6G findet eine vibratorische Relaxation statt (2). Der eigentliche Mechanismus der Energie-Übertragung (3) verläuft gekoppelt. Die Energie-Aufnahme durch Kresylviolett erfolgt gleichzeitig mit der Energie-Abgabe von Rhodamin 6G. Nach einem weiteren Relaxationsprozeß (4) kann Kresylviolett fluoreszieren (5).

Diese Energie-Übertragung wird in gewissen suprastrahlenden Farbstofflasern zur Erhöhung der Lichtausbeute benützt. Das Prinzip ist höchst einfach. Man hat nur dafür zu sorgen, daß es gelingt, die angeregten Kresylviolett-moleküle in großer Konzentration linear anzuordnen. Sicher wird einmal ein Farbstoffmolekül ein Photon in der ausgezeichneten Richtung emittieren. Durch induzierte Emission werden die nächsten Moleküle ebenfalls ihre Energie abgeben, und schließlich entsteht ein intensiver Laserpuls. Einen solchen Laser (Abb.8C) kann man für wenige Franken leicht herstellen. Das einzige Problem besteht darin, daß man zur Anregung eine sehr intensive Nanosekunden-Lichtquelle braucht, die nicht ganz so billig ist.

**X. Picosekunden-Spektroskopie**

In einer Picosekunde legt Licht einen Weg von 0,3 mm zurück. Zeitmessungen mit elektronischen Hilfsmitteln

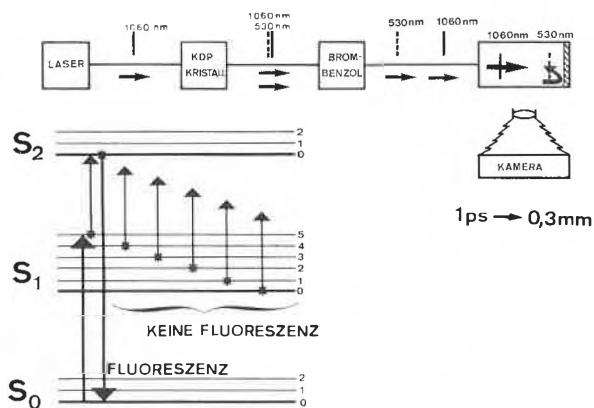


Abb. 9. Picosekunden-Spektroskopie. Bestimmung der Lebensdauer eines Schwingungszustandes in Azulen

sind mit solcher Zeitauflösung nicht mehr durchführbar, und ein Übergang zu optischen Methoden ist angezeigt. Statt einer Zeitmessung wird im Picosekunden-Gebiet immer eine der Lichtgeschwindigkeit entsprechende Längenmessung durchgeführt. Ein typisches Experiment von RENTZEPIS<sup>11</sup> zeigt Abb. 9. Eine Picosekunden-Lichtquelle (*mode locked laser*) erzeugt Lichtpulse einer Wellenlänge von etwa 1060 nm. In einem KDP-Kristall (Kaliumdihydrogenphosphat) findet eine Frequenzverdoppelung statt. Die beiden Lichtpulse der Wellenlängen 1060 und 530 nm haben in Brombenzol eine unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeit. Der langwelligere Lichtimpuls tritt vor dem kurzwelligeren Puls aus der Brombenzolzelle. Die eigentliche Messung wird in der mit Azulen-Lösung gefüllten Zelle ausgeführt. Die Fluoreszenz, die aus der Kollision des kurzwelligeren mit dem inzwischen bereits vom Spiegel reflektierten langwelligeren Lichtpuls resultiert, wird mit einer ganz gewöhnlichen Kamera photographiert. Die Längeninformation wird als Zeit interpretiert.

Azulen weicht vom üblichen Verhalten organischer Moleküle ab und zeigt nur eine Fluoreszenz aus dem zweiten angeregten Singlettzustand  $S_2$ . Durch Absorption eines Photons von 530 nm kann gerade der fünfte Schwingungszustand von  $S_1$  erreicht werden. Wenn innerhalb der Lebenszeit dieses Vibrationszustandes ein weiteres Photon der Wellenlänge 1060 nm absorbiert wird, kann sogar der zweite angeregte Singlettzustand erreicht werden. Die Erzeugung dieses Zustandes wird durch Auftreten von Fluoreszenz demonstriert. Wird jedoch ein Photon der Wellenlänge 1060 nm erst nach einer partiellen Vibrationsrelaxation absorbiert, tritt keine Fluoreszenz auf. Die Länge der Fluoreszenzspur bei der Kollision der beiden Lichtpulse stellt also ein Maß für die Lebensdauer des fünften Vibrationszustandes von  $S_1$  dar.

Mit diesen Messungen sind wir an der heute erreichbaren Zeitauflösung angelangt. Doch nicht nur im Bereich der extrem kurzen Zeiten, sondern auf dem ganzen  $10^{15}$  Zehnerpotenzen umfassenden Gebiet der Kurzzeit-Photochemie stehen noch viele Fragen offen, die auf eine Antwort warten.

*Verdankungen*

Der Autor möchte seinen Mitarbeitern Dr. KURT GSCHWIND, HERBERT KÄNZIG, URS RANALDER, TUAN VO DINH und OTTO WEIBEL herzlich danken. Ein Teil der erwähnten Arbeiten wurde vom «Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung» unterstützt.

<sup>16</sup> J. R. HUBER, U. WILD, and Hs. H. GÜNTARD, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 589.  
<sup>17</sup> J. R. HUBER, U. WILD, and Hs. H. GÜNTARD, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 841.  
<sup>18</sup> T. BERCOVICI, R. KORNSTEIN, K. A. MUSZKAT, and E. FISCHER, *Pure & Appl. Chem.* 24 (1970) 531.  
<sup>19</sup> KURT H. GSCHWIND and URS P. WILD, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 809.

# Struktur-Reaktivität-Gleichungen und ihre Anwendung zur Bestimmung organischer Reaktionsmechanismen\*

Von A. BRUYLANTS\*\*

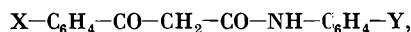
Université de Louvain (Belgique)

## Summary

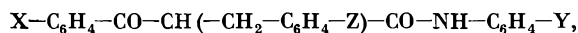
Several examples of the application of structure-reactivity correlations to the determination of organic reaction mechanisms are discussed.

As a first example, our results on the photochlorination of aliphatic compounds are considered. The rate limiting step of this reaction is the abstraction of a hydrogen by a chlorine ( $R: H + Cl^0 \rightarrow R^0 + H: Cl$ ) and the kinetics actually conform to the equation:  $\Delta \log k = \rho^* \sigma^* + hN + \Psi$ , according to which the hydrogen reactivity depends on inductive, hyperconjugative and resonance effects of substituents in R.

In the second place, three series of compounds, specially designed for the purpose of testing additivity of substituent effects, are examined. The first one is



the second one



and the third one,  $R-CO-NH-C_6H_4Y$ . In each series the acidity constant ( $K_a$ ) of the central hydrogen atom varies under the action of substituents (X, Y; X, Y, Z or R, Y). It is shown that new general correlations:  $\Delta \log K_a = \rho_x \sigma_x + \rho_y \sigma_y$ ;  $\Delta \log K_a = \rho_x \sigma_x + \rho_y \sigma_y + \rho_z \sigma_z$  and  $\Delta \log K_a = \rho_y \sigma_y + \rho_R^* \sigma_R^*$  respectively are obtained.

Finally we show that the sign ( $\pm$ ) of  $\rho$  does not only depend on the type of substitution ( $SN_2$  or  $SE_2$ ), but changes also for the same type of process depending on the place of the substituent; the latter being located either in the entering group or in the substrate. Thus a given bimolecular displacement may be divided into two reaction-series, the first one with a constant entering group ( $N_c$  or  $E_c$ ), the second one with different entering groups ( $N_v$  or  $E_v$ ).

The following rules are then formulated: for  $SN_2(N_c)$  or  $SE_2(E_v)$  is  $\rho > 0$  (positive); for  $SN_2(N_v)$  or  $SE_2(E_c)$  is  $\rho < 0$  (negative).

Examples of mechanistic determinations are given for carbonylcondensations and amide basic hydrolysis.

Viele Probleme der organischen Chemie werden heute mit den Methoden der physikalischen Chemie untersucht. Ein wichtiger Arbeitsbereich sind die Struktur-Reaktivität-Gleichungen. Anhand von Ergebnissen meines Laboratoriums möchte ich Ihnen ihre Anwendung zur Bestimmung organischer Reaktionsmechanismen zeigen. Ich darf mich dabei auf die Hammett-Gleichung (1):

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho \sigma \quad (1)$$

\* Nach einem im Kolloquium des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Zürich am 28. November 1972 gehaltenen Vortrag.

\*\* Adresse des Autors: Prof. Dr. A. BRUYLANTS, Université de Louvain, Laboratoire de Chimie Générale et Organique, 96, rue de Namur, B-3000 Louvain.

und die Ingold-Taft-Gleichung (2)

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho^* \sigma^* + \delta E_s + hN \quad (2)$$

beschränken.

Die Beziehung (1) ist, wie man schon lang weiß, nur in der aromatischen Chemie gültig, und zwar für *meta*- und *para*-substituierte Verbindungen<sup>1</sup>. Zur quantitativen Analyse von aliphatischen und *ortho*-substituierten aromatischen Verbindungen benutzt man Gl. (2). Sie berücksichtigt die polaren Substituenteneffekte ( $\sigma^*$ ), die sterischen Effekte ( $E_s$ ) und die Hyperkonjugationseffekte ( $N$ )<sup>2</sup>. Die Untersuchung der  $\sigma$ -Werte, und zwar besonders der *meta*- und *para*-Werte, zeigen, daß die Substituenteneffekte hauptsächlich einen induktiven Anteil besitzen; bei den *para*-Werten tritt zusätzlich ein Resonanzeffekt auf. Dieser kann erheblich erhöht werden, wenn der betreffende Substituent an eine Funktion mit entgegengesetztem Mesomerie-Effekt gebunden ist, was die Einführung von  $\sigma^+$ - und  $\sigma^-$ -Werten rechtfertigt und YUKAWA und TSUNO<sup>3</sup> zur Formulierung der Gl. (3) veranlaßte:

$$\Delta \log K = \rho [\sigma + r (\sigma \pm - \sigma)], \quad (3)$$

in welcher der Parameter  $r$  die Erhöhung der polaren Effekte durch die Resonanz darstellt.

Die  $\sigma^*$ -Werte bedeuten den Induktionseffekt des Substituenten, der durch eine Methylengruppe von der funktionellen Gruppe getrennt ist; die Methylgruppe ( $\sigma_{CH_3}^* = 0,00$ ) dient als Standardgruppe. Mit dem Abstand zwischen funktioneller Gruppe und Substituent verändert sich der induktive Effekt, und zwar in entgegengesetzter Richtung:

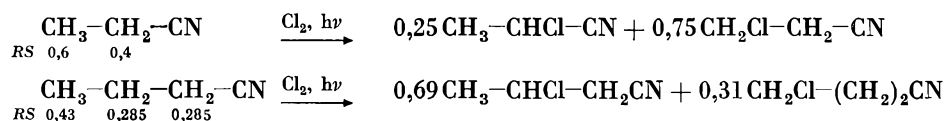
$$\sigma_{X-(CH_2)_n}^* = \left(\frac{1}{2,8}\right)^n \sigma_X^* \quad (4)$$

Der  $\sigma^*$ -Wert der Benzylgruppe, berechnet aus demjenigen der Phenylgruppe, ist demnach  $+0,215$ :

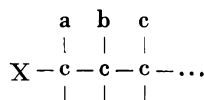
$$\sigma_{(C_6H_5-CH_2-)}^* = \frac{1}{2,8} \sigma_{(C_6H_5-)}^* = \frac{1}{2,8} (0,600) = 0,215 \quad (5)$$

Dieser Wert ist mit dem experimentellen Ergebnis ( $\sigma^* = +0,214$ ) in Übereinstimmung. Wenn der Substituent direkt an die funktionelle Gruppe gebunden ist, kann diese Regel oft nicht angewandt werden. Dies ist ein Ergebnis unserer Untersuchungen über die Photochlorierung aliphatischer Verbindungen. Bei der Photochlorierung von gesättigten aliphatischen Verbindungen bildet sich ein Gemisch von monochlorierten Isomeren.

Die Isomerenverteilung (*RE*) stimmt nicht mit der statistischen Verteilung (*RS*) überein, die man aus der Anzahl der substituierbaren Wasserstoffatome an jeder Stelle des Moleküls berechnen kann. So findet man z. B., daß Propionitril und Butyronitril am stärksten in  $\beta$ -Stellung chloriert werden:



Diese Reaktionen zeigen also eine gewisse Selektivität infolge der Einflüsse der Substituenten, und die experimentell gefundene Produktverteilung folgt der empirischen Regel: «In einer aliphatischen Kette steigt die Reaktivität eines Wasserstoffatoms an einem Kohlenstoffatom von gleichem Substitutionsgrad unter der Wirkung eines elektronenabstoßenden Substituenten; elektronenanziehende Substituenten vermindern seine Reaktivität.» In meinem Laboratorium wurde dieses Problem quantitativ behandelt. Man nimmt eine aliphatische Kette mit mehreren reaktionsfähigen Zentren a, b, c, ... und einen Substituenten X:



Das Verhältnis der experimentellen Verteilung ( $R_a$ ,  $R_b$ , ...) gibt die relative Reaktivität (r.r.) für ein bestimmtes Wasserstoffatom oder mit anderen Worten das Verhältnis der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten  $k_a$ ,  $k_b$ , ..., wenn die Anzahl substituierbarer Wasserstoffatome ( $n_a$ ,  $n_b$ , ...) berücksichtigt wird:

$$\frac{R_a/n_a}{R_b/n_b} = \frac{k_a}{k_b} = \text{r.r. (a/b)}. \quad (6)$$

Dies erlaubt die Struktur-Reaktivität-Formulierung (7),

$$\log \text{r.r. (a/b)} = \rho^*(\Sigma\sigma_a^* - \Sigma\sigma_b^*) + h(N_a - N_b), \quad (7)$$

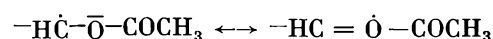
in welcher  $\Sigma\sigma_a^*$  und  $\Sigma\sigma_b^*$  die Summe der induktiven Effekte der Substituenten an den Stellen a und b bedeuten;  $N_a$  und  $N_b$  geben die Anzahl der Wasserstoffatome an, die sich in Hyperkonjugation mit diesen Zentren befinden. Die erhaltenen Werte sind  $\rho^* = -0,22$  und  $h = +0,11$  für eine Reihe von Säuren und deren Derivate<sup>4</sup>.

Die Ergebnisse der Photochlorierung von Alkylacetaten  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$ , die nur in der Alkoxykette chloriert werden, wurden mittels dieses Verfahrens ausgewertet. Wir fanden die folgenden Werte für die Reaktionskonstanten:  $\rho^* = -0,84$ ,  $h = +0,03$ . Es ist darauf hinzuweisen, daß die Reaktivitätsmessungen dort, wo die  $\alpha$ -Stellung mitwirkt, eine erhebliche Abweichung von der linearen Beziehung zeigen. Der  $\sigma^*$ -Wert für die Acetoxygruppe wird durch Anwendung von Gl. (4) aus demjenigen der homologen Acetoxymethylengruppe ermittelt (8):

$$\sigma_{\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}}^* = 2,8 \cdot \sigma_{\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2}^*; 1,96 = 2,8 \cdot 0,7. \quad (8)$$

Dieser Wert ist zu groß. Die Acetoxygruppe ist in Wirklichkeit als elektronenanziehende Gruppe weniger deaktivierend als vorhergesehen. Die Erklärung ist in einer entgegengesetzten Wirkung von Resonanz und

induktivem Effekt zu suchen, da die Gruppe direkt an das Reaktionszentrum gebunden ist<sup>5</sup>:



Das gleichzeitige Auftreten der beiden polaren Effekte in einer aliphatischen Kette wurde durch diese und andere Ergebnisse in der arylaliphatischen Kohlenwasserstoffreihe  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{R}$  sowie bei den Chlorkohlenwasserstoffen  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{Cl}$  bestätigt. Wir können also eine allgemeine Gleichung (9) aufstellen:

$$\log \text{r.r. (a/b)} = \rho^*(\Sigma\sigma_a^* - \Sigma\sigma_b^*) + h(N_a - N_b) + (\Psi_a - \Psi_b). \quad (9)$$

Dies beweist, daß die Reaktivität einer C-H-Bindung gegenüber Chlor durch drei genau definierte Substituenteneffekte geregelt wird: Induktionseffekt ( $\sigma^*$ ), Mesomerie-Effekte ( $\Psi$ ) und Hyperkonjugationseffekt ( $N$ )<sup>6</sup>.

#### Additivität der Substituenteneffekte

Die wesentlichen additiven Eigenschaften hängen nur von der Natur und der Zahl der Atome im Molekül ab. Man kann sie durch eine Gleichung vom Typ:  $E = \Sigma e$  beschreiben und als Summe von einzelnen Werten berechnen. In Wirklichkeit muß man jedoch oft Korrekturwerte hinzufügen, um die Wechselwirkung der verschiedenen Typen von interatomaren Bindungen sowie die konfigurations- und konformationsbedingten Beiträge zu berücksichtigen.

Wir werden jetzt zeigen, daß das Studium der polysubstituierten Systeme wegen der Additivität der Substituenteneffekte dazu führt, die Natur, die Größe und die Wirksamkeit dieser Effekte zu bestimmen, und so den Reaktionsweg besser kennenlernen.

<sup>1</sup> Siehe z. B. J. C. JUNGERS *et al.*, *Cinétique chimique appliquée*, Verlag Technip, Paris 1958, S. 329-51; A. BRUYLANTS, J. C. JUNGERS und J. VERHULST, *Chimie Générale Théorique*, Verlag Vander, Louvain/Dunod, Paris 1962, S. 359-62; H. A. STAAB, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 580-92.

<sup>2</sup> M. S. NEWMAN, *Steric Effects in Organic Chemistry*, Verlag Wiley & Sons, New York 1956, S. 586-605.

<sup>3</sup> Y. YUKAWA und Y. TSUNO, *Bull. Chem. Soc. Japan* 32 (1959) 965.

<sup>4</sup> A. BRUYLANTS, M. TITS und R. DAUBY, *Bull. Soc. Chim. Belges* 58 (1949) 310; A. BRUYLANTS und J. WAUTIER, *ibid.* 72 (1963) 222; siehe auch HOUBEN-WEYL, *Methoden der organischen Chemie*, Verlag Thieme, Stuttgart 1962, Band 5/3, S. 610-32.

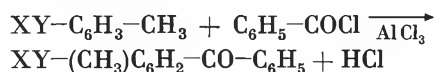
<sup>5</sup> J. PH. SOUMILLION und A. BRUYLANTS, *Bull. Soc. Chim. Belges* 78 (1969) 196.

<sup>6</sup> J. PH. SOUMILLION, *Ind. Chim. Belge* 35 (1970) 1065.

## I. Aromatische Substituenten

### a) Polysubstitution eines einzigen Kerns

Die ersten Untersuchungen wurden durch H. H. JAFFE an zwanzig verschiedenen Gruppen gemacht, und die Additivität wurde in vielen Fällen bestätigt. So zeigen z. B. 3,5-disubstituierte aromatische Systeme eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Werten. Häufig findet man große Abweichungen, besonders wenn zwei Substituenten in 3,4-Stellung sind. Die Reaktion von Benzoesäurechlorid mit disubstituiertem Toluol in 3,5-, 3,4-, 2,5-, 2,4- und 2,3-Stellung ist vom Standpunkt der Polysubstitution aus ein wichtiges Arbeitsthema:



Die experimentelle Reaktivität aus zwanzig Versuchen ( $\log k_{x,y}/k_{0,0}$ ) wird mit dem berechneten Wert [ $\log(k_x/k_0) + \log(k_y/k_0)$ ] verglichen, der die Reaktivitäten der Paare der entsprechenden monosubstituierten Gruppen darstellt.

Trägt man in einer graphischen Darstellung die experimentellen gegen die berechneten Werte auf, so ist die Winkelhalbierende des Koordinatensystems der geometrische Ort der theoretischen Werte: die Übereinstimmung zwischen den experimentellen Ergebnissen und der theoretischen Erwartung ist zufriedenstellend<sup>7</sup>.

### b) Polysubstitution mehrerer Kerne

Wird die Acidität einer Klasse von Körpern wie die Benzoylacetanilide gemessen, so kann man die Hammett-Korrelation verallgemeinern<sup>8</sup>. Diese Körper mit der allgemeinen Formel  $\text{X-C}_6\text{H}_4\text{-CO-CH}_2\text{-CO-NH-C}_6\text{H}_4\text{-Y}$  sind dazu besonders geeignet, weil ihre Acidität durch gleichzeitige oder getrennte Substitution an den beiden aromatischen Kernen geändert werden kann. Als Folge der Dissymetrie dieser Verbindungen muß ein Substituent oder eine Gruppe von gleichen Substituenten Effekte verschiedener Intensität bewirken, je nachdem, ob sie zur Benzoylgruppe (-X) oder zur Anilidgruppe (-Y) gehören.

Die Aciditätskonstanten von 43 Benzoylacetaniliden dreier Gruppen wurden spektrophotometrisch bestimmt. Die erste Gruppe umfaßt 14 Verbindungen (A1 bis A14) steigender Acidität, in denen nur der Anilidkern substituiert ist. Die zweite zählt 6 Verbindungen (B1 bis B6), die durch die alleinige Substitution des Benzoylkerns gekennzeichnet sind. Die dritte Gruppe von 23 Verbindungen (AB1 bis AB23) enthält Derivate, in denen beide aromatische Kerne substituiert sind. Die regelmäßige Änderung der Spektren des Benzoylacetanilids in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung muß als Beweis für das Auftreten von nur einem Ion betrachtet werden. Dagegen treten in einer neutralen Lösung wahrscheinlich verschiedene Tautomere des Benzoyl-

acetanilids auf: die Keto-Enol- sowie die Lactam-Lactim-Formen.

Es scheint jedoch, daß solche Tautomerengleichgewichte, die wir experimentell nicht untersucht haben, keinen Einfluß auf das untersuchte Säure-Base-Gleichgewicht haben. Wir betrachten also die gemessene Aciditätskonstante als diejenige der zum Ion konjugierten Säure.

Eine erste Überprüfung der experimentell bestimmten  $pK_a$ -Werte zeigt eine Beziehung zwischen Struktur und Acidität: die Acidität steigt mit zunehmender Elektronegativität der Substituenten. Wenn wir in einem Diagramm die experimentellen Werte von  $\log K_a/K_{a_0}$  der ersten Gruppe (A1 bis A14) gegen die  $\sigma$ -Werte der betreffenden Substituenten aufzeichnen, so können wir eine Gerade  $H1$  hindurchziehen, deren Steigung ( $\rho_y$ ) 0,79 beträgt (Korrelationskoeffizient 0,996).

Analog findet man für die Verbindungen der zweiten Gruppe (B1 bis B6) die Gerade  $H2$  mit der Steigung ( $\rho_x$ ) 1,83 und dem Korrelationskoeffizienten 0,999.

Die  $\rho$ -Werte der beiden Gruppen unterscheiden sich also stark. Tatsächlich ist die Übertragung der polaren Substituenteneinflüsse in den Verbindungen des B-Typs besser als in denen des A-Typs, wo der Amidteil die Rolle eines Puffersystems spielt.

Die Verbindungen der dritten Gruppe (AB1 bis AB23) erbringen den experimentellen Beweis für die Verallgemeinerung der Hammettschen Gleichung auf Reaktionen an einem Zentrum unter dem Einfluß mehrerer substituierter aromatischer Kerne.

Wenn man annimmt, daß die polaren Wirkungen additiv sind, so kann man schreiben:

$$\log K_a/K_{a_0} = \rho_x \sigma_x + \rho_y \sigma_y \quad (10)$$

Graphisch kann diese allgemeine Beziehung durch Gl. (11) dargestellt werden:

$$\log K_a/K_{a_0} = \rho_x \rho_y \left( \frac{\sigma_x}{\rho_y} + \frac{\sigma_y}{\rho_x} \right) \quad (11)$$

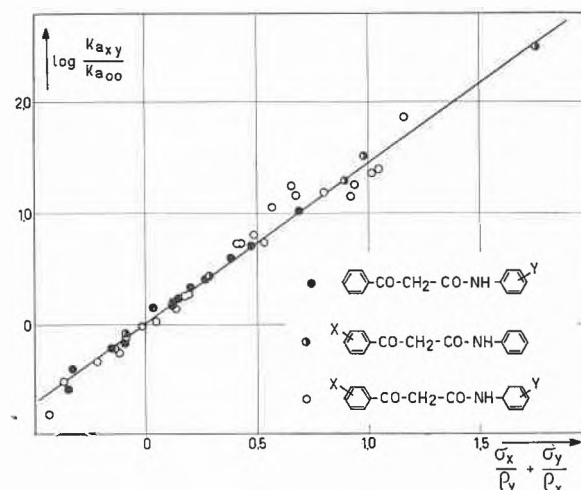


Abb. 1. Freie Energie-Beziehung für die Acidität von polysubstituierten Benzoylessigsäureaniliden

Tatsächlich liegen die experimentell bestimmten Werte von  $\log(K_a/K_{a_0})$  der Verbindungen der drei Gruppen, aufgetragen gegen den sogenannten kombinierten oder verbundenen Polaritätseffekt  $(\sigma_x/\rho_y + \sigma_y/\rho_x)$ , auf der theoretischen Geraden, deren berechnete Steigung  $\rho_x \rho_y$  ( $1,83 \cdot 0,79 = 1,46$ ) ist (Abb. 1).

Durch das Studium des Verhaltens eines Systems mit drei substituierten aromatischen Kernen konnte diese Additivität noch weiter bestätigt werden. Hierfür wurden das Benzoyl-benzylacetanilid und seine Derivate gewählt<sup>9</sup>:  $X-C_6H_4-CO-CH(CH_2-C_6H_4-Z)CO-NH-C_6H_4-Y$ . Hier kann man mindestens vier Gruppen unterscheiden, drei monosubstituierte und eine trisubstituierte. Die allgemeine Gleichung nimmt die Form (12) an:

$$\log(K_a/K_{a_0}) = \rho_x \sigma_x + \rho_y \sigma_y + \rho_z \sigma_z \quad (12)$$

Die Reaktionskonstanten  $\rho_x, \rho_y, \rho_z$  wurden in den drei monosubstituierten Gruppen experimentell bestimmt und haben die Werte 2,70, 1,16 bzw. 1,26.

Mit Hilfe der Gl. (12) kann man die relative Acidität der polysubstituierten Verbindungen berechnen und eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den experimentellen Werten erhalten.

Die Additivität wird graphisch dargestellt, indem man die relative Aciditätskonstante,  $\log(K/K_0)$ , gegen den kombinierten Polaritätseffekt  $(\frac{\sigma_x}{\rho_y \rho_z} + \frac{\sigma_y}{\rho_x \rho_z} + \frac{\sigma_z}{\rho_x \rho_y})$  aufträgt. Die Steigung der berechneten Geraden ist  $\rho_x \rho_y \rho_z$  ( $2,70 \cdot 1,16 \cdot 1,26 = 2,69$ ). Die 28 experimentell bestimmten Punkte fallen genau auf diese Gerade (Abb. 2).

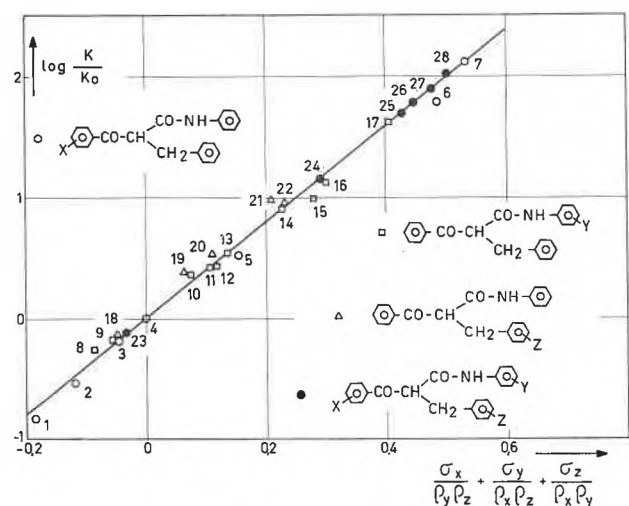


Abb. 2. Freie Energie-Beziehung für die Acidität von polysubstituierten Benzoyl-benzylacetaniliden

## II. Arylaliphatische Substrate

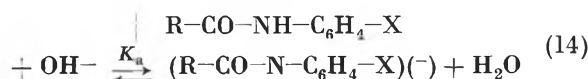
Betrachtet man die Übereinstimmung der  $\sigma$ - und der  $\sigma^*$ -Werte und deren Additivität, so kann man sich fragen, ob bestimmte Eigenschaften eines arylaliphatischen Substrates, das in beiden Teilen des Moleküls substituiert

ist, aus den Konstanten  $\rho$  und  $\rho^*$  berechnet werden können. Diese Konstanten werden in Gruppen bestimmt, in denen jeweils nur der aromatische bzw. aliphatische Teil des Systems substituiert ist. Man kann sich also die Frage stellen, ob aus einer kombinierten Hammett-Ingold-Taft-Beziehung:

$$\Delta \log K = \rho \sigma + \rho^* \sigma^* \quad (13)$$

thermodynamische Konstanten abgeleitet werden können.

Um dies abzuklären, haben wir eine Gruppe von Aniliden des Typs  $R-CO-NH-C_6H_4-X$  mit «aktivem» Amidproton ausgewählt<sup>10</sup>. Die Acidität dieser Körper wird durch das Protolysegleichgewicht ausgedrückt:



In diesen Beispielen kann der Einfluß von R und X untersucht werden. Um den Wert von  $\rho_x$  zu bestimmen, haben wir eine Reihe von 10 Trichloroacetaniliden  $CCl_3-CO-NH-C_6H_4-X$  untersucht, wo  $\rho_x = 1,75$  gilt. Die Konstante  $\rho^*$  wird aus Gl. (15) abgeleitet:

$$\Delta \log K / \sigma^* = \rho^* \quad (15)$$

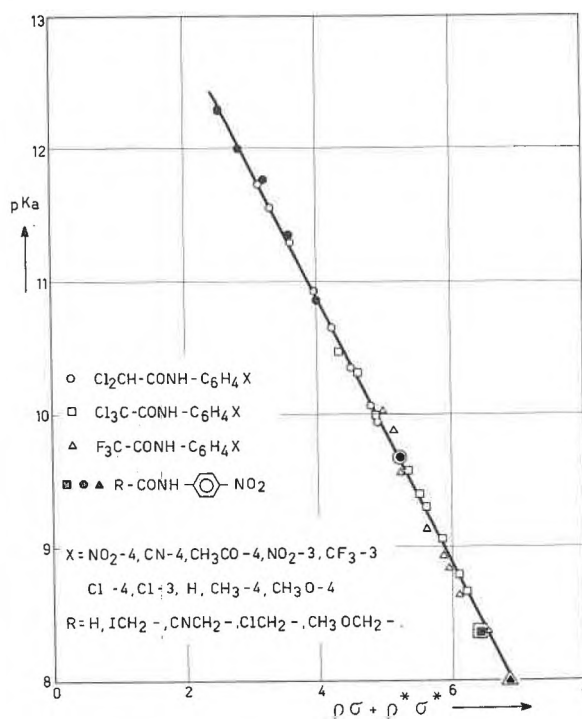


Abb. 3. Freie Energie-Beziehung für die Acidität von Aniliden

<sup>7</sup> R. VERBEERST, Dissertation, Louvain 1965.  
<sup>8</sup> P. VAN BRANDT, E. DE HOFFMANN und A. BRUYLANTS, *Bull. Soc. Chim. Belges* 73 (1964) 782.  
<sup>9</sup> R. NAVETTE, P. VAN BRANDT und A. BRUYLANTS, *Bull. Soc. Acad. Roy. Belg.* 1973, im Druck.  
<sup>10</sup> J. M. MOREAU, M. ANNEZ DE TABOADA, P. VAN BRANDT und A. BRUYLANTS, *Tetrahedron Letters* 1970, 1255.

Die Werte  $\Delta \log K$  sind die relativen Aciditätskonstanten von acht *p*-Nitroacetaniliden  $R-CO-NH-C_6H_4-NO_2$ .

Mit diesen Angaben haben wir die genaue Form der allgemeinen Gleichung gesucht. Wir schreiben für die Anilide die klassische Gleichung (16), in der R konstant bleibt und X veränderlich ist:

$$\log K_{R,X} = \rho\sigma + \log K_{R,H} \quad (16)$$

$\log K_{R,H}$  ist der Wert für die nichtsubstituierte Verbindung. Für die Anilide mit konstantem X und variablem R gilt Gl. (17):

$$\log K_{R,H} = \rho^* \sigma^* + \log K_{CH_3,H} \quad (17)$$

$\log K_{CH_3,H}$  gilt für die unsubstituierte Verbindung und dient als Standardwert. Ersetzt man in der Gl. (17)  $\log K_{R,H}$  durch seinen Wert aus Gl. (16), so ergibt sich:  $\log K_{R,X} = \rho\sigma + \rho^* \sigma^* + \log K_{CH_3,H}$ . Dies ist die Gleichung einer Geraden, deren Steigung bekannt ist und auf der die 44 experimentell bestimmten Punkte liegen. Der Koordinatenursprung ist gleich dem  $pK_a$ -Wert des Acetanilids. Er beträgt 14,93 (Abb. 3).

### III. Mechanistische Bedeutung der Reaktionskonstanten

Die Konstanten  $\rho$  sind von großer Bedeutung: sie erlauben die Prüfung experimenteller Daten auf ihre Homogenität; sie geben auch die Möglichkeit zur Berechnung von Zahlenwerten, die durch das Experiment nur schwer zugänglich sind. Ihre größte Bedeutung liegt in der Abklärung von Reaktionsmechanismen. Man muß aber bei ihrer Anwendung mit Vorsicht vorgehen, und eine genaue Kenntnis ihrer Bedeutung, sowohl was den absoluten als auch den relativen Wert betrifft, ist unbedingt erforderlich.

#### Relative Größe von $\rho$

Ich möchte besonders auf die Bedeutung des Vorzeichens der Reaktionskonstanten hinweisen. Als Beispiel betrachten wir die bimolekulare nukleophile Substitution. In dieser Reaktion sind die beiden Reaktionspartner, der eintretende Substituent und das Substrat, am Übergangszustand beteiligt. Im einzelnen Fall ist die Bezeichnung  $SN_2$  für die Charakterisierung der Reaktion ausreichend. In einer Gruppe von Reaktionen muß aber nicht nur die Natur der Reaktionspartner, sondern auch die Stelle des Substituenten angegeben werden. Deshalb haben wir die Bezeichnung  $SN_2$  ergänzt, indem wir angeben, ob das nukleophile Teilchen innerhalb einer Reaktionsgruppe konstant [ $SN_2(PN_k)$ ] oder variabel ist [ $SN_2(PN_v)$ ]<sup>11</sup>.

Im ersten Fall befindet sich der Substituent im Substrat, und die Reaktionskonstante hat ein positives Vorzeichen ( $\rho > 0$ ); im zweiten Fall befindet sich der Substituent in der angreifenden Gruppe und  $\rho$  hat ein negatives Vorzeichen ( $\rho < 0$ ). Zwei Beispiele veranschaulichen dies. Die Reaktion von Anilinen mit Benzoylchloriden ist nach C. J. HINSHELWOOD eine nukleophile

Substitution zweiter Ordnung ( $SN_2$ ) und kann in zwei Gruppen unterteilt werden. In der ersten ist der nukleophile Partner [ $SN_2(PN_k)$ ] konstant; der Substituent (X) befindet sich im Säurehalogenid. Die Reaktionskonstante ist demnach positiv und hat den Wert  $\rho = 1,21$ . In der zweiten Gruppe ist das nukleophile Teilchen [ $SN_2(PN_v)$ ] variabel; der Substituent befindet sich am Anilinkern, und  $\rho$  besitzt ein negatives Vorzeichen ( $-2,78$ ).

In meinem Laboratorium untersuchten wir die Reaktion zwischen einem Salpetrigsäureester und einem aliphatischen Säureamid. In der ersten Gruppe von Reaktionen ist Acetamid konstantes nukleophiles Teilchen neben den verschiedenen aliphatischen Salpetrigsäureestern:  $\rho^*$  ist in dieser Verbindungsreihe positiv und hat den Wert 0,65. Die zweite Gruppe enthält die verschiedenen Säureamide als variable Teilchen und Butylnitrit als konstanten Partner: die Reaktionskonstante ist negativ,  $\rho^* = -3,72$ .

Bei der Betrachtung einer Gruppe von elektrophilen Substitutionen zweiter Ordnung ( $SE_2$ ) nehmen wir eine ähnliche Situation an. Auch hier muß die Stelle des Substituenten im Substrat [ $SE_2(PE_k)$ ] oder im angreifenden Teilchen [ $SE_2(PE_v)$ ] angegeben werden.

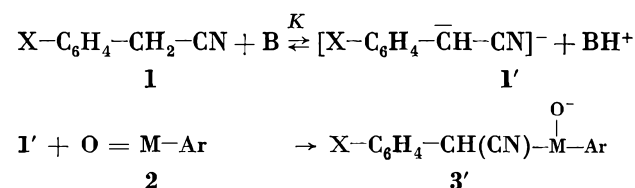
Zum Beispiel erhält man bei den Friedel-Crafts-Reaktionen,  $X-C_6H_4COCl + CH_3-C_6H_5$ , ein positives  $\rho$ , was auf eine  $SE_2(PE_v)$ -Reaktion hindeutet; die Nitrierung von Benzolderivaten,  $X-C_6H_5 + NO_2^+$ , ergibt die Gruppe  $SE_2(PE_k)$ , welche ein negatives  $\rho$  ( $-5,9$ ) besitzt.

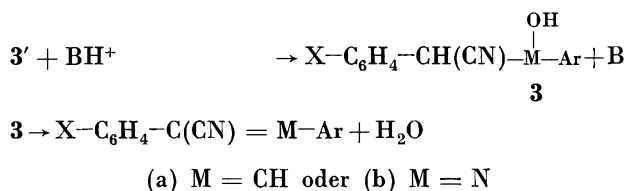
Wichtig sind folgende Beziehungen zwischen den beiden Substitutionsarten: eine Gruppe von nukleophilen Substitutionen mit konstantem nukleophilem Teil entspricht einer Gruppe von elektrophilen Substitutionen mit variablem elektrophilem Teil:  $SN_2(PN_k) \equiv SE_2(PE_v)$ . Eine Gruppe mit konstantem elektrophilem Substituenten ist einer Gruppe mit variablen nukleophilen Substituenten äquivalent:  $SN_2(PN_v) \equiv SE_2(PE_k)$ .

#### Anwendungsmöglichkeiten von $\rho$

Die relative Größe der Reaktionskonstanten gibt wichtige Hinweise auf den Mechanismus der Reaktion, unter der Bedingung allerdings, daß die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten oder die betreffenden Gleichgewichtskonstanten reine Konstanten sind.

Wir betrachten eine Gruppe von Kondensationsreaktionen des Phenylacetonitrils **1** mit *p*-N,N-Dimethylamino-benzaldehyd **2**<sup>(a)</sup> und mit *p*-Nitroso-N,N-Dimethylanilin **2**<sup>(b)</sup><sup>12</sup>. Die erste wird als Meyer-Frost-Reaktion zur Synthese von Cyanostilbenen angewandt, die zweite, Ehrlich-Sachs-Reaktion genannt, ergibt Cyanoazomethine:





Die erste Stufe besteht in der Deprotonierung des Nitrils und wird durch die Konstante  $K$  ausgedrückt. Im zweiten Schritt addiert das Carbanion,  $1'$ , an das ungesättigte elektrophile Zentrum; die Protonenübertragung und die Dehydratisierung des Additionsproduktes erfolgen in schnellen Schritten.

Die Gesamtgeschwindigkeit der Reaktion ist gleich der Additionsgeschwindigkeit des Carbanions und nimmt die Form an:  $V: k_2[1']$  [2].

Die Konzentration des Nitrils [1] kann mittels der Aciditätskonstanten  $K$  eingeführt werden:  $V = k_2 K [1] [2] [B]$ .

Wenn man einen Überschuß an Nitril (1) und Base verwendet, vereinfacht sich die kinetische Beziehung zu  $V = k'_1[2]$ .

Die scheinbaren Konstanten  $k'_1$  können experimentell bestimmt werden, und durch Anwendung der Hammett-Gleichung auf diese Ergebnisse findet man zwei Reaktionskonstanten: eine für die Meyer-Frost-Reaktion [ $\rho_k$ , (MF) = 1,95] und eine für die Ehrlich-Sachs-Reaktion [ $\rho_k$ , (ES) = 3,29]. Beide Konstanten sind positiv. Dies ist in Widerspruch zum vorgeschlagenen Mechanismus einer nukleophilen Substitution mit variablem nukleophilem Teil [ $\text{SN}_2(\text{PN}_v)$ ], deren Konstante negativ sein muß.

Der Grund besteht darin, daß die spezifischen relativen Geschwindigkeitskonstanten ( $k'$ ) proportional zum Produkt aus der reinen Geschwindigkeitskonstante ( $k_2$ ) und der Gleichgewichtskonstante ( $K$ ) sind. Man kann also schreiben:  $\rho_{k'} = \rho_{k_2} + \rho_K$ .

Die Größe von  $\rho_K$  wurde auf 4 geschätzt, und es ergibt sich daraus, daß  $\rho_{k_2}$  (MF) und  $\rho_{k_2}$  (ES) in Wirklichkeit negativ sind und die Werte  $-2,05$  bzw.  $-0,71$  besitzen. Der angegebene Mechanismus ist somit bewiesen.

Die Gültigkeit dieser Argumentation kann bei einer analogen Reaktion bestätigt werden<sup>13</sup>. Die Benzoylacetanilide kondensieren mit *p*-Nitroso-*N,N*-dimethylanilin unter Bildung der entsprechenden Azomethine.

In dieser Verbindungsreihe ist die Acidität der reaktionsfähigen Methylengruppen stärker ausgeprägt als bei den Phenyllessigsäurenitrilen. In basischem Milieu sind die erhaltenen spezifischen relativen scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten proportional zu den spezifischen relativen reellen Geschwindigkeitskonstanten.

Die Reaktionskonstante beträgt  $-0,508$ ; die Reaktion ist also vom  $\text{SN}_2(\text{PN}_v)$ -Typus.

Zum Schluß beschreiben wir die wichtigsten Ergebnisse, die wir bei der kinetischen Untersuchung der alkalischen Hydrolyse von Aniliden des Typs  $\text{R}-\text{CO}-\text{NR}'-\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$  erhielten<sup>14</sup>.

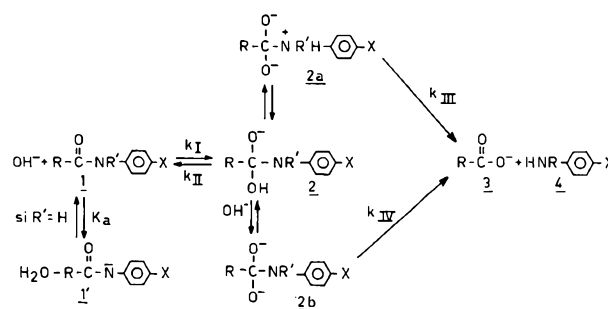


Abb. 4. Reaktionsschema für die basische Hydrolyse von Aniliden

Das folgende Reaktionsschema wird allgemein angenommen (Abb. 4): Das Anilid (1), bei dem  $\text{R}' = \text{H}$  bedeutet, wird in basischen Milieu unter Bildung eines unreaktiven Ions deprotoniert; dieses Säure-Base-Gleichgewicht wird durch die Konstante  $K_a$  beschrieben. Es kann (nach I) auch mit dem Hydroxylium zum Addukt (2) reagieren. Der Zerfall dieses Adduktes kann auf drei Arten geschehen. Bei der ersten entstehen nach II in einer Retroreaktion die Edukte; die zweite und dritte erzeugen die Reaktionsprodukte, das Carboxylat (3) und das Anilin (4). Weg III beschreibt eine spontane Zersetzung: das Addukt ergibt sofort 3 und 4. Weg IV beschreibt eine basenkatalysierte Reaktion: 2 bildet mit Base ein hoch reaktionsfähiges Dianion (2b), aus welchem die Produkte entstehen. Der Weg III war bis jetzt nicht vollkommen geklärt. Folgt dem Austritt des Amid-Ions aus dem Addukt 2 eine Protonenübertragung oder geht diese Protonenübertragung der Spaltung der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung im isomerisierten Addukt (2a) voraus?

Die Reaktionskonstanten geben uns eine Unterscheidungsmöglichkeit. Die allgemeine Geschwindigkeitsgleichung (18)

$$V = \frac{k_{\text{I}} C_{\text{OH}^-} C_{\text{A}} \cdot (k_{\text{III}} + k_{\text{IV}} C_{\text{OH}^-})}{\left(1 + \frac{K_a}{K_w} C_{\text{OH}^-}\right) (k_{\text{II}} + k_{\text{III}} + k_{\text{IV}} C_{\text{OH}^-})} \quad (18)$$

vereinfacht sich für  $\text{R}' \neq \text{H}$  zu (19)

$$V = \frac{k_{\text{I}} C_{\text{OH}^-} C_{\text{A}} (k_{\text{III}} + k_{\text{IV}} C_{\text{OH}^-})}{k_{\text{II}} + k_{\text{III}} + k_{\text{IV}} C_{\text{OH}^-}} \quad (19)$$

und verändert sich je nach pH-Bereich; z. B. wird bei einer hohen Basenkonzentration  $k_{\text{IV}} C_{\text{OH}^-}$  größer als  $k_{\text{III}} + k_{\text{II}}$ :

$$V = k_{\text{I}} C_{\text{A}} C_{\text{OH}^-} \quad (20)$$

Für kleine pH-Werte findet man dagegen Beziehung (21):

<sup>11</sup> a) Z. KRICSFALLUSSY und A. BRUYLANTS, *Bull. Soc. Chim. Belges* 73 (1964) 112; b) A. BRUYLANTS, *Bull. Soc. Chim. France* 1965, 1513; c) P. VAN BRANDT, *Mémoires Cl. Sci. Acad. Roy. Belg.*, 2<sup>e</sup> série, 1972, 40.

<sup>12</sup> E. FEYTMANS-DE MEDICIS und A. BRUYLANTS, *Bull. Soc. Chim. Belges* 75 (1966) 691.

<sup>13</sup> P. VAN BRANDT und A. BRUYLANTS, *ibid.* 73 (1964) 843.

<sup>14</sup> P. VAN BRANDT, J. M. MOREAU, M. ANNEZ DE TABOADA und A. BRUYLANTS, unveröffentlichte Ergebnisse, in Vorbereitung.

$$V = \frac{k_I k_{III}}{k_{II} k_{III}} C_{OH^-} C_A \quad (21)$$

Aus experimentell bestimmten Geschwindigkeiten bei einem Überschuß an Base kann die scheinbare Konstante  $k'_1$  berechnet werden:

$$V = k'_1 C_A.$$

$k'_1$  nimmt je nach pH-Bereich verschiedene Werte an:

$$k'_1 = k_1 C_{OH^-} \quad (\text{hoher pH-Bereich})$$

$$k'_1 = k_I \frac{k_{III}}{k_{II} + k_{III}} C_{OH^-} \quad (\text{tiefer pH-Bereich})$$

Wenn man  $k'_1$  gegen  $C_{OH^-}$  aufträgt, dann erhält man eine doppelte Linearität. Selbstverständlich verlieren all diese Vereinfachungen ihre Bedeutung im Zwischenbereich, wo die experimentellen Werte der allgemeinen Gleichung folgen. Die Messungen wurden in verschiedenen Basizitätsbereichen durchgeführt, wodurch wir die Werte der reinen Konstanten ( $k_I$ ) für die Bildung des Adduktes (2) von denen des Verhältnisses der Konstanten für spontane Zersetzung ( $k_{II}/k_{III}$ ) trennen konnten.

Charakteristisch für die Bildung der Zwischenstufe 2 in der Verbindungsreihe der N-Methyl-4-nitro-anilide sind die Geschwindigkeitskonstanten  $k_I$ . Wir untersuchen die experimentellen Ergebnisse unter Verwendung der Gleichung:

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho_I \sigma^* + \delta E_s.$$

Die Reaktionskonstante  $\rho_I^*$  und der Koeffizient  $\delta$  besitzen die Werte 2,10 bzw. 0,80. Die Bildungsgeschwindigkeit der Zwischenstufe wird also durch elektronenanziehende Substituenten begünstigt und durch den sterischen Effekt verlangsamt.

Um die Wirkung der Substitution im Benzolkern auf die spezifische Geschwindigkeit der ersten Hydrolysestufe zu ermitteln, betrachten wir vier Anilide aus der N-Methyl-2-chloroacetanilid-Gruppe. Wenn man die Nitro-Gruppe in dieser Anilidreihe durch einen weniger elektronenanziehenden Substituenten ersetzt, fällt die Reaktionsgeschwindigkeit bei erhöhtem pH-Wert. Für die Geschwindigkeitskonstanten gilt die Beziehung:

$$\log \frac{k_1}{k_{1_0}} = \rho_I \sigma.$$

Die Größe der Reaktionskonstanten  $\rho_I$  beträgt 1,66 ( $\pm 0,06$ ). Bei niedrigem pH lassen sich die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{II}$  und  $k_{III}$  nicht bestimmen; man erhält nur ihr Verhältnis. Ebenso läßt sich unmittelbar kein absoluter Einfluß der Substituenten auf eine der beiden Zersetzungsstufen ableiten.

Wie schon gesagt, ist der Zerfall der Zwischenstufe unter Bildung der Edukte (spezifische Geschwindigkeitskonstante  $k_{II}$ ) oder der Produkte (spezifische Geschwin-

digkeitskonstante  $k_{III}$ ) spontan. Wir betrachten zuerst den Einfluß der Substituenten auf das Verhältnis  $k_{II}/k_{III}$ . Die Größe der Reaktionskonstanten  $\rho$  ist 0,86 ( $\pm 0,01$ )<sup>14</sup>.

Für das Verhältnis  $k_{II}/k_{III}$  gelten folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned} \log \frac{k_{II}}{k_{III}} &= \rho \sigma + C = \log k_{II} - \log k_{III} \\ &= (\rho_{II} - \rho_{III}) \sigma + C. \end{aligned}$$

Die Reaktionskonstante  $\rho_{II}$  beschreibt den Einfluß der Substituenten auf die Zerfallsgeschwindigkeit der Zwischenstufe bei Bildung der Edukte, während  $\rho_{III}$  den Einfluß auf die Bildung der Endprodukte angibt; die experimentell gemessene Größe ist die Differenz dieser beiden Reaktionskonstanten ( $\rho_{II} - \rho_{III}$ ).

Zur Erreichung einer vollständigen Beschreibung des Mechanismus wollen wir das Vorzeichen dieser Größe bestimmen.

Der Substituenteneinfluß auf den Zerfall der Zwischenstufe zu den Edukten muß klein sein, denn das Reaktionszentrum (die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung) ist der Resonanzwechselwirkung mit dem Substituenten des Benzolkerns nicht mehr direkt ausgesetzt. Auf jeden Fall muß die Konstante  $\rho_{II}$  dieser Stufe negativ sein: sie bezieht sich auf die inverse Stufe der Addition des Hydroxylions an das Anilid und muß das entgegengesetzte Vorzeichen von  $\rho_I$  haben. Der spontane Zerfall der Zwischenstufe in die Produkte geschieht, wie schon angedeutet, auf zwei Weisen.

Im ersten Fall wird die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung direkt unter Austritt des Amidions gespalten. Diese Spaltung wird durch elektronenanziehende Gruppen am aromatischen Kern begünstigt,  $\rho_{III}$  muß also positiv sein und zu einem allgemeinen Wert ( $\rho = \rho_{II} - \rho_{III}$ ) führen, der nicht in Übereinstimmung mit dem Experiment ist. Im zweiten Fall erfolgt der Zerfall erst nach der Protonenübertragung vom Sauerstoff zum Stickstoff durch die gleiche Kohlenstoff-Stickstoff-Spaltung, wobei ein neutrales Anilinderivat entsteht. Eine solche Prototropie wird durch elektronenabstoßende Substituenten begünstigt ( $\rho_{III} < 0$ ); der Wert von  $\rho_{III}$  muß in unserem Fall negativ sein. Daraus folgt, daß diese Protonenübertragung die Stufe ist, die die Zerfallsgeschwindigkeit bestimmt.

Die hier mitgeteilten Resultate geben einen Überblick über einen Teil der Forschungen, die während der letzten zehn Jahre im Laboratorium des Autors durchgeführt wurden.

Diese Forschungsarbeiten wurden aufgrund eines Vertrags mit dem «Fonds für kollektive und fundamentale Forschung» unter dem Namen «Die Reaktionsmechanismen und die Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen in der organischen Chemie» von 1964 bis 1969 durchgeführt.

Dem Nationalfonds für wissenschaftliche Forschung (FNRS) und dem Institut zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Industrie und Landwirtschaft (IRSIA), welches mehrere Stipendien an unsere Doktoranden erteilte, schulden wir großen Dank für die finanzielle Unterstützung.

## 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)

### Über Reaktionen oxygenierter Kobalt (II)-Chelate: I. Diäthylentriamin-N<sub>2</sub>-acetato-kobalt (II) als O<sub>2</sub>-Träger\*

#### Summary

Diethylenetriamine-N<sub>2</sub>-acetato-cobalt (II) takes up molecular oxygen in air saturated aqueous solution. A dibridged binuclear dioxygen adduct is formed, which in comparison with other O<sub>2</sub>-complexes of similar structure, exhibits unusual stability. The dissociation to Co<sup>II</sup> and O<sub>2</sub> in acid solution follows the rate law  $d[O_2]/dt = -k[\text{adduct}][H^+]$  with  $k = 50 M^{-1} s^{-1}$  (20°, 0.2 M NaCl). In neutral or slightly alkaline solution a very slow oxidation ( $t_{1/2} \approx 10^7 s$ , 20°, pH 9) to Co<sup>III</sup> takes place. The structural factors for stability and reactivity are discussed.

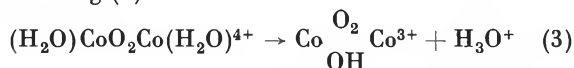
$\mu$ -Disauerstoff-dikobalt (II)-Komplexe sind in Lösung beobachtbar und haltbar, wenn einerseits ihr Bildungs-gleichgewicht (1)



genügend weit nach rechts verschoben und andererseits die Zerfallsreaktion (2) langsam genug ist.



Wie verschiedentlich gezeigt worden ist, hängt es von der Natur der übrigen in der Koordinationssphäre des Co<sup>2+</sup> befindlichen Liganden und in erster Linie von der Zahl der koordinativ gebundenen Aminofunktionen ab, ob diese Bedingungen erfüllt sind<sup>1</sup>. So bilden Chelate wie Co(en)<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Co(tren)<sup>2+</sup> oder Co(trien)<sup>2+</sup> in 10<sup>-4</sup> M luft-gesättigten wässrigen Lösungen unter zusätzlicher OH-Verbrückung (3)

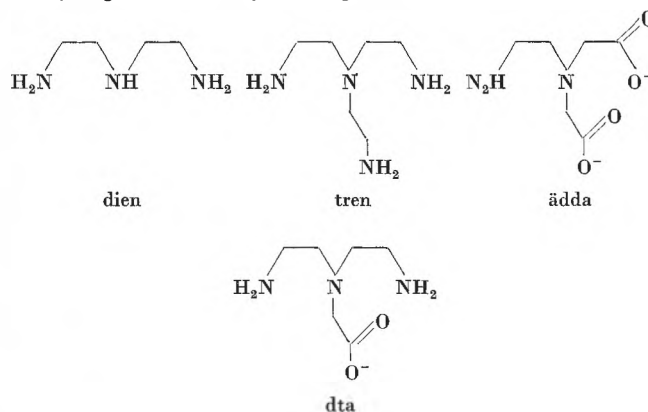


O<sub>2</sub>-Addukte, die über Tage haltbar sind, d. h. noch nach Tagen den gebundenen Sauerstoff praktisch vollständig wieder abgeben<sup>2</sup>. Der Zerfall (2) ist in diesen Fällen stark gehemmt. Auch Co(dien)<sup>2+</sup> nimmt in wässrigen Lösungen unter denselben Bedingungen O<sub>2</sub> auf<sup>3</sup>, die gebildeten binuklearen Komplexe zerfallen jedoch schon merklich innerhalb von Minuten nach (2).

Bei Verminderung der Zahl der Aminofunktionen auf 2 fallen, wie durch das Beispiel des Kobalt-Chelats von Äthylendiamin-N,N-diacetat (ädda) belegt ist, die O<sub>2</sub>-Trägereigenschaften vollkommen dahin. In diesem Zusammenhang interessierte uns die Reaktivität des Co<sup>II</sup>-Chelats von Diäthylentriamin-N<sub>2</sub>-acetat (dta), einem

vierzähligen Liganden mit nur drei Aminofunktionen und einer Acetatogruppe, aber einer tren- und ädda-analogen Struktur. Das Resultat war insofern überraschend, als Co(dta)<sup>+</sup> in wässriger Lösung ähnlich stabile binukleare O<sub>2</sub>-Komplexe liefert wie die Kobalt(II)-Chelate vierzähliger Amine trien und tren.

Diäthylentriamin-N<sub>2</sub>-essigsäure (dte) wurde ausgehend von Diäthylentriamin (Fluka, purum) in drei Stufen synthetisiert<sup>4</sup>. Das durch Umsetzung mit Phthalsäureanhydrid bei 50° in 70prozentiger Ausbeute gewonnene N<sub>1</sub>,N<sub>3</sub>-Diphthaloyl-diäthylentriamin wird in Gegenwart von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Äthanol mit 1,5 Äquivalenten Bromessigsäureäthylester kondensiert und der so erhaltene N<sub>1</sub>,N<sub>3</sub>-Diphthaloyl-diäthylentriamin-N<sub>2</sub>-essigsäureäthylester anschließend in 48prozentiger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 170° hydrolysiert. Die Säure dte kann in Form des Dihydrogensulfats analysenrein gewonnen werden.



Zur Ermittlung der Aciditätskonstanten wurde dte · 2H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 0,2 M KNO<sub>3</sub> bei 20° mit 0,1 N NaOH titriert. Die pH-Kurve weist einen deutlichen pH-Sprung nach 3 Äquivalenten Base auf. Die mittels Computerprogramm bestimmten pK<sub>s</sub>-Werte betragen 1,92, 3,29, 3,64, 9,80 und 10,50. Der erste Wert ist identisch mit pK<sub>s</sub> von HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Der zweite Wert bezieht sich auf die Essigsäuregruppe. Wie durch Kontrolltitrationen festgestellt wurde, unterliegt dte in wässriger Lösung einer Strukturänderung, bei der die endständigen Aminogruppen verschwinden. In Lösungen mit pH > 7 ist nach 24 h der Basen-

<sup>1</sup> Ü. BEKAROĞLU und S. FALLAB, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 2120.

<sup>2</sup> S. FALLAB, *Chimia* 21 (1967) 538.

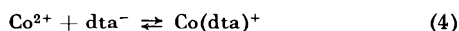
<sup>3</sup> B. ERDEM und S. FALLAB, *Turc. Chim. Acta* 1 (1973), im Druck.

<sup>4</sup> Ausführliche Beschreibung siehe Dissertation A. CONZETTI, Basel 1970. P. W. SCHNEIDER und J. P. TOLLMANN, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 2010, beschreiben die Darstellung von Kobalt(III)-Komplexen von Diäthylentriaminessigsäure. Der Ligand selbst ist bisher nicht isoliert worden.

\* Eingegangen am 4. Juli 1973.

verbrauch für die Neutralisation der primären Aminogruppen auf etwa 50% gesunken. Bei der weiter nicht untersuchten Reaktion<sup>5</sup> geht die Fähigkeit zur Chelatbildung verloren.

Bei der Titration von dte in Gegenwart von einem Äquivalent  $\text{CoSO}_4$  unter  $\text{N}_2$  beobachtet man in  $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$  Lösung ( $\mu = 0,2\text{M KNO}_3$ ) eine Erniedrigung der Puffergebiete der endständigen Ammoniumgruppen auf 6 bis 6,5, woraus sich für das Komplexbildungsgleichgewicht (4)  $\log K = 11,69$  ermitteln läßt.



Die genaue Auswertung der Titrationskurve enthüllt, daß im pH-Gebiet 5 bis 6 maximal 12% des eingesetzten  $\text{Co}^{2+}$  in Form protonierter Chelate vorliegen. Oberhalb pH 8 ist  $\text{Co}(\text{dta})^+$  praktisch die einzige Komplexpartikel. Selbst in Versuchen mit 20fachem Ligandüberschuß finden sich keine Anzeichen einer Partikel  $\text{Co}(\text{dta})_2$ .  $\text{Co}(\text{dta})^+$ -Lösungen sind rosa und besitzen Absorptionsbanden bei 485 nm ( $\epsilon = 47$ ) und 560 nm ( $\epsilon = 32$ )<sup>6</sup>.

Bei der Titration einer Lösung von  $\text{CoSO}_4$  und dte in äquivalenten Konzentrationen erniedrigt sich unter  $\text{O}_2$ -Spülung das Puffergebiet bei pH 6 um etwa weitere 0,5-pH-Einheiten, und der Titrationsendpunkt verschiebt sich um etwa 0,4 Äquivalente Base pro  $\text{Co}^{2+}$ . Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt relativ langsam, und nach jeder Basenzugabe muß gewartet werden. Daß ein gewisser Teil des Liganden dabei die oben erwähnte Nebenreaktion eingeht, ist unvermeidlich, und die Titrationskurven eignen sich daher nicht zur Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten.

Die  $\text{O}_2$ -Aufnahme wurde mittels Clark-Elektrode in einem thermostatisierten kapillarverschlossenen Gefäß quantitativ verfolgt. Innerhalb von etwa 20 s werden in luftgesättigter ( $[\text{O}_2] = 2,7 \cdot 10^{-4}\text{M}$ )  $3,94 \cdot 10^{-4}\text{M}$  Lösung von dte in  $10^{-2}\text{M}$  Boratpuffer vom pH 9 nach Zusatz von  $\text{CoSO}_4$  ( $3,94 \cdot 10^{-4}\text{M}$ )  $95 \pm 5\%$  des auf die Zusammensetzung  $\text{Co}_2 \cdot \text{O}_2$  berechneten Sauerstoffs aufgenommen. Die Ionenstärke betrug in diesen Versuchen ebenfalls 0,2 ( $\text{NaClO}_4$ ). In Versuchen von der gleichen Art wurde die Reversibilität der  $\text{O}_2$ -Aufnahme bestimmt. Etwa 20 Minuten nach der Bildung des  $\text{O}_2$ -Adduktes injizierten wir 0,05 ml 20prozentiges  $\text{HClO}_4$  in das Reaktionsgefäß, worauf unmittelbar die Dissoziation erfolgt. Der mit Hilfe eines Schreibers aufgezeichnete Anstieg der  $[\text{O}_2]$  ergibt eine 100prozentige Abgabe des vorher aufgenommenen Sauerstoffs. Die Fehlergrenze der  $[\text{O}_2]$ -Bestimmungen beträgt etwa 5%. Auch noch nach fünf Tagen wird der gebundene Sauerstoff praktisch vollständig wieder abgegeben. Nach fünf Monaten erhielten wir in einem gleichen Versuch 70% des ursprünglich aufgenommenen Sauerstoffs wieder zurück. In Phosphat-gepufferten Lösungen ist die Reversibilität wesentlich geringer.

Durch ebensolche Versuche bestimmten wir die Geschwindigkeit des Zerfalls in die Ausgangsprodukte  $\text{Co}^{2+}$ , dte und  $\text{O}_2$  in saurem Milieu. Die Reaktionslösung war in diesen Fällen durch *p*-Toluolsulfonat (pH 1 bis 3) oder durch *m*-Phenylen-diamin (pH 3 bis 5) gepuffert. Für die oxygraphisch gemessene Anfangsgeschwindigkeit ergibt sich im pH-Bereich 2,5 bis 3,5 die Abhängigkeit (5).

$$d[\text{O}_2]/dt = -k [\text{Addukt}] [\text{H}^+] \quad (5)$$

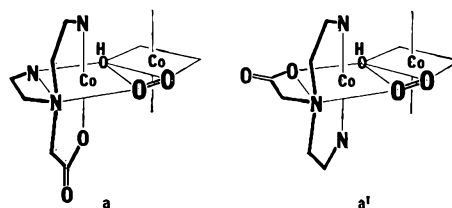
Bei  $20^\circ$  und  $I = 0,2$  ( $\text{NaCl}$ ) bestimmten wir  $k$  zu etwa  $50\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

Bildung und Zerfall wurden auch spektrophotometrisch untersucht. Die  $\text{O}_2$ -Aufnahme von  $\text{Co}(\text{dta})^+$  ist von der Ausbildung intensiver Ladungstransferbanden begleitet. Das Spektrum zeigt zwei etwa gleich hohe Maxima bei 284 und 350 nm ( $\epsilon = 8,3 \cdot 10^3$ ). Die Kurve  $E_{350} = f([\text{dta}])$  von Lösungen konstanter  $[\text{Co}^{2+}]$  steigt linear bis zu einem Äquivalent Ligand und bleibt dann bis zu zwanzigfachem dta-Überschuß konstant. Beim Ansäuern verschwinden die Ladungstransferbanden, wobei  $dE_{350}/dt$  innerhalb angemessener Fehlergrenze mit der oxygraphisch gemessenen Geschwindigkeit  $d[\text{O}_2]/dt$  korrespondiert. Wird die angesäuerte Lösung nach vollständiger Dis-

soziation wieder auf pH 9 gebracht und erneut mit Luft gesättigt, entsteht dasselbe Absorptionsspektrum des  $\text{O}_2$ -Adduktes. Unter Berücksichtigung der bei dieser Operation erfolgten Volumenänderung kann auch auf diese Weise die Reversibilität der Reaktion bestimmt werden.  $\text{O}_2$ -metrische und spektrophotometrische Resultate decken sich.

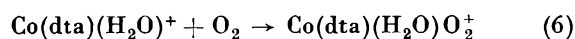
Der neue Komplexbildner dte reagiert mit  $\text{Co}^{2+}$  schon in schwach saurer Lösung unter Deprotonierung zu einem Chelat  $\text{Co}(\text{dta})^+$ , das vermutlich pentakoordiniert ist und noch ein koordiniertes  $\text{H}_2\text{O}$  enthält. Aufgrund der Strukturähnlichkeit mit den bekannten vierzähligen Liganden tren und ädda war eine mit  $\text{Co}(\text{tren})^{2+}$  und  $\text{Co}(\text{ädda})$  vergleichbare Stabilität zu erwarten. Deren Bildungskonstanten sind zu  $10^{12,8}$ <sup>7</sup> bzw.  $10^{11,78}$ <sup>8</sup> ( $20^\circ$ , 0,1M KCl) bestimmt worden. Unser Wert  $10^{11,69}$  ( $20^\circ$ , 0,2M  $\text{KNO}_3$ ) liegt somit vernünftig. Der Vergleich läßt überdies klar erkennen, daß die Fähigkeit zur Bindung von  $\text{O}_2$  in Lösung nichts mit der Chelatstabilität zu tun hat, denn, wie einleitend festgehalten wurde, ist  $\text{Co}(\text{ädda})$  kein  $\text{O}_2$ -Träger.

Aufgrund einer früher formulierten Regel, wonach Kobalt(II)-Komplexe  $\text{O}_2$  in wäßriger Lösung zu binden vermögen, wenn ihre Koordinationssphäre mindestens drei Aminofunktionen enthält<sup>1</sup>, durfte ein  $\text{O}_2$ -Addukt auch von  $\text{Co}(\text{dta})^+$  erwartet werden. Spektrophotometrische und pH-metrische Messungen ergeben die Zusammensetzung  $(\text{dta})\text{Co} \begin{matrix} \text{O}_2 \\ \text{OH} \end{matrix} \text{Co}(\text{dta})^+$ . Die Vierzähligkeit des Komplexliganden prädestiniert die Ausbildung einer zusätzlichen OH-Brücke. Das zweibandige Absorptionsspektrum ist demnach typisch für die doppelt-verbrückte Struktur<sup>9</sup>. Für das  $\text{O}_2$ -Addukt sind verschiedene Isomere denkbar, z. B. a und a', die sich durch die



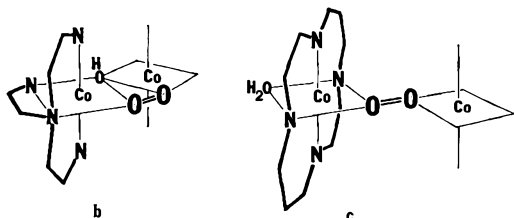
Anordnung der drei Aminofunktionen unterscheiden. In a' steht überdies die labilisierende Carboxylatgruppe in *trans*-Stellung zu  $\text{O}_2$ , was für die Reaktivität bedeutungsvoll sein kann. Ein weiteres Isomerenpaar ergibt sich durch Position des tertiären Stickstoffs *trans* zur  $\text{O}_2$ -Gruppe. Schließlich können die Liganden in den beiden verbrückten Koordinationsverbänden verschieden angeordnet sein. Wir haben vorerst keine experimentellen Anhaltspunkte für die Annahme, daß eines dieser Isomeren bevorzugt sein könnte.

Die Bildungsreaktion spielt sich im Millisekundenbereich ab. Stopped-Flow-Vorversuche ergaben für den ersten Teilschritt (6)



um pH 9 die kinetische Abhängigkeit  $v = k \cdot [\text{Co}(\text{dta})^+] \cdot [\text{O}_2]/[\text{H}^+]$  und für  $k$  einen Wert von etwa  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$ , der mit der Geschwindigkeitskonstanten des Systems  $\text{Co}(\text{dien})^{2+}$  gut übereinstimmt<sup>10</sup>. Bei der Bildung des intermediären mononuklearen  $\text{O}_2$ -Addukts (6) muß ein Übergang von Penta- auf Hexakoordination angenommen werden.

Das binukleare  $\text{O}_2$ -Addukt dissoziiert praktisch ohne irreversible Nebenreaktionen beim Ansäuern auf pH-Werte von 1 bis 3. Die Dissoziation ist jedoch nicht durch Erhöhung des  $\text{N}_2$ -Partialdruckes herbeizuführen. Dies überrascht beim Vergleich mit dem System  $\text{Co}(\text{dien})^{2+}$ . Dessen  $\text{O}_2$ -Addukt zerfällt schon merklich beim Spülen der Lösung mit  $\text{N}_2$ <sup>11</sup>. Die Kinetik der sauren Dissoziation (5) bestätigt unseren früher vorgeschlagenen Mechanismus einer  $\text{H}^+$ -Katalyse, der offenbar immer bei binuklearen  $\text{O}_2$ -Addukten vom Typ  $\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \text{Co}$  wirksam ist. Auch das  $\text{O}_2$ -Addukt von tren **b** dissoziiert in dieser Weise. Die  $[\text{H}^+]$ -lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit liegt hier im pH-Gebiet von 1 bis 4. Seine Geschwindigkeitskonstante ist um einen Faktor 100 geringer, was für die stabilisierende Wirkung der vierten Aminofunktion spricht. Die Halbwertszeiten der sauren Dissoziation der  $\text{O}_2$ -Addukte von  $\text{Co}(\text{dien})^{2+}$ ,  $\text{Co}(\text{dta})^+$  und  $\text{Co}(\text{tren})^{2+}$  betragen bei pH 3 und 25° ungefähr:  $\tau_{1/2} < 1, 10$  bzw. 1000 s.



Noch überraschender ist die Stabilität von **a** hinsichtlich des Redoxzerfalls (2). Für das  $\text{O}_2$ -Addukt von  $\text{Co}(\text{dien})^{2+}$  beträgt die Halbwertszeit etwa  $10^3$  s. Für **a** messen wir in Boratpuffer vom pH 9 bei Raumtemperatur etwa  $10^7$  s. Von der zusätzlichen Acetatgruppe wäre

eher eine destabilisierende Wirkung zu erwarten gewesen. Die enorme Stabilität ist vermutlich auf die OH-Verbrückung zurückzuführen, die die  $\text{CoO}_2\text{Co}$ -Gruppe gegen den Redoxzerfall verriegelt. Unerklärlich ist der um etwa einen Faktor 50 raschere Redoxzerfall von **b**, in dem bei analoger OH-verbrückter Struktur gegenüber **a** eine zusätzliche Aminogruppe vorliegt. Aus diesen Vergleichen geht unzweifelhaft hervor, daß die Stabilität der  $\text{O}_2$ -Komplexe nicht allein durch Natur und Anzahl der koordinierten Gruppen bestimmt ist. Subtile sterische Effekte sind offenbar mitentscheidend. Immerhin darf die OH-Brücke als Hauptfaktor für die Redoxstabilität angesehen werden. Wenn durch einen vierzähligen Liganden eine planare Anordnung erzwungen wird, ist die OH-Verbrückung unmöglich. Dies ist in 1,4,8,11-Tetraaza-tetradecan-kobalt(II) der Fall (c), dessen Oxygenierungsprodukt kristallisiert erhalten werden konnte<sup>12</sup>. Versuche, mit diesem Chelat in verdünnter wäßriger Lösung ein  $\text{O}_2$ -Addukt zu erhalten, das beim Ansäuern den Sauerstoff wieder abgibt, waren erfolglos<sup>13</sup>. Der in diesem Fall beobachtete rasche irreversible  $e^-$ -Transfer hängt möglicherweise mit der freien bzw. durch  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$  oder Pufferanionen besetzten *trans*-Position zusammen (vgl. c).

Dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 235770) sowie der CIBA-GEIGY AG danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

A. CONZETTI und S. FALLAB

Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel

- 5 Wahrscheinlich handelt es sich um eine Kondensation zu  $\delta$ -Lactamen.
- 6 Der Komplex liegt demnach wahrscheinlich pentakoordiniert in Form von  $\text{Co}(\text{dta})(\text{H}_2\text{O})^+$  vor.
- 7 J. E. PRUE und G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta* 33 (1950) 963.
- 8 G. SCHWARZENBACH, G. ANDEREGG, W. SCHNEIDER und H. SENN, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 1147.
- 9 Vgl. M. ZEHNDER und S. FALLAB, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 1691.
- 10 Dissertation K. GERBER, Basel 1971.
- 11 Siehe auch R. NAKON und A. E. MARTELL, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 34 (1972) 1365.
- 12 B. BOSNICH, C. K. POON und M. L. TOBE, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 1514.
- 13 Dissertation A. J. PORTMANN, Basel 1967.

## Arylkationen als mögliche Zwischenprodukte bei der Blitzlichtphotolyse von Aryldiazoniumsalzen in wäßriger Lösung \*

### Summary

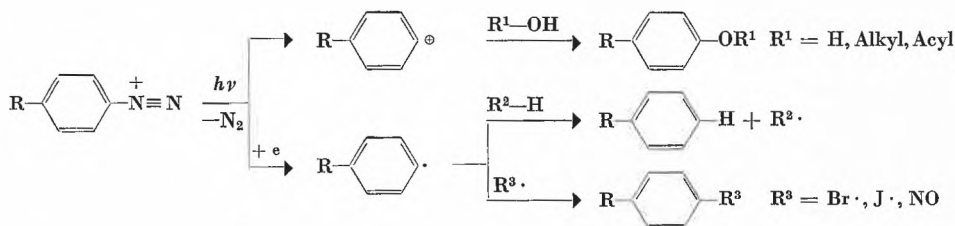
Evidence is presented by means of flash photolysis experiments that aryl cations are real intermediates in the photolysis of *para* substituted aryldiazonium salts ( $\text{Et}_2\text{N}$ ,  $\text{OMe}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{NO}_2$ ) in aqueous solution. These short-lived species exhibit absorption maxima in the range of 400 to 500 nm. The rate constants of the cation reactions with water correlate excellently with the  $\sigma^+$  constants; they become smaller on addition of neutral salts. Oxygen and variation of pH-values have very small effects.

\* Eingegangen am 9. Juli 1973.

Aryldiazoniumsalze zerfallen photochemisch oder thermisch unter Abspaltung von Stickstoff. Für die Reaktion in hydroxylgruppenhaltigen Lösungsmitteln in Gegenwart von Sauerstoff wird die Bildung von Arylkationen postuliert<sup>1</sup>, die in hohen Ausbeuten zu den entsprechenden Substitutionsprodukten weiterreagieren. In Lösungsmitteln mit niedrigem Ionisationspoten-

<sup>1</sup> a) D. SCHULTE-FROBLINDE und H. BLUME, *Z. Physik. Chem. NF* 59 (1968) 282, 299. b) L. FRIEDMAN, *Carbonium Ions*, Vol. 2, S. 655, John Wiley & Sons, New York/London 1970.

tial ist aber auch, vor allem bei Abwesenheit von Sauerstoff, die Bildung von Arylradikalen durch Elektronenübertragung möglich, die im wesentlichen Reduktionsprodukte bzw. Radikalrekombinationsprodukte liefert<sup>2,3</sup>:



Um die Richtigkeit dieses allgemeinen Reaktionsschemas zu prüfen, haben wir begonnen, den Zerfall der Aryldiazoniumsalze in wäßriger Lösung blitzlichtspektroskopisch zu untersuchen, um Hinweise auf die Natur der Zwischenprodukte zu erhalten.

Als Blitzlichtphotolyseapparatur diente die bei vorherigen Versuchen<sup>4</sup> zum Nachweis von Alkylkationen verwendete Anlage. Die Energie des Blitzes betrug etwa 225 Joule ( $\tau = 12,2 \mu\text{s}$  bei 280 nm). Nach dem Blitz wurde die Lichtabsorption in dem Bereich untersucht, in dem die entsprechende Diazoniumverbindung nicht absorbiert. Da bei den verwendeten Konzentrationen ( $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  Mol/l) das Diazoniumsalz fast vollständig zersetzt war, mußte die Untersuchungslösung nach jedem Blitz erneuert werden. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

1. Einwandfreie Absorptionsspektren wurden in wäßriger Lösung von *p*-substituierten Aryldiazoniumtetrafluorboraten erhalten, wenn der *p*-Substituent  $\text{R} = \text{NEt}_2$  1 (Abb. 1), OMe 2, Cl 3,  $\text{NO}_2$  4 bzw.  $\text{O}^-$  5

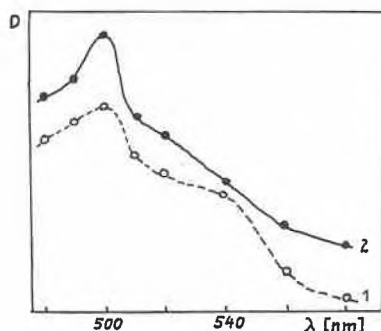


Abb. 1. Absorptionsspektrum des kurzlebigen Zwischenproduktes bei der Blitzlichtphotolyse von *p*-Diäthylamino-benzoldiazoniumtetrafluorborat 1 in Wasser (1) bzw. Äthylenglykol (2)

(*p*-Benzochinondiazid) ist, vgl. Tabelle 1. Beim unsubstituierten Benzoldiazoniumtetrafluorborat und bei *ortho*-substituierten Verbindungen ( $\text{R} = \text{O}^-$ ,  $\text{NEt}_2$ ) traten keine wesentlichen Absorptionen auf. Bei den *ortho*-substituierten Verbindungen verläuft nach der Stickstoffabspaltung die intramolekulare Reaktion<sup>5,6</sup> so schnell, daß die Zwischenprodukte

mit der verwendeten Apparatur nicht mehr erfassbar sind.

Die beobachteten Absorptionen der *p*-substituierten Diazoniumsalze stehen in Einklang mit Berechnungen der Stabilität von Arylkationen<sup>7</sup>, nach denen

Tabelle 1. Zwischenprodukte beim Zerfall *p*-substituierter Benzoldiazoniumsalze in wäßriger Lösung in Gegenwart von Sauerstoff

Nr.	<i>p</i> -Substituent im Diazoniumsalz	$\lambda_{\text{max}}$ /nm des Zwischenproduktes	$k_1/\text{s}^{-1}$	$\tau/\mu\text{s}$
1	$\text{NEt}_2$	500	$6,55 \cdot 10^3$	153 <sup>a)</sup>
2	OMe	420	$1,53 \cdot 10^4$	65
3	Cl	450	$4,25 \cdot 10^4$	23,6
4	$\text{NO}_2$	420	$6,0 \cdot 10^4$	16,7
5	$\text{O}^-$	400	$9,3 \cdot 10^2$	1070 <sup>b)</sup>

a) bei pH 2, b) in Äthylenglykol,  $\text{O}_2$ :  $\tau = 160 \mu\text{s}$

elektronegativeren Atome als C und H mit freien Elektronenpaaren bei größerem Abstand vom positiven Zentrum stabilisierend, bei kleinerem Abstand dagegen destabilisierend wirken.

2. Die Extinktion der beobachteten Zwischenprodukte nimmt nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung (wahrscheinlich Pseudo-1. Ordnung) ab. Die daraus berechneten Geschwindigkeitskonstanten und Lebensdauern sind in Tabelle 1 aufgeführt. Bei den kurzlebigen Zwischenprodukten (*p*- $\text{NO}_2$ , *p*-Cl), die man nur bei Verwendung von Streulichtfiltern beobachtet, wurde die tatsächliche Lebensdauer  $\tau$  aus der gemessenen Lebensdauer  $\tau'$  durch folgende Beziehung ermittelt:

$$\tau^2 = \tau'^2 - \tau_{\text{Blitz}}^2$$

3. Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten ergeben im Hammett-Diagramm (Abb. 2) eine gute Korrelation. Am besten eignen sich  $\sigma_p^+$ -Werte ( $r = 0,992$ ),

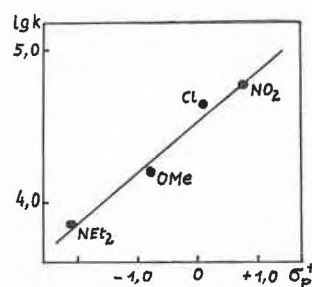


Abb. 2. Hammett-Korrelation der Folgereaktion der Zwischenprodukte *p*-substituierter Benzoldiazoniumsalze

während  $\sigma_p$  ( $r = 0,985$ ) oder  $\sigma_p^0$  ( $r = 0,965$ ) etwas schlechtere Korrelationskoeffizienten ergeben. Der  $\rho$ -Wert von  $+0,36$  liegt im Erwartungsbereich von Arylkationen, denn die hohe Reaktivität dieser Zwischenprodukte sollte zu einem geringen Anstieg der Korrelationsgeraden führen.

4. Im Falle der Diäthylamino-Verbindung **1** wird in Äthylenglykol (ÄG) ein analoges Zwischenprodukt erhalten (Abb. 1), das etwas langsamer als in Wasser weiterreagiert ( $k_{H_2O, pH 2}/k_{ÄG} = 1,78$ ). Bei der *p*-Chlor-Verbindung **3** verschwindet in ÄG das in Wasser beobachtete Absorptionsmaximum. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung damit, daß **1** bei der Photolyse in Alkoholen ausschließlich Substitutionsprodukte liefert, Aryldiazoniumsalze mit elektronenziehenden Substituenten dagegen beträchtliche Mengen Reduktionsprodukte.
5. Der Einfluß von Sauerstoff auf die anschließende Reaktion der Zwischenprodukte ist in Wasser gering und erhöht sich in Äthylenglykol:

1 (R = <i>p</i> -NEt <sub>2</sub> ):	$k_{O_2}/k_{Ar} = 1,32$ (in H <sub>2</sub> O, pH 2)
	7,9 (ÄG)
4 (R = <i>p</i> -NO <sub>2</sub> ):	1,27 (H <sub>2</sub> O)

Offensichtlich reagieren die Arylkationen in geringem Maße mit Sauerstoff, denn in O<sub>2</sub>-Atmosphäre liefert die Photolyse von Aryldiazoniumsalzen in 0,1*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> signifikant höhere Mengen an Phenolen als in N<sub>2</sub>-Atmosphäre (Faktor 1,1 bis 2)<sup>8</sup>.

6. Der pH-Wert hat auf die Folgereaktion der Zwischenprodukte bei der *p*-MeO-Verbindung **2** im Bereich von pH 2 bis 6 keinen Einfluß (Abb. 3). Bei **1**

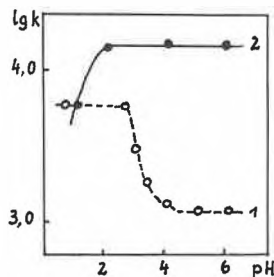


Abb. 3. pH-Abhängigkeit der Folgereaktion der Zwischenprodukte von *p*-Diäthylamino- (**1**) und *p*-Methoxy-benzodiazoniumtetrafluorborat (**2**)

ist dagegen ein starker Abfall bei pH-Werten über 3 zu beobachten, da bei diesen pH-Werten ein stabiles rotes Photolyseprodukt ( $\lambda_{max}$  505 nm) in einer Nebenreaktion gebildet wird, das eine Verlangsamung der Reaktion vortäuscht.

7. Es ist zu erwarten, daß Neutralsalze die Reaktionsgeschwindigkeit ionischer Zwischenprodukte herabsetzen. Das wird bei Zusatz von Natriumsulfat (oder Natriumchlorid) tatsächlich beobachtet (Abb. 4), wobei im Falle von **1** sogar eine direkte Proportionalität zwischen Ionenstärke und Reaktionsgeschwindigkeit besteht.

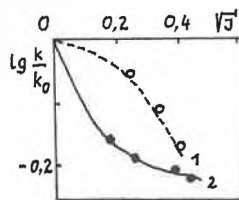
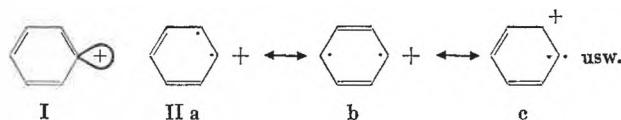


Abb. 4. Einfluß der Ionenstärke auf die Folgereaktion der Zwischenprodukte von *p*-Diäthylamino (**1**) und *p*-Methoxy-benzodiazoniumtetrafluorborat (**2**)

All diese Befunde sprechen für die Vermutung, daß die bei der Photolyse der Diazoniumsalze **1** bis **4**<sup>9</sup> gefundenen Zwischenprodukte die entsprechenden Arylkationen sind. Allerdings sind im Gegensatz zu den aliphatischen Carbeniumionen<sup>10,11</sup> über Arylkationen bisher keine experimentellen Daten bekannt. Darum gibt es gegenwärtig noch keine sicheren Kriterien, um die von uns gefundenen Zwischenprodukte eindeutig zu identifizieren.

Quantenmechanische Berechnungen<sup>12</sup> ergaben, daß das unsubstituierte Phenylkation eine  $\sigma$ -Struktur I, das *p*-Amino-Derivat dagegen eine  $\pi$ -Struktur II a bis c (Triplet-Biradikal) haben sollte:



Reaktivitätsuntersuchungen<sup>13</sup> sprechen auch bei der *p*-Nitro-Verbindung für eine derartige Tripletstruktur. Das Vorliegen solcher Biradikal-Kationen<sup>14</sup> würde die

<sup>2</sup> a) D. L. F. DE TAR und T. KOSUGE, *J. Amer. Chem. Soc.* **80** (1958) 6072. b) L. HORNER und L. STÖHR, *Chem. Ber.* **85** (1952) 993. c) W. E. LEE, J. G. CALVERT und E. M. MALMBERG, *J. Amer. Chem. Soc.* **83** (1961) 1928. d) J. E. PACKER, D. B. HOUSE und E. J. RASBURN, *J. Chem. Soc. (B)* **1971**, 1574.

<sup>3</sup> Ausnahmen von diesem Schema sind *p*-Dialkylamino-benzodiazoniumsalze, bei denen es bisher photolytisch noch nicht gelang, Radikalfolgeprodukte zu erhalten, und viele *ortho*-substituierte Diazoniumsalze, die bevorzugt intramolekular reagieren.

<sup>4</sup> a) V. B. IVANOV, V. L. IVANOV und M. G. KUSMIN, *Ž. Org. Chim.* **8** (1972) 621, 1248. b) V. L. IVANOV, M. NEUMANN, V. B. IVANOV und M. G. KUSMIN, *Chim. Vysok. Energ.* **7** (1973) 87.

<sup>5</sup> O. SÜS, *Liebigs Ann. Chem.* **556** (1944) 65.

<sup>6</sup> H. BÖTTCHER, A. V. EL'COV und N. I. RTIŠČEV, *J. prakt. Chem.* **315** (1973) 725.

<sup>7</sup> R. GLEITER, R. HOFFMANN und W.-D. STORRER, *Chem. Ber.* **105** (1972) 8.

<sup>8</sup> E. KNUSCHKE, Diplomarbeit TH C Merseburg, 1973.

<sup>9</sup> Im Falle der *p*-Benzochinondiazids **5** sollte nach N<sub>2</sub>-Abspaltung das entsprechende Carben entstehen analog der Blitzlichtphotolyse von Diazoanthron: P. BOURLET, P. DEVOLDER und P. GOUDMAND, *C. R. Acad. Sci., Ser. C.* **275** (1972) 1161.

<sup>10</sup> D. BETHELL und V. GOLD, *Carbonium Ions*, Academic Press, London/New York 1967.

<sup>11</sup> G. A. OLAH, *Angew. Chem.* **85** (1973) 183.

<sup>12</sup> E. M. EVLETH und P. M. HOROWITZ, *J. Amer. Chem. Soc.* **93** (1971) 5636.

<sup>13</sup> N. KAMIGATA, M. KOBAYASHI und H. MINATO, *Bull. Chem. Soc. Japan* **45** (1972) 2047.

<sup>14</sup> a) R. W. TAFT, *J. Amer. Chem. Soc.* **83** (1961) 3350. b) s. Zitate in <sup>7</sup>, S. 15.

langwellige Lichtabsorption (vgl. Tabelle 1) und den geringen Sauerstoff-Einfluß erklären. Die gefundene bessere Eignung von  $\sigma_p^+$ -Konstanten gegenüber  $\sigma_p^0$ -Konstanten in der Hammett-Korrelation wäre ebenfalls mit einem  $\pi$ -Kation gut vereinbar.

H. BÖTTCHER und H. G. O. BECKER

Technische Hochschule für Chemie «Carl Schorlemmer»,  
Leuna-Merseburg (DDR), Sektion Verfahrenschemeie

und V. L. IVANOV und M. G. KUSMIN

MGU Moskau (UDSSR), Lehrstuhl für chemische Kinetik

## Vortragsreferate

### Photographisches Kolloquium der ETH Zürich

10. Mai 1973

W. SCHMIDT (Carl Zeiss, Forschungsgruppe, D-7082 Oberkochen), *Progress in Dye Laser Development*

In optically pumped solutions of organic dyes, laser action occurs by stimulated transitions from the first excited singlet electronic state to the ground state. The electronic levels of these large molecules are broadened by a huge number of superimposed vibration-rotation levels to form continuous energy bands. The correspondingly broad fluorescence band  $dF/d\lambda$  is shown in Fig. 1 for rhodamine 6G. Various dispersive elements inserted into the laser resonator are in use for spectrally narrowing and tuning the laser line within the fluorescence band. Because of the homogeneous nature of line broadening, spectral narrowing does not significantly reduce the output power. Using dyes from such well-known families as coumarines, xanthenes, cyanines, and others, the spectrum from 340 to 1200 nm can be fully covered with tunable laser emission<sup>1</sup>.

Pump power densities in the order of  $10^5$  to  $10^6$  W/cm<sup>3</sup> are required to reach the laser threshold. A second requirement for many dyes is a steep rise of the pumping pulse in order to exceed threshold before a significant number of molecules has reached the triplet state by intersystem crossing transitions from the first excited singlet state. Since molecules in the triplet state usually exhibit strong absorption at the laser wavelength, triplet accumulation may suppress laser action<sup>2</sup>. The pumping requirements are well met by strong and short laser pulses<sup>3</sup>. Especially repetitively pulsed nitrogen lasers, emitting 10-nsec-pulses with powers up to  $10^6$  W at 337 nm, are frequently used for pumping of numerous dyes which emit laser radiation all over the visible<sup>4</sup>. With laser pumping, the dye laser output power may exceed 30% of the pump power.

The availability of special flashlamps capable of high-power, short-duration pulses, has given rise to repetitively pulsed, flashlamp-pumped dye lasers of simple design and reliable operation with output powers up to some  $10^6$  W<sup>5</sup>.

By adding triplet quenching agents to the laser solution, triplet absorption can be reduced to such an extent that cw-operation becomes possible with several dyes<sup>6</sup>. Argon ion lasers are used for pumping<sup>7</sup>. In order to reduce losses due to thermal schlieren, the solution is pumped through the cuvette at flow velocities of several m/sec. The dye cuvette with an active length of typically 0.3 to 1 mm is placed at the beam waist of the laser resonator. The pumping beam is focussed into an active volume of several  $\mu$ m diameter, entering the laser resonator along its axis through one of the mirrors which is transparent for the pumping wavelength. With the dye rhodamine 6G, up to 30% of the pump power can be converted into tunable dye laser radiation. Using the dyes fluorescein, rhodamine 6G and rhodamine B, the spectral region from 525 to 650 nm has been covered. As a result of tailoring efficient laser dyes, several coumarines have recently been synthesized, which extend the spectral range of cw-dye lasers to 420 nm<sup>8</sup>.

Up to now, all cw-dye lasers described in the literature are longitudinally pumped by argon ion lasers. In an attempt to study the feasibility of incoherent pumping by cw-arc lamps, a different design is under investigation in the author's laboratory<sup>9</sup>. The pumping radiation enters the active region from the side, i. e. perpendicular to the resonator axis. Among the advantages of this geometry is first, that the active area exposed to the side-pumping beam is substantially larger than with longitudinal pumping and is therefore better matched to the radiation of a comparatively low-radiance incoherent source. Secondly, the small penetration depth in the strongly absorbing dye solution helps to capture the pumping radiation in a small volume.

Though schlieren effects were expected to be more severe than with longitudinal pumping, the side-pumped laser did operate with a rhodamine 6G solution, pumped by the 514.5 nm line of an argon ion laser. This first, non-optimized setup required a pump power of 700 mW. Estimations based on these preliminary results show that the threshold must be reduced to 1/10 to 1/50 of the present value to make incoherent pumping feasible.

Stimulated by the demands of spectroscopy, strong effort has been devoted to bandwidth reduction and frequency stabilization. Both with pulsed and cw-dye lasers, single transverse and longitudinal mode emission was achieved<sup>10</sup>. An attempt to diminish fluctuations of temperature and flow velocity in the flow cuvette of a cw-dye laser resulted in an emission bandwidth as narrow as 2 MHz<sup>11</sup>. Using different frequency control systems, two research groups succeeded in stabilizing the emission frequency within 1.5 MHz<sup>12</sup>.

Employing dye lasers as primary sources for frequency conversion by nonlinear interactions, tunable emission in the UV and IR can be obtained. At present, much work concentrates on sum- and difference frequency generation in nonlinear crystals like KDP, Lithium-Niobate, Lithiumformat-monohydrate and proustite. By frequency doubling, the region between 235 and 350 nm has been covered<sup>13</sup>, whereas by mixing of two laser beams, one of which is a tunable dye laser, difference frequencies in the region between 2 and 13  $\mu$ m have been generated<sup>14</sup>.

An alternative tunable IR source is at present under development in the author's laboratory. Stimulated RAMAN radiation is excited in gaseous hydrogen (15 to 30 atm) by a tunable dye laser<sup>15</sup>. Hydrogen was chosen as the RAMAN medium because it exhibits a large shift ( $4155$  cm<sup>-1</sup>) and is essentially free from absorption and dispersion. Since the strongest dye lasers emit between 570 and 750 nm, a region which is as broad as the RAMAN shift, the spectrum from the visible to the far IR can, in principle, be covered by the first to the fourth step of STOKES RAMAN radiation (Fig. 2). During the initial experiments, several MW of pump power were required to obtain stimulated RAMAN emission. Recent improvements have resulted in threshold powers of less than 15 kW for the first and less than 45 kW for the second STOKES line, which justifies the expectation that further development will bring about a relatively simple, broadly tunable IR source<sup>16</sup>. Thres-

hold reduction was mainly achieved by constructing a spherical resonator for the RAMAN laser and by carefully matching the pump beam to the volume of the TEM<sub>00</sub>-mode of the RAMAN resonator. Since the conversion efficiency not only of RAMAN scattering, but also of other frequency conversion processes depends crucially on the quality of the pump beam, much effort has been devoted to the development of a high-power flashlamp-pumped dye laser operating in the lowest order transverse mode. As a transverse mode filter which acts simultaneously as a frequency selector, 2 equal intracavity FABRY-PEROT etalons have been employed<sup>17</sup>. They are tilted with their tilting axes orthogonal to each other and to the resonator axis in such a way that for the given wavelength the direction determined by the crossing of two Haidinger fringes coincides with the resonator axis. Laser oscillation is then restricted to a small solid angle which is determined by the angular width of the transmission fringes. By an appropriate choice of tilting angle, etalon thickness and finesse, the solid angle of transmission can be adjusted sufficiently small to suppress higher order transverse modes. Using the selector described above and also a simplified version consisting of only one etalon in a special resonator configuration, reliable TEM<sub>00</sub>-mode-operation was obtained. With 60 joules of pump energy, the output power exceeds 250 W. Pulse duration and bandwidth are 500 nsec and  $2 \cdot 10^{-3}$  nm, respectively. The laser was also successfully used for pulsed contour holography, following the principal method described in<sup>18</sup>.

The work carried out at Carl Zeiss, upon which part of this report is based, was supported by the Bundesminister für Forschung und Technologie as part of his technology program. The authors are solely responsible for the contents of this report.

- 1 Reviews: P.P.SOROKIN, *Scientific American* 220 (1969) 30. F.P.SCHÄFER in *Laser Handbook* edited by F.T.ARECCHI and E.O.SCHULTZ-DU BOIS, North Holland Publishing Co., Amsterdam 1972. W.SCHMIDT, *Physik in unserer Zeit* 3 (November 1972) 164. *Dye Lasers*, edited by F.P.SCHÄFER, Verlag Springer, Berlin 1973.
- 2 B.B.SNAVELY, *Proc. IEEE* 57 (1969) 1374.
- 3 P.P.SOROKIN and J.R.LANKARD, *IBM J. Res. Develop.* 11 (1967) 148. F.P.SCHÄFER, W.SCHMIDT, and J.VOLZE, *Appl. Phys. Letters* 9 (1967) 306.
- 4 D.BASTING, F.P.SCHÄFER, and B.STEYER, *Opto-electronics* 4 (1972) 43. T.W.HÄNSCH, *Appl. Opt.* 11 (1972) 895.
- 5 W.SCHMIDT, *Laser* 4 (1970) 47. C.LOTH and H.MEYER, *Appl. Opt.* 12 (1973) 123. W.SCHMIDT and N.WITTEKINDT, *Zeiss-Informationen* 20 (1972) No. 80, p. 33.
- 6 B.B.SNAVELY and F.P.SCHÄFER, *Physic. Letters* 28A (1969) 728. J.B.MARLING, D.W.GREGG, and L.WOOD, *Appl. Phys. Letters* 17 (1970) 527.
- 7 O.G.PETERSON, S.A.TUCCIO, and B.B.SNAVELY, *Appl. Phys. Letters* 17 (1970) 245. S.A.TUCCIO and F.C.STROME JR., *Appl. Opt.* 11 (1972) 64. A.DIENES, E.P.IPPEN, and C.V.SHANK, *IEEE J. Quant. Electr.* QE 8 (1972) 388.
- 8 K.H.DREXHAGE, *Laser Focus* 1973 (March) 35. S.A.TUCCIO, K.H.DREXHAGE, and G.A.REYNOLDS, *Opt. Commun.* 7 (1973) 248.
- 9 W.SCHMIDT and A.VOGEL, to be published.
- 10 M.HERCHER and H.A.PIKE, *Opt. Commun.* 3 (1971) 346. G.M.GALE, *Opt. Commun.* 7 (1973) 86. G.MAROWSKY, to be published in *Rev. Sci. Instr.*
- 11 H.W.SCHRÖDER, H.WELLING, and B.WELLEGEHAUSEN, *Appl. Physics* 1 (1973) 288.
- 12 W.HARTIG and H.WALTHER, *Appl. Physics* 1 (1973) 129. R.L.BARGER, M.S.SOREM, and J.L.HALL, *IEEE/OSA Conference on Laser Engineering and Applications, Washington 1973*, Digest of Technical Papers, p. 81.
- 13 J.KUHL and H.SPITSCHAN, *Opt. Commun.* 5 (1972) 382. F.B.DUNNING, F.K.TITTEL, and R.F.STEBBINGS, *Opt. Commun.* 7 (1973) 181. C.GABEL and M.HERCHER, *7th International Quant. Electr. Conference, Montreal, Canada (1972)*, Digest of Technical Papers, p. 6.
- 14 C.F.DEWEY and L.O.HOCKER, *Appl. Phys. Letters* 18 (1971) 58. D.C.HANNA, R.C.SMITH, and C.R.STANLEY, *Opt. Commun.* 4 (1971) 300. C.D.DECKER and F.K.TITTEL, *Appl. Phys. Letters* 22 (1973) 417.

<sup>15</sup> W.SCHMIDT and W.APPT, *Z. Naturforsch.* 27a (1972) 1373.

<sup>16</sup> W.SCHMIDT and W.APPT, to be published.

<sup>17</sup> W.SCHMIDT, J.KUHL, and W.APPT, to be published.

<sup>18</sup> W.SCHMIDT, A.VOGEL, and D.PREUSSLER, *Appl. Physics* 1 (1973) 103.

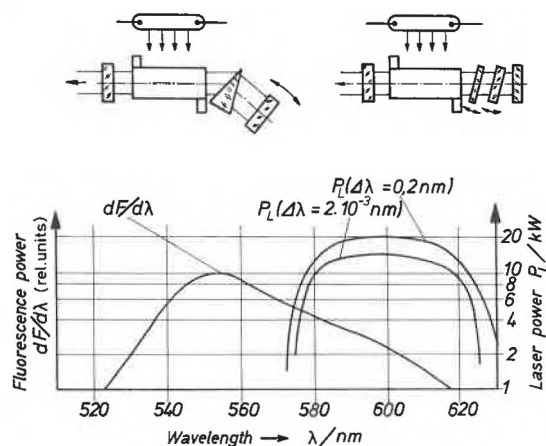


Fig. 1. Upper part: Frequency selection by an intracavity dispersion prism and by an interference filter. The emission wavelength is tuned by tilting the right hand mirror or the interference filter, respectively. With a one-stage frequency selector linewidths of several Å to less than 1 Å are obtained. For further narrowing a FABRY-PEROT etalon is additionally inserted, as shown in the upper right. - Lower part: Fluorescence band  $dF/d\lambda$  and laser output powers  $P_L$  of a rhodamine 6G solution used in a flashlamp-pumped dye laser (Zeiss 80 71 01). Upper power curve: tuning with a single interference filter. Lower power curve: additional FABRY-PEROT etalon inserted ( $\Delta\lambda$ : laser bandwidth)

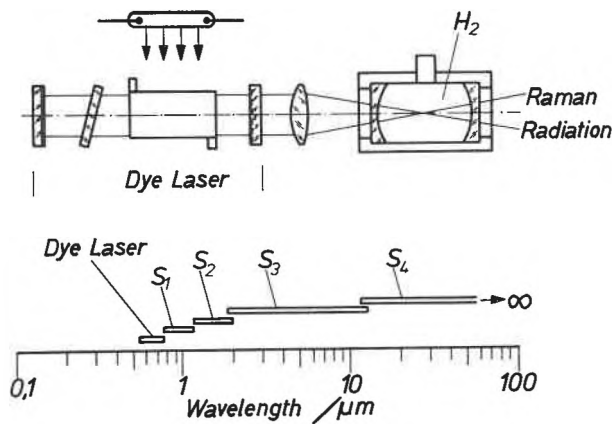


Fig. 2. Dye-laser-pumped RAMAN laser with potential tunability ranges for first to fourth step of stimulated RAMAN emission generated by dye laser emission between 570 and 750 nm

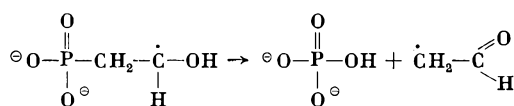
## Société Vaudoise des Sciences Naturelles - Section Chimie

16. Mai 1973

D. SCHULTE-FROHLINDE (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr), *Free Radical Chemistry of Alcohols, Sugars and Components of Nucleic Acids*

Seit bekannt ist, daß die Schädigung der Desoxyribonukleinsäure (DNS) die wesentliche Ursache des durch  $\gamma$ -Bestrahlung hervorgerufenen Zelltodes ist, ist das Interesse an der Radikalchemie der Bausteine der DNS stark gewachsen. So wird heute

angenommen, daß die Erzeugung einer Radikalstelle an der Zuckerkomponente der DNS durch die  $\gamma$ -Bestrahlung zu einem schweren Schaden an der DNS in der Zelle führen kann. Es schien daher angebracht, als Modell die Reaktionen von Zuckern im Radikalzustand näher zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde die Umsetzung von OH-Radikalen mit Zuckern und Alkoholen studiert. OH-Radikale reagieren in wäßriger Lösung mit einfachen Alkoholen durch H-Abstraktion unter Bildung von Wasser und C-Radikalen. Die entstandenen C-Radikale reagieren dann unter Dimerisierung und Disproportionierung zu den Endprodukten ab. Bei Zuckern entstehen die Produkte jedoch nicht nach diesem einfachen Schema, sondern es tritt eine Wasserabspaltung in Konkurrenz zu den Reaktionen der primären C-Radikale. Diese Wasserabspaltungsreaktion ist beim Äthylenglykolradikal, dem einfachsten Radikal mit vicinalen OH-Gruppen, schon früher durch LIVINGSTON ESR-spektroskopisch aufgefunden worden. Sie läßt sich auch aufgrund der präparativ isolierten Produkte beweisen. Eine solche Wasserabspaltung tritt auch bei den Zuckeralkoholen und den Zuckern auf und erlaubt ein Reaktionsschema aufzustellen, welches die Bildung aller isolierten Produkte erklärt. Da die Summe der gebildeten Produkte mit der Abnahme am Ausgangsprodukt übereinstimmt, kann z.B. angegeben werden, mit welcher Häufigkeit OH-Radikale an den verschiedenen Positionen der 2-Dexsoy-5-ribose ein H-Atom entfernen. Berichtet wurde weiterhin über Mechanismen der Phosphorsäureesterspaltung. So läßt sich der Trimethylester der Phosphorsäure durch solvatisierte Elektronen spalten, aber nicht der Dimethylester. Auch OH-Radikale können durch H-Abstraktion Phosphorsäureester spalten. Dies kann einmal durch Hydrolyse des Esterradikals erfolgen, oder aber, falls noch OH-Gruppen an der Estergruppe vorhanden sind, durch eine Phosphorsäureabspaltung analog zur Wasserabspaltung aus dem Äthylenglykolradikal:



Autoreferat

30th May, 1973, Université de Lausanne

G. V. JEFFREYS\* (Chemical Engineering Department, University of Aston, Birmingham), *Studies of the Drying of Drops of Liquids and Slurries*

Spray drying is a very important chemical engineering operation in the manufacture of chemicals ranging from food and drug production to detergents and general chemicals where the product is required in powder or small particle form. This operation has developed as an art, or a closely kept industrial secret by spray drier equipment manufacturers. That is the spray drier and its ancillaries are supplied as a "package" for a given duty. Often the equipment is over designed and the efficiency varies considerably if the operating conditions or the feed characteristics are varied. There does not appear to have been any systematic study of spray drying to enable correlation of the design parameters. It is true that considerable research has been undertaken on the design and analyses of spray nozzles for the production of liquid sprays for fuel systems—very little has been reported on the characteristics of slurry spray nozzles; also some work has been done on the drying of liquid drops but little or no work has been reported on research on the drying of liquids containing dissolved solids and on slurries. For liquid drops RANZ and MARSHALL<sup>1</sup> presented the following correlations to predict the mass and heat transfer coefficients to and from drops of pure liquids and thus,

$$\frac{k \cdot d}{D} = 2.0 + 0.6 \left( \frac{dQ V}{\mu} \right)^{0.5} \left( \frac{\rho}{\mu D} \right)^{0.33} \quad (1)$$

and

$$\frac{h \cdot d}{k} = 2.0 + 0.6 \left( \frac{dQ V}{\mu} \right)^{0.5} \left( \frac{C_p \mu}{k} \right)^{0.33} \quad (2)$$

Equations (1) and (2) apply to the heat and mass transfer through a continuous liquid interface and are related through the CHILTON-COLBURN analogy, i.e. the J. FACTORS. This analogy applies only when the heat transfer and mass transfer paths are identical and would not be expected to be applicable when the drop contents are concentrated to a point where it no longer presents a free liquid surface to the gas stream: that is when a crust forms, and in a spray drier spraying slurries the crust forms almost immediately after the drop is formed. That is, the constant rate drying period is virtually none existent. Consequently equations (1) and (2) could not be expected to be applicable to the drying of slurry drops in spray drying equipment. In this case heat is transferred into the drop by conduction through the solid crust and mass—water vapour—is transferred out *via* the pores. The heat transfer and mass transfer paths are different—and the CHILTON-COLBURN analogy does not apply. There is no balance between the quantity of heat transferred into and evaporation out of the drop. This is confirmed by the cracking and rupturing observed in many spray dried particles.

In their study of evaporation from drops containing dissolved solids CHARLESWORTH and MARSHALL<sup>2</sup> based their analysis on a transient model leading to the equation

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right), \quad (3)$$

which suggests that mass transfer occurs by diffusion through the entire drop surface and therefore cannot be applicable to porous crusts. Also TROMMELLEN and CROSBY<sup>3</sup> found that RANZ and MARSHALL's correlations required modification when the material being dried contained dissolved solids. They proposed that the heat and mass transfer could be correlated by

$$\frac{k d}{D} = 2.0 + 0.65 \left( \frac{PBM}{P} \right)^{0.2} \left( \frac{dQ V}{\mu} \right)^{0.5} \left( \frac{\mu}{\rho D} \right)^{0.33} \quad (4)$$

and

$$\frac{h d}{k} = 2.0 + 0.65 \left( \frac{dQ V}{\mu} \right)^{0.5} \left( \frac{C_p \mu}{k} \right)^{0.33} \quad (5)$$

Consequently it is necessary to further study the drying of droplets in order to establish working correlations for the heat and mass transfer coefficients that can be applied to the design of spray drying equipment. This has been undertaken and the following is a summary of the investigation.

In this study the drying characteristics of liquids and slurries were examined by suspending drops of the material from a nozzle in a wind tunnel. Drops of water, sodium sulphate solution and slurries of sodium sulphate and detergents of diameters 0.1 cm, 0.3 cm and 0.5 cm were dried in an air current at temperatures between 46.5°C and 118.5°C and the rate of mass transfer determined as a function of the drying parameters.

For water drops the evaporation rates were correlated by the following equation

$$\frac{k d}{D} = 2.0 + 0.34 \left[ \frac{T_d - T_g}{298} \right]^{-0.09} \left( \frac{DQ V}{\mu} \right)^{0.5} \left( \frac{\mu}{\rho D} \right)^{0.33} \quad (6)$$

and for all the results the correlation coefficient was 0.995.

The slurry droplet evaporation rates were analysed by a steady state model taking into consideration the resistance to mass transfer offered by the thickness and porosity of the crust. The final correlation proposed for correlation of evaporation rates from drops of slurry was:

$$\frac{k_e \beta}{D \varepsilon^{1.5}} = 0.02 \left( \frac{dQ V}{\mu} \right)^{0.32} \left( \frac{\mu}{\rho D \varepsilon^{1.5}} \right),$$

where  $\beta$  is the crust thickness. In the experimental programme  $\beta$  was estimated from electron microscope photographs and the porosity of the crusts were determined from a combination of stereoscan photographs which gave the number of pores per unit crust surface and the pressure drop and the CARMEN KOZENY equation which permitted the porosity to be determined. The expression  $(D\varepsilon^{1.5})$  in the SHERWOOD and SCHMIDT numbers is an expression for the effective diffusivity of water vapour through the crust pores allowing for the presence of constrictions and the tortuosity of the pore.

Summarized by the author

- <sup>1</sup> W. E. RANZ and W. R. MARSHALL, *Chem. Engng. Progr.* 48 (1952) 173.  
<sup>2</sup> D. H. CHARLESWORTH and W. R. MARSHALL, *Amer. Instn. Chem. Engrs. J.* 6 (1960) 9.  
<sup>3</sup> A. M. TROMMELN and E. J. CROSBY, *Amer. Instn. Chem. Engrs. J.* 16 (1970) 857.

#### Bibliography

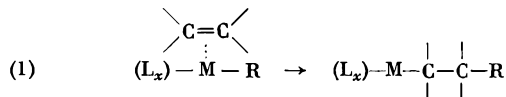
- $C$  = Concentration  
 $d$  = Drop diameter  
 $k$  = Mass transfer coefficient  
 $p_{BM}$  = Partial pressure  
 $p$  = Total pressure  
 $T$  = Temperature  
 $V$  = Velocity  
 $\rho$  = Density  
 $\mu$  = Viscosity

#### Berner Chemische Gesellschaft

25. Mai 1973

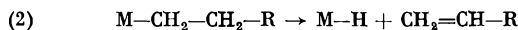
G. HENRICI-OLIVÉ und S. OLIVÉ (Monsanto Research S.A., Zürich), *Liganden-Einflüsse bei Übergangsmetall-Katalysatoren*

Viele katalytische Reaktionen an löslichen Übergangsmetall-Komplexen verlaufen nach einem gemeinsamen Prinzip, das sich in folgender Weise darstellen läßt:



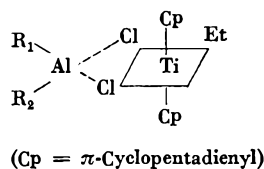
Am Übergangsmetall M befindet sich ein kovalent  $\sigma$ -gebundener Ligand R (Alkylgruppe, Wasserstoff) sowie ein koordinativ gebundenes Substratmolekül (Olefin, CO). Im Verlauf der Reaktion wird letzteres zwischen M und R eingebaut.  $L_x$  steht für die gesamten übrigen Liganden im Komplex.

Mit Hilfe von  $L_x$  kann man gezielt Einfluß nehmen auf die aktive Gruppierung M-R. Einerseits hängt die Stabilität der Metall-Kohlenstoff-Bindung gegen homolytische Spaltung von den Donor-Akzeptor-Eigenschaften der übrigen Liganden ab; andererseits ist die Häufigkeit einer  $\beta$ -Wasserstoff-Abstraktion aus der Alkylgruppe:



abhängig von der Elektronenaffinität des Metalls, die wiederum durch die übrigen Liganden beeinflusst werden kann.

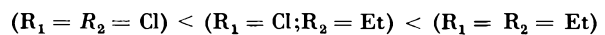
Diese Effekte lassen sich experimentell gut zeigen an einem löslichen Ziegler-Katalysator-System, welches zur Polymerisation von Äthylen dient. Der aktive Komplex:



entsteht beim Zusammengeben von  $\text{Cp}_2\text{TiEtCl}$  und Aluminiumalkyl in Lösung. Vom technischen Standpunkt ist dies ein schlechter Katalysator, da die Ti-Et-Bindung so instabil ist, daß sie bei Raumtemperatur im Verlauf von Stunden zerfällt. Das Titan wird dabei reduziert  $[\text{Ti(IV)} \rightarrow \text{Ti(III)}]$ ; die Alkylgruppe verläßt den Komplex als Radikal. Dieser Prozeß kann jedoch messend verfolgt werden, durch Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität der Reaktionslösung als Funktion der Zeit.  $[\text{Ti(III)}$  hat ein ungepaartes Elektron,  $3d^1$ .] Wird nun durch Veränderung der übrigen Liganden die Bindung Ti-Et beeinflußt, so kann man dies an einer Veränderung der Reduktionsgeschwindigkeit feststellen.

Donor-Liganden schwächen die Bindung Ti-C, während Akzeptor-Liganden sie stabilisieren. Das Olefin-Substrat selbst ist Ti(IV) gegenüber ein Donor und trägt durch seine Koordination zur Destabilisierung der Bindung Ti-C bei. Dies läßt sich besonders gut durch Zugabe von nichtpolymerisierenden Olefinen zeigen. Die Reduktionsgeschwindigkeit steigt dann beträchtlich an, wobei der Effekt mit der Koordinationsfähigkeit des Olefins zunimmt (*trans*-2-Okten < *cis*-2-Okten < 1-Okten)<sup>1</sup>.

Variation der Aluminium-Komponente des Katalysators zeigt ebenfalls eindrucklich die Abhängigkeit der Stabilität der Ti-C-Bindung von den übrigen Liganden. Die Reduktionsgeschwindigkeit steigt für

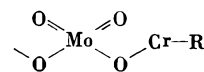


(vgl. Formel 3). Offensichtlich erfolgt die Elektronenverschiebung über die Chlor-Brücken hinweg<sup>1</sup>.

Bei der Polymerisation von Äthylen reguliert die  $\beta$ -Wasserstoff-Abstraktion (Formel 2) das Molekulargewicht. Vom kinetischen Standpunkt handelt es sich dabei um eine Kettenübertragungsreaktion: das entstehende Metall-Hydrid bildet durch Anlagerung von Äthylen das aktive Zentrum zurück.

Der Einfluß der Liganden auf diese Reaktion läßt sich an einem anderen Ti(IV)/Al-System zeigen, welches bei den interessierenden Temperaturen ( $\leq 5^\circ\text{C}$ ) gegen die homolytische Abspaltung der Alkylgruppe (Reduktion des Ti) stabil ist. Bei konstant gehaltener Aluminium-Komponente ( $\text{EtAlCl}_2$ ) wurden die Liganden am Titan variiert von vier Donor-Gruppen ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ) bis zu vier Akzeptorgruppen (Cl). Während mit Tetraäthoxytitan überwiegend im Reaktionsmedium Benzol unlösliches Polymeres entsteht, vermindert sich das mittlere Molekulargewicht in dem Maße, wie  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ -Gruppen durch Cl ersetzt werden; mit  $\text{TiCl}_4$  entsteht praktisch nur noch lösliches Oligomeres. Daraus folgt, daß mit steigender Elektronenaffinität des Metalls die  $\beta$ -Wasserstoff-Übertragung begünstigt wird<sup>2</sup>.

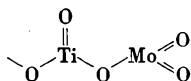
Innerhalb gewisser Grenzen lassen sich diese Ergebnisse auch auf die heterogene Katalyse übertragen. Ein wichtiger heterogener Katalysator auf dem Gebiet der Äthylen-Polymerisation ist der Phillips-Katalysator, Chromoxid auf Silica. Durch Zusatz von sauren Metalloxyden, besonders  $\text{MoO}_3$ , läßt sich der Phillips-Katalysator so beeinflussen, daß anstelle von Hochpolymeren niedermolekulare  $\alpha$ -Olefine erhalten werden<sup>3</sup>. Wir möchten diesen Befund als Auswirkung eines Ligandeneinflusses interpretieren. Suszeptibilitäts- und ESR-Messungen deuten darauf hin, daß die aktiven Zentren aus bimetallicchen Oberflächenverbindungen aus Cr(II) und Mo(VI), mit Sauerstoff-Brücken, bestehen:



Elektronenentzug durch das saure Mo-Oxid macht das Cr-Zentrum stärker elektronenaffin, wodurch die  $\beta$ -Wasserstoff-Übertragung gefördert wird.

Auch die Modifikation eines Olefin-Metathese-Katalysators möchten wir als Ligandeneinfluß deuten. Die Zugabe von Titanverbindungen zu dem bekannten Metathese-Katalysator  $\text{MoO}_3$

auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  führt zu einer beträchtlichen Beschleunigung der Metathese-Reaktion<sup>4</sup>. Auch hier weisen magnetische Messungen auf ein bimetalliches aktives Zentrum, diesmal mit Ti(IV) und Mo(V), hin:



$\text{TiO}_2$  wirkt dem stark sauren Mo-Oxid gegenüber als Donor. Die Erhöhung der Elektronendichte am Mo begünstigt die als geschwindigkeitsbestimmend angenommene Desorption<sup>5</sup> des umgesetzten Olefins vom Mo-Zentrum.

Es hat sich gezeigt, daß die Beeinflussung katalytischer Prozesse über die Liganden des Übergangsmetallzentrums im Prinzip möglich ist. Sicher ist ein solches «catalyst tailoring» durch Ligandeneffekte eine sowohl für die wissenschaftliche als auch für die industrielle Forschung zukunftssträchtige Aufgabe.

Autoreferat

<sup>1</sup> G. HENRICI-OLIVÉ und S. OLIVÉ, *Fortschr. Hochpolym.-Forsch.* 6 (1969) 421.

<sup>2</sup> G. HENRICI-OLIVÉ und S. OLIVÉ, *Chemie-Ing.-Techn.* 43 (1971) 906.

<sup>3</sup> G. HENRICI-OLIVÉ und S. OLIVÉ, *Angew. Chem.*, im Druck.

<sup>4</sup> G. HENRICI-OLIVÉ und S. OLIVÉ, *Angew. Chem.* 85 (1973) 148.

<sup>5</sup> N. CALDERON, *Accts. Chem. Res.* 5 (1972) 127.

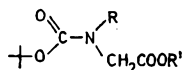
## Chemisches Kolloquium der Universität Zürich

12. Juni 1973

H. KESSLER (Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main, *Neuere Untersuchungen über den Nachweis molekularer Dynamik durch NMR-Spektroskopie*)

Anhand von drei Beispielen aus verschiedenen Gebieten wurde die Anwendung der DNMR-Spektroskopie<sup>1</sup> besprochen.

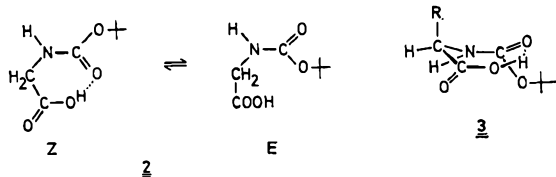
In *t*-BOC-geschützten Aminosäuren läßt sich die Rotation um die Urethanbindung durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie nachweisen und die Rotationsbarrieren bestimmen<sup>2, 3</sup>.



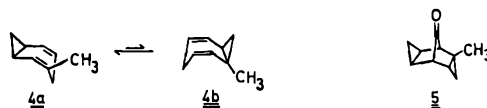
1a R = R' = D  $\Delta G^\ddagger = 15,4$  kcal/mol (bei 14°C)

1b R = CH<sub>3</sub>; R' = H  $\Delta G^\ddagger = 16,0$  kcal/mol (bei 23°C)

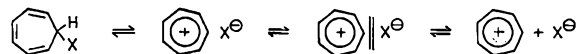
Das *Z, E*-Rotameren-Gleichgewicht von *t*-BOC-Glycin in  $\text{CDCl}_3$  ist stark temperaturabhängig ( $\Delta H^\circ = -7$  kcal/mol;  $\Delta S^\circ = -25$  Clausius), bei tiefen Temperaturen überwiegt die *Z*-Form, die in einer zyklischen Konformation vorliegt. Letztere entspricht weitgehend der gefalteten Peptid-Konformation<sup>4</sup>. Aus der  $\text{NH}-\text{C}_\alpha\text{H}$ -Kopplungskonstante der *Z*-Form läßt sich entnehmen, daß bei Alanin (**3**, R = CH<sub>3</sub>; <sup>3</sup>J = 5,8 Hz) und Phenylalanin (**3**, R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; <sup>3</sup>J = 8,0 Hz) die quasi-axiale Stellung des Substituenten R im Gleichgewicht bevorzugt vorliegt. Lösungsmiteleinflüsse wurden kurz diskutiert.



Als Beispiel für eine [3,3]-sigmatrope Reaktion wurde Methylhomotropiliden **4** durch temperaturabhängige <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie untersucht<sup>5</sup>. Im Gleichgewicht der durch Thermolyse von **5**<sup>6</sup> hergestellten Verbindungen überwiegt **4a** (85% über **4b** (15%).



Die Wanderung von Substituenten in 7-substituierten Cycloheptatrienen kann durch Dissoziation und Rekombination erfolgen<sup>7, 8</sup>. Dabei gelang es, bei tiefen Temperaturen im Gleichgewicht Tropyliumsalz und Cycloheptatrien nebeneinander



X = N<sub>3</sub>, SCN, OCN, ONO

direkt zu beobachten und die Kinetik der Umwandlung zu studieren. Polare Lösungsmittel stabilisieren erwartungsgemäß die Tropyliumform. Die Gleichgewichtslage hängt auch vom

Tabelle 1. Ionenpaar-Rekombination von C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>X<sup>-</sup>

X	Solvens <sup>b)</sup>	c <sub>T<sup>+</sup></sub> /c <sub>C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup></sub> <sup>a)</sup>	b <sub>A</sub> <sup>c)</sup> [Hz]	T [K]	ΔG <sub>T</sub> <sup>‡d)</sup> [kcal/mol]
NCO	CD <sub>3</sub> CN <sup>b)</sup>	~10	15 <sup>e)</sup>	323 <sup>e)</sup>	16,5 <sup>e)</sup>
NO <sub>2</sub>	CD <sub>3</sub> CN <sup>b)</sup>	1	22	282	14,1
N <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> /CDCl <sub>3</sub> <sup>b)</sup>	0,1	27	209	10,2
	CD <sub>3</sub> CN	0 <sup>f)</sup>	20	283	14,2
SCN	CD <sub>3</sub> CN/CDCl <sub>3</sub> <sup>b)</sup>	0,2	20	243	12,1
	CD <sub>3</sub> CN	> 10			

- Konzentrationsverhältnis von Tropyliumsalz und Cycloheptatrien bei langsamem chemischem Austausch.
- In diesem Lösungsmittel sind beide Formen nebeneinander nachweisbar.
- Linienbreite des Tropylium-Peaks bei T.
- Freie Aktivierungsenergie der Ionenpaar-Rekombination (Fehler ± 0,5 kcal/mol).
- Freie Aktivierungsenthalpie der Dissoziation (näherungsweise Auswertung des Signals H<sub>7</sub>).
- Tropylium-Peak nicht mehr nachweisbar.

Anion X ab; während sich in der Lösung von Tropyliumazid in Acetonitril die ionische Form nicht nachweisen läßt, liegt das Rhodanid nahezu völlig dissoziiert vor. In flüssigem SO<sub>2</sub> dissoziiert auch das Tropyliumazid.

Die Lösungsmittel, in denen vergleichbare Mengen von ionisierten und nicht-ionisierten Molekülen vorliegen, sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Kinetik 1. Ordnung zeigt, daß die erstaunlich hohe Barriere zwischen dem Ionenpaar und dem Cycloheptatrien liegt. Deutungsmöglichkeiten für diese Beobachtungen wurden gegeben.

Autoreferat

<sup>1</sup> H. KESSLER, *Angew. Chem.* 82 (1970) 237; *Angew. Chem.* (Internat. Ed.) 9 (1970) 219; H. O. KALINOWSKI und H. KESSLER, *Topics in Stereochem.* 7 (1972) 295.

<sup>2</sup> M. BRANIK, Diplomarbeit, Frankfurt 1973.

<sup>3</sup> Vgl. auch J. L. DIMICOLI und M. PTAK, *Tetrahedron Letters* 1970, 2013.

<sup>4</sup> V. F. BYSTROV, S. L. PORTNOVA, V. I. TSETLIN, V. T. IVANOV und Yu. A. OVCHINNIKOV, *Tetrahedron* 25 (1969) 493.

<sup>5</sup> R. BICKER, Diplomarbeit, Frankfurt 1973.

<sup>6</sup> R. BICKER, H. KESSLER und A. STEIGEL, *Tetrahedron Letters* 1973, 2371.

<sup>7</sup> C. E. WULFMAN, C. F. YARNELL und D. S. WULFMAN, *Chem. & Ind.* 1960, 1440; D. S. WULFMAN, L. DURHAM und C. E. WULFMAN, *ibid.* 1962, 859.

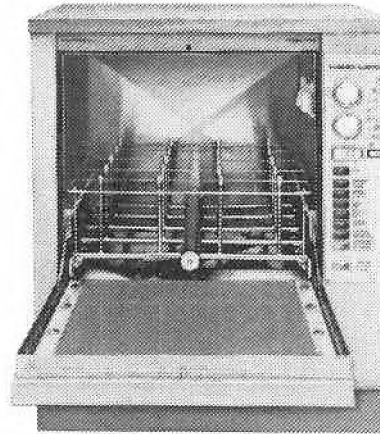
<sup>8</sup> H. KESSLER und A. WALTER, unveröffentlicht.

# Unentbehrlich für jedes Labor

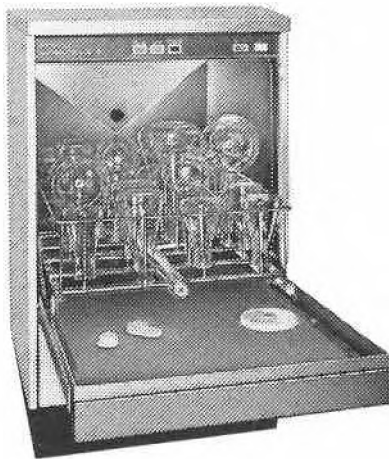
Laborglas- und Instrumenten-Reiniger

Überall dort, wo Laborglas oder Instrumente gewaschen werden hilft der HAMO LS 73- oder LS 70-Automat. 3 verschiedene Reinigungssysteme, Innenwaschung aller Hohlgläser durch Hohlleiter-Düsenkörbe. Gleichzeitige Außenwaschung und Massenwaschung von Reagenzgläsern mit kombinierten rotierenden Düsenarmen.

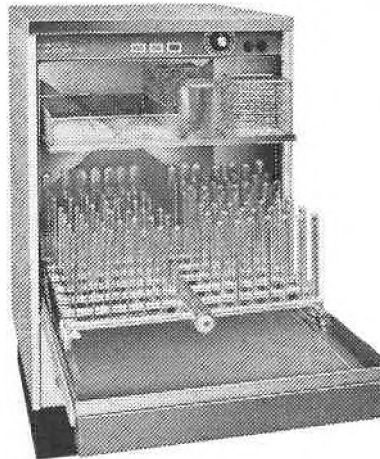
HAMO LS 70  
Laborgeschirr-Waschautomat



HAMO LS 73  
Laborgeschirr-Waschautomat



HAMO TK 1  
Laborgeschirr-Trockenschrank



HKL 1/73 ♂

Generalvertretung für die Schweiz:

**J. Killer AG**  
Laden- und Laborbau 5300 Turgi  
Tel. 056 23 19 71

Zweigbüro:  
2503 Biel/Bienne  
Tel. 032 3 37 68

**killer** - Systeme  
Laborbau  
**keine Probleme**

Dr. H. Moenke, Jena

## Atomspektroskopische Spurenanalyse

(Moderne Spurenanalytik, Band 1)

Etwa 240 Seiten mit etwa 80 Abbildungen. 16,5×23 cm. 1973. Kunstleder etwa sfr. 66.20  
Bestell-Nr. 669 760 8



Der Titel gibt einen Überblick über den Entwicklungsstand und die Anwendungsmöglichkeiten der Atomemissions-, Atomabsorptions- und Atomfluoreszenzspektrometrie, so Elementspurenanalyse in Chemie, Metallurgie, Mineralogie, Kosmochemie, Biologie, Medizin und beim Umweltschutz.

Ihre Bestellung richten Sie bitte an eine Buchhandlung oder direkt an den Verlag.

**Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig**

Deutsche Demokratische Republik



## Julabo-Umwälzthermostat Paratherm U4 electronic

Mit elektronischer Temperatursteuerung für die Temperierung außenstehender, geschlossener Systeme, Temperaturbereich 20–100 °C. Badöffnung 85×110 mm. Übertemperatur- und Niveauschutz.

Verlangen Sie Prospekte von der Generalvertretung.



**Auer & Co. AG Zürich**

Sihlquai 131/133  
Postfach, 8031 Zürich  
Telephon 01 42 62 55



**MEMMERT**  
**HEINICKE**  
**RUNNE**  
**CATALIN**  
**HARTNER**  
**KREMP**

Brutschränke  
Wärmeschränke  
Laborglaswaschmaschinen  
Laborzentrifugen  
Gittermodelle  
Laborwaagen  
Mikroskope

**Armin Lüdi, Apparate** Generalvertretung  
3028 Spiegel-Bern, Bellevuestraße 112, Tel. (031) 53 83 53

Hermann Höver

## Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie

Ein Seminarbuch

### Bibliographische Daten:

1973, XII, 565 Seiten mit 23 Abbildungen und 28 Tabellen.  
Format 17 × 24 cm. Broschiert DM 48.—.  
In Gemeinschaft mit John Wiley & Sons, Inc.

### Zum Inhalt:

Im ersten Teil des vorliegenden Buches sind in der Fachliteratur publizierte Reaktionen durch Angabe der Ausgangsverbindungen, der Reaktionsbedingungen, der Summenformeln der Haupt- und Nebenprodukte sowie, falls in der Literatur vorhanden, der prozentualen Ausbeuten, spektroskopischen Daten und charakteristischen Folgereaktionen wiedergegeben. Damit sind die Probleme für den ca. 450 Seiten umfassenden zweiten Teil gestellt, in welchem der zu den jeweiligen Reaktionen gehörende Wissensstoff dargeboten wird. Durch diesen besonderen Aufbau eignet sich das Buch als Unterlage für Seminare sowie für die selbständige Bearbeitung und Vertiefung durch den Leser. Die ausgewählten Beispiele umgreifen die wichtigsten Reaktionstypen der Mechanismen der Organischen Chemie. Auch die Bedeutung der Woodward-Hoffmann-Regeln für synchrone Reaktionen, die modernen Aspekte der Photochemie, das Gebiet der nicht-klassischen Carboanionen sowie die Grundzüge der Hückelschen MO-Theorie werden dargestellt.

Dieses Buch soll den Studenten und auch den an den Hochschulen und Industrielaboratorien tätigen Forschungschemikern die Interpretation und Identifizierung der von ihnen untersuchten Reaktionen und Produkte erleichtern und ihnen neue Anregungen geben.

Bitte fordern Sie unseren ausführlichen Sonderprospekt an!

6940 WEINHEIM/BERGSTRASSE  
POSTFACH 129/149

LABORA  
für Qualitäts-  
Laborarmaturen

2000  
für Form und Konzeption  
der Zukunft

S  
für System

Labora 2000 S ist ein neues System für Laborarmaturen mit folgenden Vorteilen:

- Mühe**lose Anpassung an jede Norm.
- Kombinationsmöglichkeiten** unbeschränkt.
- Keine Lieferverzögerungen** bei Sonderwünschen.
- Günstige Preise** durch Serienproduktion der Baukastenteile.
- Modernste Form**, welche je im Armaturenbau erreicht wurde.
- Tadelloser Säureschutz** durch elektrostatische Einbrennlackierung.
- Klare Kennzeichnung der Medien** durch verschiedenartige Griffe und Farbwahl bei der Einbrennlackierung.



**Qualität** durch sorgfältige Fabrikation, bestgeeignete Dichtungen je nach Medium, rostfreie Chromstahlsitze usw. und langjährige Erfahrung in der Herstellung konventioneller Laborarmaturen, Gehäuse, Verlängerungen und Tüllen in Messing, auf Wunsch in Bronze oder rostfreiem Stahl.

In- und ausländischer Patentschutz

Verlangen Sie Dokumentation oder Vorführung durch den Hauptsitz oder eine Filiale.



**R. Nussbaum & Co. AG**  
**4600 Olten 1**

Metallgießerei und  
Armaturenfabrik  
Telephon 062 21 33 33  
Telex 68 248

Verkaufsdepot  
mit Reparaturwerkstatt und  
galvanischer Anstalt in:

**8045 Zürich**, Eichstraße 23  
Telephon 01 35 33 93  
Telex 53 077

**4000 Basel**, Hammerstraße 174  
Telephon 061 32 96 06  
Telex 62 857

**1000 Lausanne**,  
12, chemin des Avelines  
Telephon 021 25 61 47  
Telex 24 826

# Grundlagen der chemischen Technik

Lieferbar sind zur Zeit die folgenden Bände:

**Physikalische Grundlagen der Verfahrenstechnik, von Dr. Peter Grassmann**

2. Auflage. 984 Seiten. Mit 406 Abbildungen. Leinen Fr. 128.--

Hier wird erstmals versucht, den Wissensstoff von den physikalischen Grundlagen her darzustellen, um so dem Ingenieur wie dem Physiker und Chemiker einen breiten Zugang zu diesem Gebiet zu eröffnen. Dieses Buch soll das gemeinsame Fundament für die verständnisvolle Zusammenarbeit dieser drei Gruppen bilden.

**Physikalische Chemie als Einführung in die chemische Technik, von Dr.-Ing. Otto Fuchs**

496 Seiten. Mit 98 Abbildungen. Leinen Fr. 37.--

Ein Buch sowohl für Techniker und Wissenschaftler, die in chemischen und verwandten Industrien tätig sind, wie für fortgeschrittene Studierende; für Ingenieure des Apparatebaus und für Hersteller von Meß- und Regelgeräten für das Laboratorium und die chemische Industrie. Die Darstellung berücksichtigt, daß Ingenieure und Physiker mit den chemischen Erscheinungen in der Regel nicht in gleichem Maß vertraut sind wie Chemiker.

**Das Trocknen, von Dr.-Ing. Friedrich Kneule**

2. Auflage. 358 Seiten. Mit 298 Abbildungen. Leinen Fr. 45.--

Chemikern, Ingenieuren und Physikern vermittelt dieses Werk in ausreichender Vollständigkeit die Grundlagen zur rechnerischen Erfassung der Trocknungsvorgänge. In erster Linie werden die für den Praktiker wesentlichen Begriffe und Gesetzmäßigkeiten besprochen, die zum Verständnis der Trocknungsvorgänge und der Trocknungsverfahren notwendig sind. Anschließend werden anhand eines reichen Abbildungsmaterials alle wichtigen Bauarten von Trocknern behandelt. Den Trocknern für Labor und Technikum ist ein besonderer Abschnitt gewidmet.

**Stoffaustausch einschließlich chemischer Reaktionen, von Dr.-Ing. Heinz Brauer**

696 Seiten. Mit 306 Abbildungen. Leinen Fr. 110.--

Man war in der Vergangenheit vielfach der Meinung, daß man die für den Stoffaustausch maßgebenden Gesetzmäßigkeiten durch Anwendung einfacher Übertragungsregeln aus den Wärmeübergangsgesetzen erhalten könne. Der Stoffaustausch wurde damit als ein Anhängsel der Wärmeübertragung betrachtet. Diese Vorstellungen sind inzwischen überwunden. Der Stoffaustausch erfährt nach gründlicher wissenschaftlicher Vorbereitung eine eigenständige Behandlung.

**Grundlagen der Einphasen- und Mehrphasenströmungen, von Dr.-Ing. Heinz Brauer**

956 Seiten. Mit 520 Abbildungen. Leinen Fr. 110.--

In diesem Band wird vor allem das Gebiet der mehrphasigen Strömungen erstmalig zusammenfassend bearbeitet. Die Behandlung der Bewegung von mehrphasigen Systemen unter Berücksichtigung ihrer Verteilungsform erfolgt in Zusammenhang mit der Erzeugung der Phasenverteilungen.

**Planung und Errichtung chemischer Fabriken, von Dr.-Ing. Erich Mach**

624 Seiten. Mit 217 Abbildungen. Leinen Fr. 105.--

Der ständig wachsende Bedarf an chemischen Produkten aller Art zwingt die chemische Industrie, immer wieder neue Fabrikationsanlagen zu errichten bzw. vorhandene zu erweitern. Hier sind die bei der Planung anzustellenden Überlegungen und die erforderlichen Voraussetzungen zum erstenmal zusammenfassend dargestellt.

**Die Grundlagen der Verfahrenstechnik in der Lebensmittelindustrie, von Dr. Dr.-Ing. Marcel Loncin**

976 Seiten. Mit über 400 Abbildungen. Leinen Fr. 120.--

Die Grundlagen der Verfahrenstechnik hat der Verfasser mit umfassenden Kenntnissen und Erfahrungen kritisch zusammengetragen und legt dem modernen Lebensmitteltechnolog und -chemiker ein gutes Werk vor zum Studium der bei der Vorbereitung, Aufarbeitung und Herstellung von Lebensmitteln sich abspielenden vielseitigen Reaktionsvorgänge.

## Verlag Sauerländer Aarau und Frankfurt am Main

## Praxis Technik Industrie

Die erste nutzbar gemachte Pflanzenfaser dürfte der Flachs sein, der z. B. in China schon seit vielen tausend Jahren gewonnen wird. Baumwolle soll um 500 v. Chr. nach Europa gekommen sein. Seide hatte schon die chinesische Kaiserin Te-ling-shi (2650 v. Chr.) zur Verfügung, wogegen Schafwolle von Indien und Australien erst Ende des 18. Jahrhunderts in Europa eingeführt wurde. Naturfasern sind pflanzlicher oder tierischer Herkunft, jene mit Cellulose, diese mit Kreatin als hauptsächlich chemischer Bestandteil. – 1845 kam es durch *Schönbein* erstmals zur Umwandlung von Naturfasern (Nitrieren von Cellulose). Die erste vollsynthetische Faser, und zwar auf Polyamidbasis (Nylon), stellte 1927 *W. H. Carothers* her. – Der Rückgang des Anteiles der Naturfasern am Gesamtbedarf liegt nicht zuletzt auch darin begründet, daß ihre Produktion den erhöhten Bedarf nicht mehr zu decken vermag. So schätzt man für das Jahr 1980 eine Gesamtproduktion an Textilfasern von 30,7 Millionen Tonnen, wobei der Anteil der

### Synthese-Fasern

mehr als die Hälfte ausmachen soll. Wir sind drei kompetenten Autoren dankbar, daß sie uns einen Einblick in das Gebiet dieser Produkte verschaffen.

Es ist bemerkenswert, daß trotz des steigenden Bedarfs die schweizerische Chemiefaserindustrie 1972 ihre Produktionskapazität nicht voll auslasten konnte. Besonders bei den Polyestergeräten ergab sich dank der weltweiten Überproduktion ein starker Preisdruck. Für 1973 deuten nach Angaben der SBG einzelne Anzeichen auf eine mögliche Ertragsverbesserung bei synthetischen Fasern hin.

Das Septemberheft der *Chimia* wird Korrosionsprobleme behandeln.



### Allgemeine Übersicht über die heute hauptsächlich verwendeten Synthefasern und über ihre Anwendung in verschiedenen Textilien

Von P. Koller \*

#### 1. Natur- und Chemiefaser-Produktion in der Welt

Unser Jahrhundert dürfte werkstoffmäßig als dasjenige der Kunststoffe in die Geschichte eingehen. Seit den Nachkriegsjahren nehmen hierbei die *Synthefasern* als Produkte der Kunststoffchemie an Bedeutung stetig zu, wie die Entwicklung in der Rückblende zeigt:

Im Jahr 1960 betrug der Weltverbrauch von Textilfasern 15,15 Millionen Tonnen, wovon der Anteil an Baumwolle 69 %, an Wolle 9 %, an Chemiefasern auf Cellulosebasis 17 %, an Synthefasern jedoch lediglich 5 % ausmachte.

Eine wesentliche Verschiebung des Bildes ergab sich zehn Jahre später: Bei einer Erhöhung des Gesamtweltverbrauchs auf 21,61 Millionen Tonnen waren Baumwolle mit 54 %, Wolle mit 7 %, cellulosische Chemiefasern mit 16 %, die Synthefasern mit 23 % beteiligt.

Chemiefasern aus natürlichen und aus synthetischen Polymeren zusammen machten im Jahre 1970 somit bereits 39 % der gesamten Textilerzeugung der Welt aus. Hieraus

errechnet sich ein Jahresverbrauch von 5,8 kg Textilien pro Mitglied der Weltbevölkerung; hiervon entfallen fast 2,3 kg auf synthetisch hergestellte Produkte. Doch wie unterschiedlich verteilt ist dieser Textilverbrauch zwischen Industrieländern und Entwicklungsländern? Die Antwort können wir uns selbst geben: Schon der Spannteppich für nur einen Wohnraum von 20 m<sup>2</sup> entspricht einer Masse von etwa 40 kg und beansprucht damit die «durchschnittliche Textilrate» von sieben Jahren! Hauptsächlich wegen Fehlens geeigneter Weidegründe ist eine wesentliche Steigerung der Wollproduktion nicht zu erwarten – die Wollerzeugung nahm im letzten Jahrzehnt nur um ungefähr 5 % zu –, und auch der Baumwollanbau stagniert als Folge der Nutzung guter Böden zur Erzeugung von Nahrungsmitteln, betrug doch der Zuwachs in den letzten zehn Jahren nur knapp 10 %. Der zukünftige steigende Textilbedarf für die rapid wachsende Weltbevölkerung muß daher durch Syntheseprodukte der chemischen Industrie gedeckt werden: Für 1980 wird eine Weltfaserproduktion von 30,7 Millionen Tonnen prognostiziert, wovon auf die Baumwolle 12,5 Millionen Tonnen = 41 %, auf die Wolle 1,7 Millionen Tonnen = 5,5 % und auf Chemiefasern 16,5 Millionen Tonnen = 53,5 % entfallen.

\* Paul Koller, dipl. Chemiker HTL  
Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt,  
EMPA St. Gallen

## 2. Die verschiedenen Arten von Faserstoffen

Faserstoffe können grundsätzlich unterschieden werden in Naturfasern und in Chemiefasern; Chemiefasern werden mitunter auch als Kunstfasern bezeichnet.

### 2.1 Naturfasern

Diese werden nach ihrer Herkunft auf- und unterteilt in:

	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Pflanzliche Fasern: Baumwolle, Kapok</li> <li>— Bastfasern: Flachs, Hanf, Jute, Ramie</li> <li>— Hartfasern: Sisal, Manila, Kokos</li> </ul>
Pflanzliche Fasern	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Wollen und Haare: Schafwolle, Mohair; Kamel- und Roßhaar</li> <li>— Seiden: Maulbeerseide, Wildseiden (Tussah-Seide)</li> </ul>
Tierische Fasern	
Mineralische Fasern	Asbest

### 2.2 Chemiefasern

Chemiefaserstoffe, oder kurz Chemiefasern genannt, sind der Sammelbegriff für alle auf chemisch-technischem Wege hergestellten Textilfasern. Sie umfassen die aus natürlichen oder aus synthetisch gewonnenen Polymere. Zu unterscheiden sind folgende Arten von Chemiefasern:

#### 2.2.1 Chemiefasern aus natürlichen Polymeren:

- a) Produkte pflanzlicher Herkunft:
  - celluloseische Fasern: Cellulose regeneratfaserstoffe (Cupro- und Viscosefasern); Celluloseesterfaserstoffe (2,5-Acetat- und Triacetatfaserstoffe)
  - Alginatfasern
  - Gummifasern
  - Pflanzeneiweißfasern (Erdnuß- und Maisfasern)
- b) Produkte tierischer Herkunft:
  - Tiereiweißfasern (Caseinfasern)

#### 2.2.2 Chemiefasern aus synthetischen Polymeren (synthetische Fasern):

- a) Polykondensatfasern: Polyester-, Polyharnstoff-, Polyamidfasern
- b) Polymerisatfasern: Polyacrylnitril-, Modacryl-, Polyvinylacetal-, Polyvinylchlorid-, Polyvinylidenchlorid-, Multipolymerisat-, Polyfluoräthylenfasern, Polypropylenfasern
- c) Polyadditionsfasern: Polyurethan- einschließlich Elastomerfasern
- d) Bikomponentenfasern

## 3. Die Formen der Chemiefasern

Die Formen der Chemiefasern sind durch die Herstellung gegeben. Man unterscheidet düsengesponnene Erzeugnisse aus kreisrunden, profilierten und schlitzförmigen Düsenlöchern, welche massive feine oder grobe oder hohle Fasern ergeben, sodann aus Chemiefolien geschnittene bzw. gesplissene Erzeugnisse (z. B. Schnittbändchen) und Splitfasern aus monaxial stark gereckten Chemieschnittbändchen. Nach der Herstellungsform unterscheidet man in Chemiefasern mit begrenzter, für die mechanische Ver-spinnung geeigneter Länge (Chemie-Stapelfasern) sowie in Chemiefasern unbegrenzter Länge, sogenannte Chemie-Endlosfäden. Wenn diese aus Einlochdüsen ersponnen sind, werden sie als Monofil (einfädiges fadenförmiges Gebilde) bezeichnet; aus Mehrlochdüsen entstehen Multifile (vielfädiges fadenförmiges Gebilde). Hohle Fasern unbegrenzter Länge werden als Hohl-Endlosgarne bezeichnet; wird die Länge durch Schneiden begrenzt, resultieren Hohl-Stapelfasern. Aus schlitzförmigen Düsenlöchern ent-

stehen Düsenbändchen (Länge unbegrenzt) oder Düsenbändchen-Spinnfasern (Länge durch Schneiden begrenzt).

Unter Komponentenfäsern versteht man aus zwei oder mehr verschiedenartigen Hochpolymeren bestehende Fasern. Von Bedeutung sind insbesondere die Bikomponentenfäsern, welche im Artikel von H. Keller (siehe S. 452) beschrieben sind.

Auch in den Querschnittsformen besteht eine beachtliche Vielfaltigkeit und Variationsmöglichkeit, wie aus den in der Abb. 1 gezeigten Beispielen ersichtlich ist.

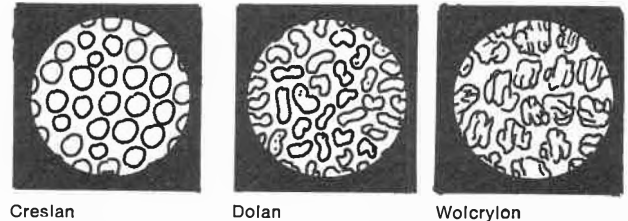


Abb. 1. Querschnittsformen verschiedener Polyacrylnitrilfasern

Durch Änderung des normalerweise kreisrunden Querschnittes in eine bestimmte Profilform beim Schmelzspinnverfahren können gewisse mechanische Eigenschaften der Chemiefasern verändert werden, z. B. durch die in Abb. 2 wiedergegebenen Profilformen, welche zu einer deutlichen Erhöhung der Biegesteifheit führen.



Querschnittsform von Synthefasern

## 4. Übersichten über die Synthefasern

### 4.1 Zusammenstellung der in der Praxis eingeführten Synthefasern

In der Tabelle 1 sind die bis heute praktisch verwendeten Synthefasern zusammengestellt unter Angabe der Kurzzeichen für die allgemein gebräuchliche Bezeichnung der Klassenzugehörigkeit sowie der Anzahl von Handelsnamen und Bezeichnungen, unter welchen die Synthefasern vergleichbarer Gruppen bekannt sind.

Von dieser zweifellos imposanten Liste über Synthefasertypen und Handelsnamen entfallen zur Zeit rund 90 % auf Polyamid-, Polyacryl- und Polyesterfasern. Diesen drei dominierenden Gruppen seien daher im wesentlichen die folgenden Ausführungen gewidmet.

### 4.2 Aus der Entwicklung der Synthefasern

Die nüchternen Patentschriften verbergen gar manches an Mühsal, Umwegen, aber auch an Zufällen, bis aus den Wunschträumen, die Natur nachzuahmen und Faserstoffe mit besonderen Eigenschaften zu synthetisieren, Wirklichkeit werden konnte. Wir müssen uns hier auf die Wiedergabe der Erfindungen beschränken, welche zur industriellen Herstellung der drei wichtigsten Synthefasern führten (siehe Tabelle 2).

### 4.3 Arten und einige materialspezifische Daten von Polyester-, Polyamid- und Polyacrylnitrilfasern

In der Tabelle 3 sind die Definitionen für die drei Gruppen von Synthefaserstoffen mit den Ausgangsstoffen so-

**Tabelle 1: Zusammenstellung der in der Praxis eingeführten Synthefasern**

Kurzzeichen	S y n t h e s e f a s e r - T y p	Zahl der Handelsnamen
CAR	Polycarbonatfaser/Kohlenstofffaser	16
MOD (MA)*	Modacrylfaser	30
PE (PL)*	Polyäthylfaser	137
PAC (PC)*	Polyacrylnitrilfaser	172
PA 6	Polyamidfaser aus ε-Caprolactam	247
PA 6.6	Polyamidfaser aus Adipinsäure und Hexamethylendiamin	175
PA 11	Polyamidfaser aus Aminoundekansäure	3
PA 4	Polyamidfaser aus Butyrolactam	33
PA 7	Polyamidfaser aus Aminoönanthensäure	
PA 6.8	Polyamidfaser aus Adipinsäure und m-Xylylendiamin	
PA 8	Polyamidfaser aus Capryllactam	
PA 9	Polyamidfaser aus Aminopelargonsäure	89
PA 6.10	Polyamidfaser aus Sebazinsäure und Hexamethylendiamin	
PA 12	Polyamidfaser aus Aminododekansäure	547
FA	Polyamid-Faser	
PES (PE)*	Polyester-Faser	241
PUA	Polyharnstoff-Faser	3
PP	Polypropylenfaser	268
PB	Polybutadienfaser	1
PVA	Polyvinylalkoholfaser	48
PVC (CL)*	Polyvinylchloridfaser	52
PVC/PVA+	Mischpolymerisatfaser aus Vinylchlorid und Vinylacetat	10
PVD	Polyvinylidenchlorid-Faser	15
PCF	Polychlorotrifluoräthylen-Faser	1
PTF	Polytetrafluoräthylen-Faser	11
PST	Polystyrol-Faser	
PUR (PU)*	Polyurethanfasern	4
PUE (EA)*	Polyurethanfasern segmentiert (Elastomerfäden)	48
PVM	Mischpolymerisatfaser aus Polyvinyliden und Polyvinylchlorid (Saran-Typen)	23
PVID	Polyvinylidendinitril	4
Auf 30 Synthefaser-Typen entfallende Handelsnamen		1644

\*) Aufgrund der vorgesehenen gesetzlichen Textilkennzeichnung in der EWG wurde ein neues EDV-Schlüsselsystem für die Faserbezeichnung vorgenommen. Die in der obigen Zusammenstellung abweichenden Kurzzeichen dieses Schlüsselsystems sind in Klammern angegeben.

**Tabelle 2: Erfinder-, Grundpatente und Beginn der Versuchsproduktion der wichtigsten Synthefasern**

Synthefaser	Erfinder	Grundpatent		Beginn der Versuchsproduktion
		Patentschrift	Anmeldedatum	
Polyamidfasern aus PA 6.6	W.H. CAROTHERS	U.S.P. 2.071.250/1	3.7.31	1938
Polyamidfasern aus PA 6	G. SCHLACK	DRP. 748243	11.6.38	1939
Polyesterfasern	J.R. WHINFIELD u. J.T. DICKSON	Brit.P. 578079	29.7.41	1947
Polyacrylnitrilfasern	H. REIN R.C. HOUTZ	DRP. 915034	14.4.42	1943
		USP. 2.404.713	17.6.42	1942
Polyamidfasern aus PA 11	J. ZELTNER und M. GENAS	Frz.P. 928265	21.4.44	1948
Aromatische Polyamidfasern	(Du Pont)	Belg.P. 565266/8	1957	1962

wie einer Auswahl von materialspezifischen Daten (thermisches Verhalten, Dichte, Feuchtigkeitsaufnahme, Reißlänge, Reißdehnung und relative Naßfestigkeit) zusammen-

gestellt. Zu dem in der Textilindustrie verwendeten Maß *Reißlänge* ist zu bemerken, daß man darunter die Länge eines Fadens in Kilometern zu verstehen hat, bei der er durch sein Eigengewicht reißt. So hat Baumwolle beispielsweise eine Reißlänge von etwa 14 km, Perlon dagegen von etwa 60 km. Durch den Begriff *Reißlänge* wird ein Festigkeitsvergleich der verschiedenen Faserarten unabhängig von der Faserdicke erreicht.

In der Tabelle 3 fallen uns im Vergleich zu den Naturfasern insbesondere auf: das thermische Verhalten mit Erweichungsbereichen und Schmelzpunkten, die sehr geringe Feuchtigkeitsaufnahme, die durchwegs und zum Teil um ein Mehrfaches größere Reißfestigkeit, die – abgesehen von wenigen Ausnahmen – wesentlich größere Reißdehnung und der kleine Abfall der Reißfestigkeit in nassem Zustand. Diese Unterschiede können je nach Einsatzgebiet und die für einen bestimmten Verwendungszweck gewünschten Eigenschaften von Vorteil, aber auch von Nachteil sein. Mit dieser Bemerkung sei mit Blick auf die nachfolgenden Besprechungen auch darauf hingewiesen, daß es sinnlos ist, die Synthefasern und die Naturfasern gegeneinander ausspielen zu wollen.

**4.4 Einsatzgebiete der wichtigsten Arten von Synthefasern**

Aufgrund der in der Tabelle 3 aufgeführten materialspezifischen Eigenschaften lassen sich bereits verschiedene Einsatzgebiete der drei wichtigsten Synthefasern ableiten. Durch Ergänzung weiterer Eigenschaften kommen wir zu einer generellen Übersicht von Gebrauchseigenschaften und bewährten Einsatzgebieten, die in der Tabelle 4 wiedergegeben ist.

**5. Eigenschaften – Anforderungen**

**5.1 Kraft-Dehnungs-Kurven der synthetischen Fasern**

In der Tabelle 3 ist bei den materialspezifischen Daten auch die Reißdehnung, d. h. die Dehnung beim Bruch des Fadens, aufgeführt. Für den Einsatz ist indessen das Verhalten der Fasern bei kleineren, unter der Bruchlast liegenden Kräften maßgebend. In Abb. 3 sind die Kraft-Dehnungs-Kurven verschiedener synthetischer Fasern aufgezeichnet. Es ist zu beachten, daß es sich hierbei um typische Beispiele handelt und daß innerhalb der einzelnen Fasergruppen erhebliche individuelle Abweichungen vorkommen.

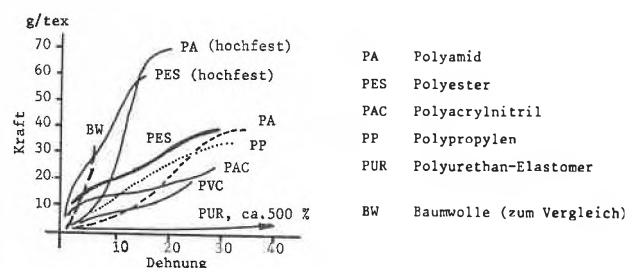


Abb. 3

Für die Herstellung eines textilen Gebildes ergänzen sich drei Faktoren: das Garn, die Verflechtungsart bzw. die Bindung und der Web- oder der Wirk- bzw. Strickvorgang. Daß hierbei dem Dehnungsverhalten der Faser bzw. des Garnes eine große Bedeutung zukommt, ist offensichtlich, und zwar nicht nur bei der Herstellung der Textilien, son-

Tabelle 3: Definition und Ausgangsstoffe zur Herstellung von Polyester-, Polyamid- und Polyacrylnitrilfasern und einige materialspezifische Daten

Faser-Art	Definition	Aufbau des Polymeren bzw. des Fabrikates	Therm. Verhalten		Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	Feuchtigkeitsaufnahme %	Reisslänge km	Reissdehnung %	Rel.Nassfestigkeit %
			Erweichbereich °C	Schmelzpunkt °C					
POLYESTER	Fasern aus Hochpolymeren, die durch Veresterung von Dicarbonsäuren mit Glykolen oder anderen Alkoholen entstanden sind und zu mind. 85 Gew.-% aus dem Ester eines Diols mit Terephthalsäure bestehen	a) Polyäthalen(glykol)terephthalat	230..249	256	1,38	0,4	40...79	45...8	100
		b) Polycyclohexan-terephthalat	240..250	293	1,23	0,2	22...32	34...13	100
POLYAMID	Fasern aus Hochpolymeren, die durch Polykondensation von Diaminen mit Dicarbonsäuren bzw. durch Polykondensation von mindestens 4 Kohlenstoffatome enthaltenden ω-Aminocarbonsäuren oder durch Polymerisation mind. 7-gliedriger, eine Carbonamidgruppe enthaltender Ringsysteme, wie z.B. Caprolactam, entstanden sind und die immer wiederkehrende Gruppierung -CO-NH- enthalten	a) Polyhexamethylenadipinamid = nylon (Polyamid 6.6, Nylon-Typ)	235	259	1,14	3,8	37...81	40...15	85...90
		b) Polycaprolactam (Polyamid 6, Perlon u.a.)	170	215	1,14	4,3	34...75	50...16	85...90
		c) Polyaminoundekansäure (Polyamid 11, Rilsan)	165	189	1,04	1,2	41...63	70...25	90...98
		d) Polyphenylenisophthalamid (Nomex)	zersetzt sich bei 370°C	verkohlt bei 400°C	1,38	4,7	50	16...18	.....
POLYACRYLNITRIL	Fasern aus Hochpolymeren, die durch geradkettige Polymerisation einer Vinylverbindung mit mindestens 85 Gew.-% Vinylcyanid = Acrylnitril entstanden sind	a) Reines Polymer (Polyacrylnitril)	190..220	zersetzt sich vor Schmelzen	1,12...1,19	1,0...1,5	40...45	20...15	95
		b) Modifiziertes Polymer (dem geringe Mengen anderer Monomerer zwecks Verbesserung der Anfärbbarkeit einpolymerisiert sind)	235..333			1,0...2,5	22...45	40...15	80...90
Zum Vergleich die Naturfasern	WOLLE		keiner	keiner	1,30	15	10...16	25...48	76...97
	BAUMWOLLE		keiner	keiner	1,55	8,2	24...38	7...10	102.107

dem auch bei ihrer Verarbeitung und insbesondere beim Gebrauch.

### 5.2 Feuchtigkeitsaufnahme

Diese ist bei den Synthesefasern sehr gering oder überhaupt nicht vorhanden. Neben der Morphologie, der größeren Festigkeit und in der Regel auch wesentlich stärkeren Dehnbarkeit der synthetischen Fasern liegt somit im Feuchtigkeitsaufnahmevermögen ein anderer wesentlicher Unterschied zu den Naturfasern vor. Die fehlende oder nur sehr kleine Feuchtigkeitsaufnahme der Synthesefasern hat ihre Vor- und Nachteile. Vorteilhaft wirkt sie sich aus bezüglich der Naß-Reiß-Festigkeit (keine Quellung, damit praktisch keine Abnahme der Festigkeit durch Nässung) und auf die Pflegbarkeit (Pflegeleichtigkeit). Nachteilig ist einerseits die mit dem fehlenden Feuchtigkeitsaufnahmevermögen zusammenhängende elektrostatische Aufladung und andererseits gelegentlich die unangenehmen Auswirkungen beim Tragen nichtsaugfähiger Unterwäsche und nichtwaserdampfaufnahmefähiger Bekleidung aus reinen Synthesefasern. Der diesbezüglich eingeschränkte Tragkomfort ist mit ein Grund, weshalb Mischgewebe aus synthetischen und natürlichen Faserstoffen für Bekleidungszwecke oft bevorzugt werden. Ebenfalls mit dem Problem des Tragkomfortes, aber auch wegen der fehlenden Saugfähigkeit

z.B. für Säure- oder Laugespritzer, in Zusammenhang steht, daß sich chemikalienresistente Labormäntel aus Synthesefasern nicht recht durchsetzen konnten.

### 5.3 Thermoplastizität

Aus dem in der Tabelle 3 aufgeführten thermischen Verhalten der wichtigsten synthetischen Faserstoffe ist deren thermoplastischer Charakter und damit ein weiterer Unterschied zu den Naturfasern ersichtlich. Die Thermoplastizität ermöglicht die Herstellung texturierter Garne, d.h. die thermische Effektfixierung von Kräuselungen, die zu «elastischen» oder zu «voluminösen» Garnen führen.

### 5.4 Brennbarkeit

Abschließend zu den ausgewählten Beispielen über Eigenschaften und Anforderungen noch ein Wort über die immer wieder herumgeisternde Behauptung, daß Bekleidung aus Synthesefasern wegen ihrer Brennbarkeit besonders gefährlich sei. Derartige Behauptungen entbehren jeglicher Grundlage. Denn im Prinzip brennen Synthesefasern nicht mehr oder weniger als Cellulosefasern, ausgenommen Fasern aus PVC, Nomex (Polyamidfaser aus Polyphenylenisophthalamid, welche sich bei einer Temperatur von 370 °C zersetzt und die bei 400 °C verkohlt)

Tabelle 4: Eigenschaften und Anwendungsgebiete der wichtigsten Arten von Synthefasern

Eigenschaften Anwendungsgebiete	Polyacrylnitrilfasern	Polyamidfasern			Polyesterfasern
		PA 6.6	PA 6	PA 11	
Feuchtigkeitsaufnahme bei 20°C und 65 % relativer Luftfeuchtigkeit	1,0...2,6 %	3,8 %	4,3 %	1,1 %	0,2...0,4 %
Endlosgarn-Festigkeit, normalfeucht	2,5...5,0 p/den	3,8...8,3 p/den		4,7...7,0 p/den	3,0...7,2 p/den
nass (in % normalfeucht)	80...95 %	80...90 %		96...98 %	100 %
Beständigkeit gegen:					
Säuren	sehr gut	mässig (für Färben/Ausrüsten ausreichend)			gut bis sehr gut
Alkalien	mässig (für Färben/Ausrüsten ausreichend)	sehr gut			genügend gut
Organische Lösungsmittel	hervorragend	sehr gut (gelöst nur in Phenol, m-Kresol usw.)			hervorragend (nur bei Sieden schrumpfend; Phenol, m-Kresol, Nitrobenzol lösen nur heiss)
Gebrauchseigenschaften	hervorragende Licht- und Wetterbeständigkeit, starke Bauschfähigkeit mit wollähnlichem Griff, hohes Wärmerückhaltevermögen, ausgezeichnete Formstabilität von Plissé- und Bügelfalten, sehr gute Knittererholung, geringe Dichte (spezifisch leicht)	hervorragende Zerreiß-, Dauerbiege- und Scheuerfestigkeit, hohe Elastizität, leicht zu färben, geringe Dichte (spezifisch leicht)			hervorragende Zerreißfestigkeit, gute Scheuerfestigkeit, hohe Elastizität und rasche elastische Erholung, niedrige Dehnung bei kleinen Zugbeanspruchungen (Verarbeitungsvorteil), sehr geringe Knitterneigung, ausgezeichnete Formbeständigkeit, gute Dauerwärmebeständigkeit bis 150°C
aber...	starke elektrostatische Aufladung; leicht anschmutzend; Florgewebe schnell entflammbar; starke bleibende Deformation schon bei geringen Beanspruchungen in feucht- oder nass-heissem Zustand, Pillingbildung bei Polyacrylspinnfasern	starke elektrostatische Aufladung; leicht anschmutzend (grauwerdend); beim Erhitzen vergilbend, lapziger Griff; geringe Lichtbeständigkeit (besonders mattiert), soweit nicht durch Zusätze lichtbeständiger gemacht, Pilling-Bildung bei Polyamidspinnfasern			starke elektrostatische Aufladung leicht anschmutzend; Pilling-Bildung bei Polyesterspinnfasern, soweit die Fasern nicht modifiziert sind
Bewährte Anwendungsgebiete für sich	Gardinen, Damenkleiderstoffe, flauschige Textilien (Pullover, Unterwäsche, Webpelze, Schlafdecken, Sonnenstoren, Zelt- und Markisenstoffe, Tropenkleider, Filtertücher, Fischereiarartikel, Möbelplüsch	Wirkwaren, z.B. Damenstrümpfe und Damenunterwäsche, Badebekleidung, Regenmantelstoffe, Teppiche, Schnürsenkel, technische Gewebe, Fäden für Elektroisolierung, Reifencord (bevorzugt aus PA 6.6), Seile, Gurte, Treibriemen, Fallschirme; texturierte Garne			Gardinen, Blusenstoffe, Damen- und Herrenkleiderstoffe, Krawatten, Schals, Regenmantelstoffe, Schirmstoffe; Nähfäden, technische Gewebe, Fäden für Elektroisolierung, Seile, Gurte, Feuerwehrschläuche; texturierte Garne
in Mischungen (meist mit Wolle)	Damen- und Herrenkleiderstoffe, Mantelstoffe, Handstrickgarne, Strickwaren	Verstärkungskomponente (mindestens 10 % Zumischung) für Baumwolle, Zellwolle, Schaffwolle			Herrenhemden, Damen- und Herrenkleiderstoffe, Regelmantelstoffe, Sicherheitsgurte (Mischungskomponente meist Viscoserayon)

sowie aus modifiziertem Polyacrylnitril, welche nicht brennbar sind.

Wenn eine Faser brennbar ist, so muß in die Beurteilung einbezogen werden, ob sie mit kurzer oder langer Flamme brennt; lange Flammen fördern die Brandausbreitung an einem Kleidungsstück stärker als kurze Flammen. Die Cellulosefaser z. B. brennt rasch und mit langer Flamme, schmilzt jedoch nicht. Man ist heute aber in der Lage, Cellulosefasern wirksam mit einer flammfesten Ausrüstung zu versehen, mit Ausnahme ganz leichter Flächengebilde (etwa 50 g/m<sup>2</sup> und kleiner).

Polyester- und Polyamidfasern brennen relativ schlecht, schmelzen in der Flamme weg und kommen daher oft nicht zum Brennen. Wenn sie brennen, dann mit kurzer Flamme. Sie bilden aber Schmelztropfen mit Temperaturen von etwa 250 °C, welche auf der Haut kleinflächige Verbrennungen durch Wärmeübertragung der geschmolzenen Produkte hervorrufen können. Eine nachträgliche

flammfeste Ausrüstung für diese Synthefasern ist zur Zeit im Handel noch nicht erhältlich.

Polyacrylnitrilfasern schmelzen nicht. Sie brennen aber mit langer Flamme und intensiver als die anderen Synthefasern, nicht aber stärker als nicht flammfest ausgerüstete Cellulosefasern.

Abgesehen von den Produkten, welche an und für sich nicht brennbar sind, ist die Brennbarkeitsgefahr um so größer, je leichter und luftiger die zu Bekleidungsartikeln verarbeiteten textilen Flächengebilde sind. In diesem Sinne lautet auch Abschnitt 3 von Artikel 464 der vom schweizerischen Bundesrat erlassenen Verordnung über den Verkehr mit Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen: Zur Herstellung von Kleidungsstücken und Geweben für Bekleidungsgegenstände dürfen keine leichtentflammbaren oder durch eine Nachbehandlung (z. B. Färbung, Appretur usw.) leicht entflammbar gewordene Textilien Verwendung finden.

## 6. Neuere Einsatzgebiete der Synthefasern

### 6.1 Heimtextilien

Diese machen heute etwa 10% des Gesamtumsatzes der Textilindustrie aus. Hievon entfällt ein beachtlicher Teil auf Gardinen. Von diesen, welche neben gewebten auch gewirkte Artikel, als sogenannte Maschenware, vorliegen, werden nebst Pflegeleichtigkeit, Formbeständigkeit, vollem Griff, weichem Fall usw. insbesondere auch einwandfreie Lichtechtheit verlangt. Da Polyester- und stabilisierte Polyamidfasern hinter Glas ausgezeichnet beständig gegenüber dem Sonnenlicht sind, texturierte Garne für Musterfäden liefern und die erzeugten Vorhänge besonders pflegeleicht sind, sind diese Synthefasern weitgehend anstelle der Baumwolle getreten, welche einst der klassische Rohstoff für Vorhänge darstellte.

### 6.2 Synthetische Faserstoffe in textilen Bodenbelägen

Galt früher ein Teppich vorwiegend als dekoratives Element, stellen die textilen Bodenbeläge der Neuzeit Objekte mit spezifischer Zweck- und/oder Nutzbestimmung dar. Die Strapazierbarkeit des klassischen Teppichrohstoffes Wolle wäre von dieser auch für die nach modernen Produktionstechnologien hergestellten Fabrikate wie Tufting-(Schlingen- oder Schnittflor)-Teppich und Nadelfilz-Bodenbeläge gewährleistet. Wirtschaftliche Gesichtspunkte (Mengenangebote bzw. Produktionskapazitäten, Preis usw.) in Kombination mit spezifischen Anforderungen der Bodenbelagsverwendungsbereiche verursachten indessen eine gewisse Selektion der Wolle aus den modernen textilen Bodenbelägen. So ist denn eine zunehmend vermehrte Verwendung synthetischer Fasern und Garne für die verschiedenen Teppiche und Bodenbelagsarten zu beobachten, und zwar mengenmäßig abnehmend in der Reihenfolge Polyamid (rein und gemischt), Polyacryl/Modacryl (vorwiegend rein) sowie Polyester und Polypropylen (vorwiegend rein). Die Entwicklung ist in vollem Gange, und zwar sowohl hinsichtlich der Herstellungstechniken für textile Bodenbeläge als auch bezüglich der Erfahrungen mit den Faserstofftypen im Bodenbelagssektor.

### 6.3 Synthetische Schaftmaterialien

Trotzdem Du Pont die Produktion des anfangs der sechziger Jahre auf den Markt gebrachten Produktes mit dem Markennamen Corfam eingestellt hat, bieten eine Reihe von Firmen als Ersatz für Schuhoberleder synthetisch hergestelltes Schaftmaterial an. Es handelt sich zum Teil um recht interessante Produkte, welche entweder auf Basis beschichteter Gewebe mit einer mehr oder wenig faserigen Zwischenschicht oder aber auf Basis beschichteter Vliese aufgebaut sind. Das Trägergewebe besteht meist aus Baumwolle oder aus einer Synthefaser, während die faserige Zwischenschicht oder das Vlies in der Regel aus Gemischen von natürlichen und synthetischen Faserstoffen bestehen, welche mit einem Kunststoffleim verbunden sind.

Prüfungen haben ergeben, daß die Eigenschaften des Vorbildes Leder, welches aus einem dreidimensionalen, natürlich gewachsenen Gefüge kollagener, durch die Gerbung konservierter Fasern besteht, von den Syntheseprodukten noch nicht erreicht werden. Dies zeigt der Vergleich von Zug-Dehnungs-Kurven zweier synthetischer Schaftmaterialien im Vergleich zu einem Schuhoberleder aus Rindbox (Abb. 4).

Aus den Kurven in Abb. 4 kann abgeleitet werden: Schuhe aus dem synthetischen Schaftmaterial X «drücken», weil für die kleinen, für den Tragkomfort aber wichtigen Formänderungsbegehren des Fußes beim Einlaufen der Schuhe und im Tagesablauf – Tagesrhythmus der Fuß-

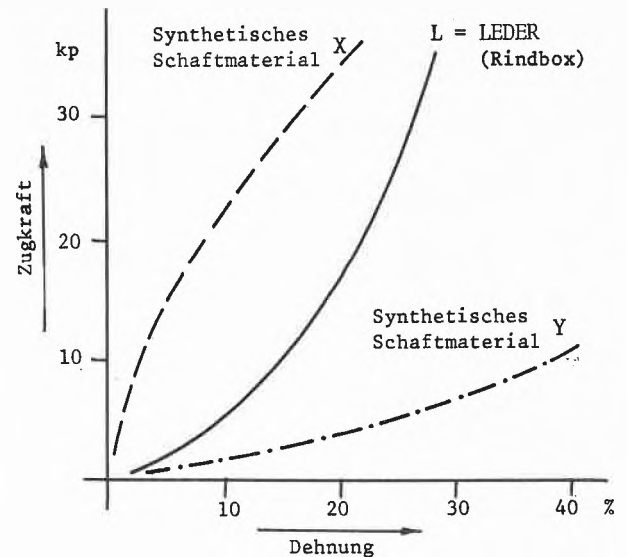


Abb. 4. Gibt ein Schaftmaterial vorerst geringen Formänderungskräften, wie z. B. dem oftmals vorstehenden Großzehknöchel des Fußes oder der im Laufe des Tages eintretenden Volumenzunahme des Fußes nach, allfälligen größeren Formänderungskräften dagegen Widerstand leistend, so wird es als angenehm empfunden. Diesen Bedürfnissen entspricht es, wenn seine Dehnbarkeit bei kleinen Belastungen verhältnismäßig groß ist, mit zunehmender Belastung dagegen immer weniger wächst. Die für den Tragkomfort günstige Zug-Dehnungs-Kurve verläuft deshalb mit beginnender Belastung ziemlich flach und mit zunehmender Belastung steiler. Einer solchen Kurve entspricht diejenige des Leders (L)

dimensionen – große Kräfte überwunden werden müssen. Handelt es sich bei einem derartigen synthetischen Schaft um eine Materialkombination, welche sich über Nacht von der bleibenden Dehnung wieder erholt, so drückt der Schuh bei jedem Tragen von neuem wieder. – Schuhe aus dem Schaftmaterial Y drücken wohl nicht; sie sind aber, wie aus der Zug-Dehnungs-Kurve leicht auszumachen ist, in der Formhaltung offensichtlich fragwürdig.

Am Beispiel des Einsatzes synthetischer Faserstoffe für Schaftmaterial zeigt sich eindrücklich, daß an und für sich günstige Eigenschaften nicht immer für einen bestimmten Verwendungszweck als Kriterium zu betrachten sind und daß man gut beraten ist, bei der Wahl eines neuen Materials nicht nur einzelne, oft hochgezüchtete Eigenschaften zu berücksichtigen, sondern eine Optimierung verschiedener, auf den Einsatzzweck abgestimmter Eigenschaften anzustreben.

### 6.4 Vliesstoffe

Zu den Geweben, den Wirk- und Strickwaren als den klassischen textilen Flächengebilden gesellten sich in den letzten Jahren eine Reihe neuer Technologien. Die Vliesstoffe, englisch «Non Woven Textiles» stellen eine besondere Gruppe dieser Neuerungen dar, die ihren Aufschwung dank der synthetischen Faserstoffe nehmen konnten. Unter «Vliesstoffen», auch Faservliese genannt, sind Textilien zu verstehen, welche zum fertigen Flächengebilde verfestigt wurden, ohne daß vorher ein konventioneller Spinn- oder Garnverarbeitungsprozeß notwendig war. Je nach Einsatz kann man Faservlies nach ihrer Verwendung für Wäsche, Oberbekleidung, Heimtextilien und technische Textilien unterscheiden, oder nach der vorgesehenen Verwendungsdauer in kurzfristige Produkte (Wegwerftextilien), mittelfristige Produkte (Saisontextilien) oder langfristig zu verwendende Produkte. Es würde den Umfang der vorliegenden Übersicht sprengen, näher auf das hochaktuelle Fachgebiet der Vliesstoffe einzugehen. Wir beschränken uns

daher auf die Stichworte: Bildung von Faservliesen (orientierte und nicht-orientierte Faserlage, «Wirrvliese»), Verfestigung von Faservliesen (Nadelfilztechnik, Nähwirktechnik, Skelettvliesstoffe, chemisch verfestigte Faservliese, Vliesbindung durch Anlösen, Vliesbindung thermoplastisch und Oberflächenstrukturierung von Vliesstoffen). Über die Anteile der verschiedenen Faserstoffe gibt eine Übersicht bei der Vliesstoff-Fertigung in der BRD Auskunft:

Zellwolle	etwa 45 %
Polyamide	etwa 25 %
Polyester	etwa 12 %
Polyacrylnitril	etwa 4 %
Acetat	etwa 1 %
Wolle, Reißspinnfasern	etwa 5 %

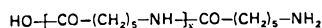
### 7. Synthefasern nach Maß?

Nachdem nun die eigentliche Expansion der Synthefaserproduktion gut zwanzig Jahre zurückliegt und die Polyamid-, Polyester- und Polyacrylnitrilfasern den größten Anteil am Gesamtumsatz aufweisen, läuft die Entwicklung in Richtung Modifizierung der bekannten Faserrohstoffe einerseits und andererseits in Richtung Herstellung neuer Polymere, um bestimmte Eigenschaften zu verbessern oder spezielle Fasertypen für bestimmte Einsatzgebiete zu gewinnen. Man spricht von den Synthefaserstoffen der zweiten Generation, auf die auch im Artikel von H. Keller (siehe S. 454) hingewiesen wird.

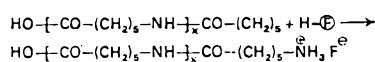
Die Eigenschaften von Synthefasern hängen aber nicht nur von der chemischen Konstitution der faseraufbauenden Polymeren, sondern ebenso sehr von der physikalischen Struktur (Morphologie) der Fasern ab. Die Modifizierung nach diesen beiden Wegen sowie neue Synthesemöglichkeiten führen zu Fasern mit ganz bestimmten Eigenschaften, wie abschließend an einigen Beispielen gezeigt werden soll:

#### 7.1 Modifizierung der Polymeren

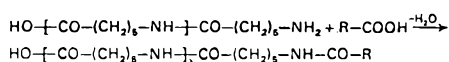
Diese hat beispielsweise große Bedeutung für das Färben der Fasern, wobei Effekte erzielbar sind, welche bei nativen Fasern nicht möglich sind. Polyamidfasern, wie etwa Polyamid 6 (Perlon)



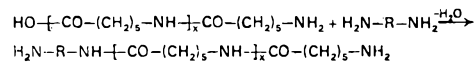
lassen sich durch Modifizierung des die Faser aufbauenden Polymeren unterschiedlich färben. Der Gehalt an Aminogruppen ist verantwortlich für die Färbbarkeit der Polyamide mit Säurefarbstoffen ( $\text{H}-\text{F}^{\ominus}$  = saurer Farbstoff)



Die Gleichung zeigt, daß Polyamide weiterhin Carboxylendgruppen besitzen, die für die Modifizierung ebenfalls Bedeutung haben. So kann z. B. durch Erniedrigung oder Erhöhung des Aminogruppengehaltes das Farbstoffaufnahmevermögen variiert werden. Zur Erniedrigung kann der basische Charakter aufgehoben werden, wozu sich Carbon-säuren eignen:

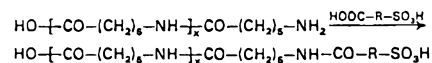


Die Erhöhung erreicht man im Prinzip dadurch, daß man die Carboxylendgruppen des Polyamides mit Polyaminen, wie Di- oder Triaminen amidiert:

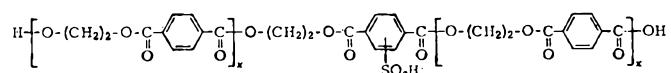


Derartige Modifizierungen können schon unmittelbar bei der herkömmlichen Polykondensation vorgenommen werden.

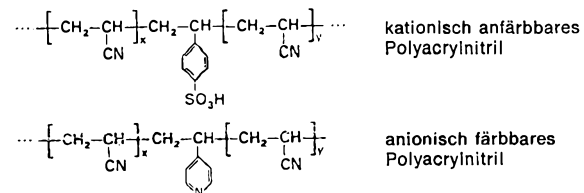
Durch Einbau von Sulfogruppen in das Polyamidmolekül und gleichzeitiger möglichst quantitativer Blockierung der Aminogruppen wird erreicht, daß das Polyamid zwar nicht mehr mit Säurefarbstoffen, jedoch mit kationischen Farbstoffen anfärbbar wird. Dies ist z. B. durch Reaktion mit Sulfo-carbonsäuren möglich:



Ähnliche Wege führen zur Färbbarkeit von Polyesterfasern mit kationischen Farbstoffen, wenn man geringe Mengen der Terphthalsäure durch z. B. Sulfoisophthalsäure ersetzt. Es entstehen so Polyester folgenden Baus:

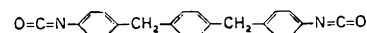


Polyacrylnitril kann man durch Einbau saurer oder basischer Monomere bei der Polymerisation anfärbbar machen, z. B. durch Verwendung von Styrolsulfonsäure oder Vinylpyridin bei der Copolymerisation:

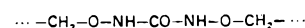


#### 7.2 Synthese hochelastischer Fäden

Hiezu werden Polymere benötigt, die aus harten, d. h. kristallinen, und weichen, d. h. nichtkristallinen Molekülbereichen bestehen. Bei Dehnung eines solchen Fadens werden die nichtkristallinen knäuelartigen Bereiche auseinandergezerrt, und die Moleküle ordnen sich fast parallel an. Da jedoch der ungeordnete Zustand energetisch begünstigt ist, kehrt der Faden bei Entlastung wieder in den alten Zustand zurück. Zu solchen Fasern kommt man, wenn z. B. langkettige Bishydroxyverbindungen mit Molekulargewichten zwischen 1000 und 4000, z. B. Polyester aus Adipinsäure und Äthylenglykol, mit aromatischen Diisocyanaten wie 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan



zu Makromolekülen umgesetzt werden, in welchen die Harnstoff-Urethan-Gruppierungen

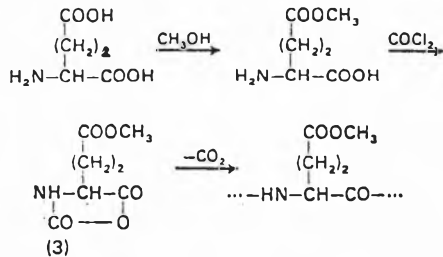


durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken die harten Segmente bilden.

#### 7.3 Polyaminosäurefaser auf Basis von Glutaminsäure

Die Herstellung einer Polyaminosäurefaser auf der Basis von Glutaminsäure, der einzigen heute großtechnisch (synthetisch oder fermentativ) zugänglichen  $\alpha$ -Aminosäure

wird auch in Japan studiert, nachdem in England der Weg für die Produktion gefunden war: Herstellung des Glutaminsäure- $\gamma$ -methylesters, Überführung desselben mit Phosgen in das Leuchssche Anhydrid und anschließende Polymerisation



## Synthetische Faserstoffe – Markt, Fasertechnologie und Entwicklungstendenzen

Von H. Keller \*

Die Bedarfsdeckung der ständig zunehmenden Weltbevölkerung verlangt von der gesamten Textilindustrie in vermehrter Masse zweckmäßige Disposition der Produktionsmengen an natürlichen und künstlich hergestellten Faserstoffen nach dem Gebrauchswert entsprechenden Einsatz und Verwendungsbereichen textiler Artikel.

Der durch Bevölkerungszuwachs und steigenden Pro-Kopf-Verbrauch (3,6 kg/1950 – 4,8 kg/1960 – 6,2 kg Textilien/1972 und anwachsend) bedingte zukünftige Mehrbedarf wird unter Berücksichtigung der für anderweitige Prioritäten zu nutzenden, beschränkten Anbauflächen vorwiegend durch angepaßte Kapazitätserhöhungen für Synthefasern zu produzieren sein. Es werden den effektiven Marktbedürfnissen entsprechende Fasertypen mit besonderen bzw. optimalen Eigenschaftsgruppierungen in verarbeitungs- und gebrauchstechnischer Hinsicht mit Berücksichtigung ökonomischer und ökologischer Gesichtspunkte gefordert.

### Marktentwicklung und Markttendenzen

Die Weltproduktion an natürlichen und künstlich erzeugten Faserstoffen hat sich im Verlaufe der letzten zwei Jahrzehnte bedingt durch Bevölkerungszunahme und Anspruchssteigerung mehr als verdoppelt und soll nach vorsichtig gehaltenen Prognosen innerhalb der nächsten zehn Jahre nochmals um ungefähr 45% ansteigen.

Die Marktanteile der mengenmäßig bedeutendsten Vertreter der Natur- und Chemiefaserstoffe, letztere in Unterteilung nach

Regeneratfaserstoffen, für deren Herstellung von natürlichen Polymeren ausgegangen wird (vorwiegend Cellulose für Fasertypen wie Viscose, Acetat und Modalfasern).

Synthefaserstoffe, welche auf direkt vorliegenden oder zu synthetisierenden monomeren Substanzen basieren, sind in den folgenden Tabellen (Abbildungen 1 und 2, nach *Textile Organon* und ergänzenden Wirtschafts- und Industrie-Informationen) in absoluten Mengen wie auch relativen Größen der Anteile und des Zuwachses ersichtlich.

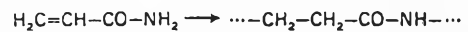
Für die Synthefaserstoffe ergibt sich auf der für 1972 ermittelten Produktion von 6 700 000 t die in Abb. 2 aufgeführte Mengenverteilung nach Polymertypen.

Bei den Zuwachsanteilen in den Polymergruppen der Synthefaserstoffe wird es sich weitgehend um Fasern der sogenannten neuen Generation, d. h. um modifizierte Faserstoffe mit besonderen Eigenschaftsgruppierungen zur Optimierung des verarbeitungs- und gebrauchstechnologischen Verhaltens handeln.

Heinrich Keller, dipl. Chemiker HTL  
Emser Werke AG, 7013 Domat/Ems

### 7.4 Polyglutamat-Kunstleder

Ein solches ist bereits auf dem Markt. Poly- $\beta$ -alanin (Nylon-3) wird durch Wasserstoff-Transfer-Polymerisation von Acrylamid gewonnen:



#### Quellen:

*Melliand Textilberichte International*, 1970 bis 1972  
*Textilveredlung*, Schweizerische Zeitschrift für Textilchemie, Textilveredlung und deren Randgebiete, 1970 bis Juni 1973  
*chemiefasern + textil-anwendungstechnik*, 1971 bis Juni 1973  
W. Fester, in *Chemie in unserer Zeit* 5 (1971) 19  
*Chemie für Labor und Betrieb*, 1971 bis Juni 1973  
*Textile Progress*, a quarterly review published by The Textile Institute, Vol. 2, No. 3, Sept. 1970  
Die wichtigsten Chemiefasern, erweiterter Sonderdruck aus *Textilveredlung* 7 (1972) 9  
Industriemitteilungen

FASERSTOFF- PRODUKTION In 1000 Tonnen	NATUR - FASERN		CHEMIE - FASERN		WELT- PRODUKTION Total
	Baumwolle	Schafwolle	Regenerat- Faserstoffe	Synthese- Faserstoffe	
1950	6 600	1 100	1 600	70	9 370
1960	10 100	1 500	2 600	700	14 900
1970	11 100	1 600	3 500	4 900	21 100
1972 (Anteil)	11 600 (49,6 %)	1 500 (6,4 %)	3 600 (15,4 %)	6 700 (28,6 %)	23 400
Prognose 1980 : (Anteil)	12 500 (40,7 %)	1 700 (5,5 %)	4 500 (14,7 %)	12 000 (39,1 %)	30 700
Zuwachsrates 1972 - 1980	900 entspricht + 8 %	200 entspricht + 13 %	900 entspricht + 25 %	5 300 entspricht + 79 %	(absolut)  (relativ)

Abb. 1. Weltproduktion an Faserstoffen und Zuwachsraten bis 1980

Den effektiven Marktbedürfnissen entsprechend ergibt sich für die nähere Zukunft die industrielle Zielsetzung der Vervollkommnung und Modifizierung der auf dem Markt befindlichen «Grundprodukte». Mit der Markteinführung von Faserstoffen auf grundlegend neuen Polymeren mit besonderen markt-umwälzenden Eigenschaften für den ausgesprochenen textilen Einsatz ist in nächster Zeit nicht zu rechnen. Mit größerer Wahrscheinlichkeit ist dies im Sektor der besonders gelagerten technischen Textilien zu erwarten. Es handelt sich dabei um Spezialfasertypen für Artikel mit extremen Anforderungen bezüglich thermischer und chemischer Beständigkeit.

FASERSTOFF-POLYMER	POLYAMIDE	POLYESTER	POLYACRYLE	ÜBRIGE POLYMERE
- Fäden	2 000 000 to	1 100 000 to	5 000 to	} (450 000 to)
- Fasern	400 000 to	1 400 000 to	1 345 000 to	
TOTAL PRODUKTION und relativer Anteil	2 400 000 to 35,8 %	2 500 000 to 37,3 %	1 350 000 to 20,2 %	450 000 to 5,7 %
Geschätzter Anteil an Zuwachs von 1972 - 1980	(ca. 25 %)	(ca. 35 %)	(ca. 15 %)	(ca. 25 %)

\* Zusammenfassung von Faserstoffen mit zur Zeit noch geringerer Produktionsmenge auf Basis von Polyolefinen, Polyurethanen, Polyvinyl-Typen (ohne Polyvinylcyanid = Polyacrylnitril) und Spezial-Fasertypen wie Kohlenstoff- und Silikat-Fasertypen.

Abb. 2. Weltproduktion an Synthefaserstoffen nach Polymertyp

Der Schwerpunkt der Entwicklung der nächsten Jahre wird auf der Verwertung und Umsetzung der Erkenntnisse aus dem Gebiet der Polymerchemie und vornehmlich der Faserphysik auf bestehenden Faser- bzw. Polymertypen und der kooperativen Technologie-Optimierung auf der vollen Breite der Textilindustrie liegen.

**Synthefasern und polymerchemisches Angebot**

Nach dem Umfang an Informationen, Veröffentlichungen und Patenten aus dem Gebiet der Polymerchemie sowie von den Marken- und Handelsnamen synthetischer Fasertypen her zu schließen, müßte sich eine unübersehbare Zahl polymer-unterschiedlichen Synthefasern auf dem Markt befinden oder kurzfristig in diesen Eingang finden.

Die mehrheitlich eher verwirrenden und polymerseitig wenig aussagenden Markennamen lassen sich auf wenige polymere Basistypen reduzieren. Das Textilkennzeichnungsgesetz wird in dieser Richtung vermehrte Klarheit schaffen.

Aus der Fülle der wissenschaftlich und forschungsmäßig erarbeiteten Erkenntnisse ergibt sich eine wertvolle Bereicherung der polymerchemischen und faserphysikalischen Zusammenhänge mit bedeutenden und richtungsweisenden Auswirkungen für die erzeugende und verarbeitende Industrie. Von der Vielzahl der zur Faserbildung grundsätzlich befähigten Polymeren ist unter Berücksichtigung der Rohstofflage, der praktischen Überprüfung wirtschaftlich-technologischer Produktions- und Verarbeitungsverhältnisse und Bewertung des effektiv erreichten Fortschrittes nur eine beschränkte Zahl als neue Polymerbasis verwertbar bzw. für Industrie und Markt von wirklicher Bedeutung.

Es sei in diesem Zusammenhang festgestellt, daß in den letzten zehn Jahren lediglich fünf im obigen Sinne als neu zu bezeichnenden Faserstoffpolymere (ohne Copolymere) mit zum Teil beschränkter Marktbedeutung, jedoch spezifischen Eigenschaften in Produktionsreife gelangten.

Auf die chemische Beschreibung und Aufzählung der derzeit zur Faserherstellung eingesetzten Polymere kann verzichtet werden, da die wichtigsten Polymerklassen bereits in der Tabelle (Abb. 2) aufgeführt sind und im Zusammenhang mit einer Vielzahl einschlägiger, in der letzten Zeit erschienenen Publikationen als bekannt angenommen werden dürfen.

**Polymercharakteristika – Faserstruktur**

Neben der grundsätzlichen Frage der Wirtschaftlichkeit der monomeren Basis mit ausgesprochen hohen Anforderungen an die Reinheit der Ausgangs- und Hilfsstoffe zur Vermeidung von störenden Nebenerscheinungen hängt die Ver-

wendbarkeit von Polymeren für die Faserherstellung von der Erfüllung bestimmter Voraussetzungen ab.

Die für Fadenbildungsvermögen und Eigenschaftsbeeinflussung wesentlichen Faktoren und Parameter ergeben in zusammengefaßter Formulierung (mit ergänzenden stichwortartigen Hinweisen) die folgenden Kriterienbereiche:

Chemischer Aufbau	Hauptvalenzbindung im Makromolekül Aliphatische, aromatische Gruppierungen Heteroatome in Kette Endgruppen (Seitengruppen, Substituenten)
Molekülgestalt	Linearität (Verzweigung, Vernetzung) Sterische Anordnung (Isotaktisch, ataktisch)
Molekülgröße	Molekulargewicht, Polymerisationsgrad, Kettenlänge (Durchschnittswert und Verteilung bzw. Streuung) Niedrigmolekulare Anteile (lineare/zyklische Oligomere)
Sekundärbindungen	Nebervalente zwischenmolekulare Kräfte (Dispersions-, Dipolorientierungskräfte, Wasserstoffbrücken)
Ordnungszustand	Kristallinitätsgrad (kristalline/amorphe Anteile) Molekulare und übermolekulare Struktur Kristallite (Elementarzelle), Sphärolite Orientierung (Umstrukturierung) Thermische Umwandlungsbereiche (speziell Glasübergangstemperatur, Umwandlungstemperatur 2. Ordnung)

in Verbindung mit der zusätzlichen verfahrenstechnologischen Forderung für

Spinnbarkeit	Aus Schmelze oder Lösung (Lösungsmittel) Textile Formgebung (Durchmesser und Querschnitt)
Streckbarkeit	Orientierung vorgeordneter Strukturelemente Eventuelle Erhöhung der Kristallinität Erhöhung der mechanischen Moduli (Zug, Biegung, Torsion) und Festigkeit Erhöhung der elastischen Eigenschaften

Bezüglich den zwischen Faktoren der einzelnen Kriterienbereiche zum Teil vorliegenden Wechselbeziehungen orientiert Abb. 3.

BIN-DUNGS-TYPEN	MOLEKULARE STRUKTUR		— Vernetzt —
	Linear	Linear	
	symmetrisch	→ asymmetrisch	
DISPERSIONSTYP bzw. v.d.Waals-Kräfte (Kristallisation nur bei völliger Symmetrie)	Polyäthylen (HD & MD) Polypropylen isotaktisch	Polystyrol	vulkanisierter Naturkautschuk vulkanisiertes Polybutadien
POLARER TYP Dipol-Orientierungskräfte & Induktions-Kräfte (Kristallisation erfolgt z.T. auch bei asymmetrischen Molekülen im gestreckten Zustand)	Polyvinylidenchlorid Polytetrafluoräthylen Polyester linear Polyoxymethylen	Polyvinylchlorid Polytrifluorchloräthylen Polyacrylnitril	Thiokole halogenierte Kautschuke
NEBENVALENTER TYP Wasserstoff-Brücken (Hohe Krist.Neigung speziell bei symmetr. Mol.Bau)	Polyamide Polyurethane Cellulose	Polyvinylalkohol	Phenolharze Anilinharze Harnstoffharze u.a. vernetzte Polymere

- Kristalline (hochkrist.) makromolekulare Stoffe mit z.T. guter Eignung als Faserstoffe (Bereich mit den wichtigsten Synthese-Fasertypen)
- Kunststoffe mit mässiger (bis sehr geringer) Kristallisationsneigung z.T. film- und vereinzelt faserbildend (vgl. besondere Bezeichnung \*)
- Kunststoffe ohne Kristallisationsneigung, z.T. hart-elastisch-spröde Gläser oder plastische Massen

Abb. 3. Struktur, Kristallisationsneigung und Verwendungsbereich von Kunststoffen (nach Biederbick, revidiert)

Aus der Tabelle sind die bei makromolekularen «Kunststoffen» zwischen chemischen Aufbau (Polymertyp) Molekülart, Bindungstyp und Kristallisationstendenz bestehenden Zusammenhänge ersichtlich. Die sich aus der tabellarischen Folge ergebende Zone der bevorzugt zur Faserbildung befähigten Polymere ist entsprechend bezeichnet.

Die Kristallinität von Faserstoffen ist als partiell aufzufassen, d. h. neben weitgehend amorphen Anteilen liegen Kristallite in fibrillen-, micellen- oder lamellenartiger Ausbildung vor. In nahezu allen chemisch erzeugten teilkristallinen Faserstoffen sind die an der Kristallitbildung beteiligten Kettenmoleküle oder Teillängen davon in gefaltetem Zustand eingebaut und können mit einer eventuell vorhandenen größeren Restlänge wieder Teilelement eines benachbarten Kristalliten werden oder fransenartig in eine amorphe Zone ragen. Durch das Vorliegen eines breiten Spektrums von Ordnungszuständen kann nur in wenigen ideal geordneten Bereichen mit der Ausbildung kristallographisch definierter Elementarzellen gerechnet werden.

Statistisch und durch verfahrenstechnische Parameter bedingte Störfaktoren sind bei Faserstoffen auch bei relativ hohen Kristallinitätsgrad nur (pseudo)- bis parakristalline Gitterstrukturen möglich.

Auf Basis von Strukturmodellen und Bindungsenergien berechenbare theoretische Festigkeiten von Faserstoffen liegen wesentlich höher als die unter optimalen Produktionsbedingungen erreichten praktischen Werte. Inwieweit sich der für höhere Polymersubstanzausnutzung zur Erreichung höherer Festigkeiten erforderliche, hohe technologische Aufwand lohnt, bleibt bis zum Vorliegen konkreter Forschungsergebnisse abzuwarten. Es muß dabei erwähnt werden, daß die Forderung extrem hoher Festigkeiten nur beschränkt für besondere Einsatzsektoren besteht. Wird der gesamte Verwendungsbereich der textilen Faserstoffe in Betracht gezogen, ergeben sich für den Bekleidungssektor mit einem relativ hohen Anteil der Faserproduktion und starker Durchdringung mit Synthefaserstoffen gegensätzlich gelagerte Anforderungen, indem zur Vermeidung von Pilling-Erscheinungen besonders bei Maschenware nur Fasertypen mit nach oben limitierten bzw. gegenüber normalen Synthefasern reduzierten Festigkeiten eingesetzt werden können.

Im Zusammenhang mit diesen Problemstellungen wird die Bedeutung und Notwendigkeit der Optimierung des Gebrauchswertes durch artikelzugeordnete Eigenschaftsgruppierungen (die erwähnte Festigkeit ist nur eine Komponente davon) deutlich zum Ausdruck gebracht. Erkenntnisse der praktischen Zusammenhänge und Kenntnisse der Möglichkeiten der Eigenschaftsbeeinflussung zeigen die Bedeutung der Synthefasern, die bei grundsätzlicher Eignung des Polymertyps durch Variation verschiedener Parameter weitgehend auf die dem Verwendungsbereich entsprechenden Forderungen oder bei Mischverspinnung mit Naturfasern auf die sich von der Mischungskomponente ergebenden verarbeitungstechnologischen Bedingungen anpassen lassen.

#### Fasern nach Maß

Die in den verschiedenen Verwendungsbereichen von Textilien in bezug auf Gebrauchswert weitgehend berechtigt gesteigerten Ansprüche können nur in beschränktem Maße durch herkömmliche Standardfasertypen (Chemiefasern der ersten Generation) oder Naturfasern erfüllt werden.

Schon die Mischung von sich in allgemeinen Eigenschaften ergänzenden Faserstoffen bringt das Problem und die Forderung der Anpassung der für verarbeitungstechnologischen Belange wesentlichen Übereinstimmung der Belastungs-/Dehnungs-Charakteristik im Bereich der prozeßbedingten Beanspruchung.

Durch die vorgängig erwähnten Wechselbeziehungen in den Kriterienbereichen lassen sich Eigenschaften im einfacheren Fall oder Eigenschaftsgruppierungen in komplexer Weise durch polymerchemische oder/und faserphysikalische Maßnahmen in vom Basispolymeren abhängigen Grenzen beeinflussen.

In Abb. 4 sind zu berücksichtigende Zusammenhänge dargestellt.

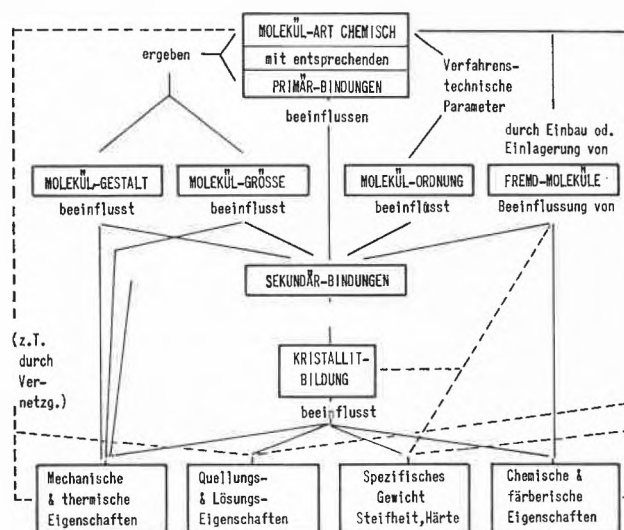


Abb. 4. Schematische Darstellung der Zusammenhänge zwischen Makromolekülcharakteristik und Fasereigenschaften

Aus dem Schema ergeben sich auch die Möglichkeiten und Wege zur zielgerichteten Modifikation bzw. der Faserstoffe neuer Generation. In der praktischen Realisation erfolgt dies durch:

- Copolymerisation von zwei oder mehreren Monomeren bzw. Polyadditions- oder Polykondensationskomponenten, eventuell Vorpolymerisat für Blockpolymere
- Pfropfpolymerisation (Aufpropfung auf Hauptkette)
- Mischverarbeitung von zwei oder mehreren Polymertypen in statischer Verteilung als Polymerlegierung bzw. Matrixfaserstoffe oder in polymer-getrennter Anordnung als Bikomponentenfaserstoffe mit bilateraler Faserstruktur (● S/S-Typ oder ○ C/C-Typ).
- Einarbeitung von Zusatzstoffen (Additiven) zur Beeinflussung optischer Eigenschaften oder für Effekte, wie z. B. Anti-Elektrostatik, Schmutzabweisung, Hitze- und Lichtschutz, Flammenschutz usw.
- Variation der Molekülgröße bzw. Kettenlänge zur Mitbeeinflussung mechanischer Eigenschaften (Modul, Biegeverhalten im Zusammenhang mit Pilling, usw.)
- Variation der Molekülordnung zur Beeinflussung der mit Faserstruktur zusammenhängenden Eigenschaften (vorwiegend durch Streckung und Temperung bzw. Thermofixierung in bestimmten Prozeßstufen mit Auswirkung auf Schrumpfung, Effektbeständigkeit usw.)

und betrifft bei den marktmäßig bedeutenderen Synthefaserstoffen derzeit die in folgender Tabelle einzeln aufgeführten und zum Teil kombiniert angestrebten Zielsetzungen.

In die Überlegungen für Modifikationen sind die Möglichkeiten und Auswirkungen in der Weiterverarbeitung mit einzubeziehen. Unter Umständen kann bei Vorliegen von für den Primärprozeß der Faserherstellung gegenseitig störenden Komponenten eine teilweise Verlagerung in den Bereich der Textilveredlung zweckmäßiger oder bei Über-

ladung der Forderungen durch Mehrfachmodifikation sogar erforderlich sein.

Modifikation von	Poly-olefine	Poly-acryl	Poly-amide	Poly-ester
Hydrolysebeständigkeit	*		*	*
Lichtbeständigkeit	*		*	(UV)
Hitzebeständigkeit	*		*	*
Antielektrostatisches Verhalten (*)	*	*	*	*
Antisoiling-Eigenschaften	*	*	*	*
Flamm-Hemmung/Flammschutz (*)	*	*	*	*
Färberisches Verhalten	*	*	*	*

Gewisse Einschränkungen in technischer Richtung und z. B. thermischer Beständigkeit der zu verwendenden Zusatzsubstanzen ergeben sich zum Teil auch aus den Bedingungen der im folgenden kurz dargestellten Grundoperationen der

**Synthesefaser-Produktionstechnologie**

Die allgemein grundlegenden Reaktionsmechanismen der Polymerisation, Polyaddition und Polykondensation dürfen als bekannt vorausgesetzt werden, so daß sich eine Behandlung dieser Prozeßstufen erübrigt.

Für die Verspinnung faserbildender makromolekularer Substanzen ergibt sich verfahrenstechnologisch eine Unterteilung in

- schmelzbare bzw. unzersetzt schmelzbare Polymere,
- nichtschmelzbare, jedoch lösliche Polymere,
- nichtschmelzbare und nichtlösliche Polymere.

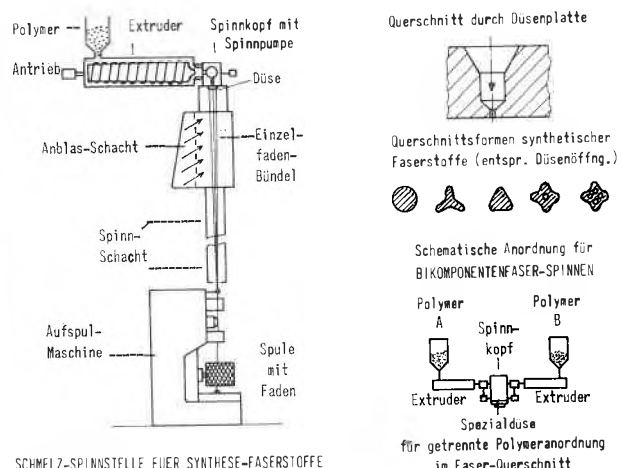
Abb. 5 gibt eine Übersicht der wichtigsten bzw. bezüglich Verfahrensvarianten der Verspinnung interessierenden Synthesefaserstoffe.

FASERSTOFF-POLYMER	AUSGANGSSTOFFE	SPINNLOSUNG	SPINNVORFAHREN
Polyäthylen	Äthylen		Schmelzspinnen
Polypropylen	Propylen		Schmelzspinnen
Polyvinylchlorid	Acetylen + Chlorwasserstoff	Schwefelkohlenstoff + Aceton	Trockenspinnen
Polyacrylnitril	Acetylen + Cyanwasserstoff	Dimethylformamid	Trockenspinnen ev. Nassspinnen
Polyvinylalkohol	Acetylen + Essigsäure	(wässrig)	Nassspinnen
Polyamid (PA 6)	ε-Caprolactam		Schmelzspinnen
" (PA 6.6)	Hexamethylendiamin + Adipinsäure		Schmelzspinnen
Polyester (PET)	Terephthalsäure + Äthylenglykol		Schmelzspinnen
Polyurethan	Hexamethylendiisocyanat Butylenglykol		Schmelzspinnen
Polyurethan-Elastomer (Spandex)	(Polyäther-od. Polyester)glykol-Diisocyanat + Diamin oder Glykol	Polyurethan-Elastomer	Trocken- oder Nass-Spinnen
Polycarbonat	4,4'-Dihydrodiphenyl-2,2-propan + Phosgen	(chlor. Kohlenwasserstoffe)	Trocken- oder Nass-Spinnen

Das Schmelz-Spinn-Verfahren ermöglicht durch Verwendung spezieller Düsen in besonderem Maße eine Vielfalt von Querschnittsvarianten nach Form und Polymerverteilung (vgl. Abb. 6).

Die zur Entwicklung und Einstellung einer Reihe von mechanischen Eigenschaften erforderliche Streckung kann ein- oder mehrstufig und je nach polymerseitiger Kristallisationsneigung sowie dem thermodynamischen Verlauf der Verformung mit oder ohne thermische Beihilfe erfolgen, woraus sich bestimmte Effekte im Naßverhalten der Faserstoffe bei Beachtung thermischer Bedingungen in den fol-

genden Prozeßstufen der Herstellung und Weiterverarbeitung ableiten lassen (z. B. Hochschrumpffasertypen).



SCHMELZ-SPINNSTELLE FÜR SYNTHESE-FASERSTOFFE

Abb. 6

In der den Herstellungsprozeß abschließenden Nachbehandlung ist in Kombination mit den Vorbedingungen und unter Berücksichtigung thermischer Umwandlungs-Bereiche der Polymerstrukturen die Fixierung besonderer Effekte möglich. Von besonderer Bedeutung ist dies für die bei der Weiterverarbeitung von Stapelfaser über mechanische Ausspinnung erforderliche und die Fülligkeit der Fertigartikel beeinflussende Kräuselung bzw. Texturierung bei Fäden. Die Beständigkeit der Effekte und das Schrumpfungsverhalten sind als wesentliche Komponenten der Fasercharakteristik auf Bedingungen der Textilveredlungsprozesse und besondere Artikelforderungen einstellbar.

An Stelle einer bei der gegebenen Vielfalt wenig Übersicht vermittelnden tabellarischen Zusammenstellung von Faserstoffeigenschaften verschiedener Basispolymere wird ein den heutigen Entwicklungsstand der Fasertechnologie charakterisierendes

**Fasertypen-«Sortiment»**

aufgeführt. Daß dabei Polyester, d.h. Poly-(Äthylenglykolterephthalat) behandelt wird, ist bezüglich Auswahl zufällig bzw. entspricht lediglich dem Zweck, die auf polymeridentischer Basis möglichen Modifikationen an einem in- struktiven Beispiel einer im technischen und textilen Sektor rein und gemischt mit Naturfasern verbreitet eingesetzten Synthesefaser aufzuzeigen.

Abb. 7 veranschaulicht die für einen Polymertyp durch Variation von Molekülgröße (Kettenlänge) und Streckungs- bzw. Orientierungs-/Thermofixierungs-Bedingungen gegebenen Möglichkeiten der Anpassung hinsichtlich Verarbeitung und Verwendung. Die aufgeführten Typen stammen aus dem Fabrikationsprogramm eines Synthesefaserherstellers (Typensortiment). Die integrale Charakterisierung des zug-mechanischen Verhaltens ist durch den Verlauf der entsprechenden Belastungs-/Dehnungs-Kurve bis zum Reiß der Fasertypen gegeben.

Diese rein physikalische Modifikationsreihe kann mit zusätzlich vorgegebenen chemischen Varianten für entsprechende Eigenschaftsänderungen kombiniert werden. Wie aus der Tabelle der Modifikationszielsetzungen ersichtlich, ist die Beeinflussung und Variation des färberischen Verhaltens bei praktisch allen Synthesefaserstoffen Gegenstand von Entwicklungsarbeiten. Die angestrebten und noch anzustrebenden Verbesserungen beziehen sich einerseits auf die durch kristallinen Feinbau und hohe Packungs-

dichte erschwerte Diffusion der Farbstoffe in das Substrat und andererseits auf die Erweiterung der färberischen Möglichkeiten durch Erzielung von gezielter Affinität zu anionischen oder kationischen Farbstoffen.

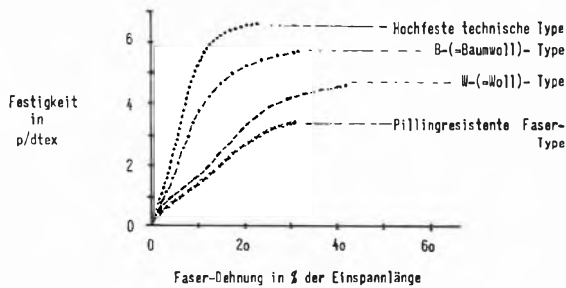
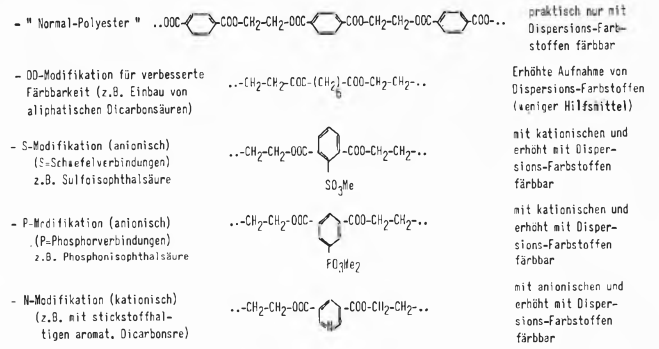


Abb. 7. Belastungs-/Dehnungs-Charakteristik von Polyesterfasertypen (physikalische Modifikation)

Die Veränderung des färberischen Verhaltens ist unter bestimmten Voraussetzungen über die zur kovalenten Farbstoff/Substrat-Bindung befähigten Endgruppen (z.B. Amino-Endgruppen bei Polyamid) oder bei deren Fehlen durch copolymeren Einbau von polaren bzw. farbstoffaffinen Molekülen in die Kette des Basis-Polymers möglich. In Ergänzung zu den vorgängig behandelten physikalisch bedingten Effekten ergeben sich für die färberischen Verbesserungen bei Polyester die folgenden als ausgewählte Beispiele aufgeführten Möglichkeiten der chemisch-coloristischen Modifikationen:

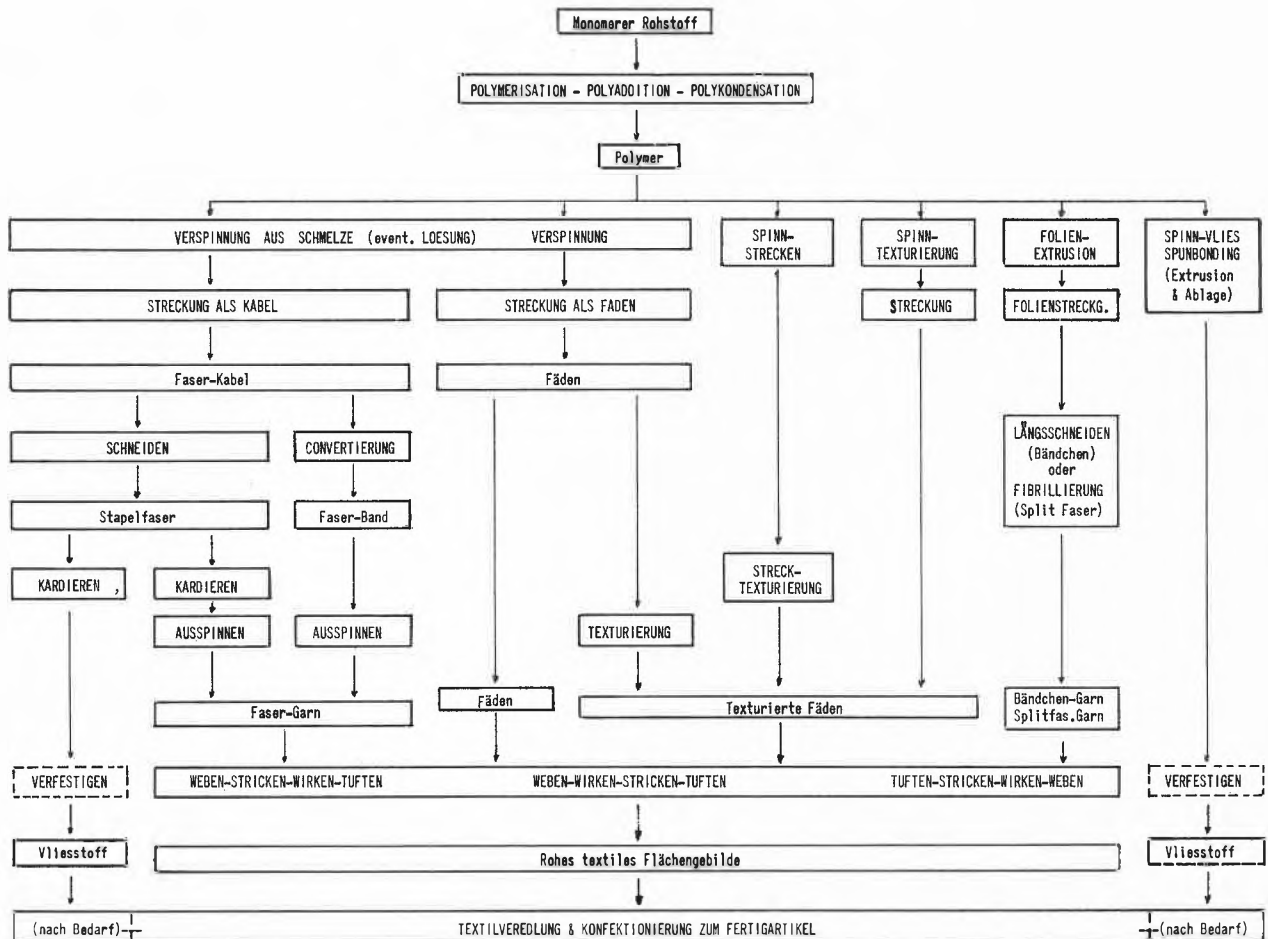


Rationellere Färbeweise und die Möglichkeit der Erzielung von Multi-Coloreffekten durch selektives Aufziehen verschiedenklassiger Farbstoffe aus einem Bad (Differential- oder Cross-Dyeing) sind bereits industriell realisierte Ergebnisse modifizierter Synthesefaserstoffe.

**Zusammenfassung und Ausblick**

In der vorliegenden Übersicht wurde versucht, die derzeitige Lage und die Entwicklungstendenzen der Synthesefaserstoffe darzustellen.

Durch systematische Verwertung der Erkenntnisse aus Polymerchemie, Faserphysik und technologischer Erfahrung wurden bereits Beiträge zur Verbesserung verarbeitungs-



und gebrauchstechnischer Belange mit modifizierten Synthesefaserstoffen erbracht. Die dadurch erreichte textile und wirtschaftliche Bedeutung der Synthesefaserstoffe als gebrauchstechnologisch ergänzender Mischungspartner der Naturfasern einerseits und als in weiten Verwendungsbereichen rein zur Anwendung gelangende Textilrohstoffe mit besonderer und wesentliche Bedürfnisse erfüllender Eigenschaftscharakteristik andererseits ist heute unbestritten.

Die Zielsetzung für Produktion, Verarbeitung und Handel ist die Gebrauchswertsteigerung der Textilartikel für den menschlichen Lebens- und Arbeitsbereich. Intensive Zusammenarbeit aller Stufen der Textilindustrie und klare Formulierung der Artikelkriterien ermöglichen über Synthese-Faser-Modifikationen und verbesserte bzw. neue Produktionstechniken einen zukünftig noch höher liegenden Optimierungsgrad, in den auch ökonomische und ökologische Belange einbezogen sind.



## Zur Problematik der Oligomere beim Färben von Polyestermaterialien

Von A.G. Liddiard \*

Aufgrund ihrer vorteilhaften mechanischen Eigenschaften haben diejenigen Fasern, die unter dem Namen Polyester bekannt sind, ein weites Einsatzgebiet in der Textilindustrie gefunden.

Sie werden sowohl als texturiertes und nichttexturiertes Filament eingesetzt als auch zu Stapelfasern, d. h. auf eine für textile Zwecke geeignete Länge, geschnitten. Diese Stapelfasern werden mit Naturfasern, wie Baumwolle und Wolle, regenerierten oder synthetischen Fasern, gemischt, um dem Endprodukt bestimmte Eigenschaften zu geben. Rein chemisch gesehen, kann man viele verschiedene Polyesterverbindungen herstellen, wovon jedoch nur einige für textile Zwecke Verwendung finden können. Von diesen ist Polyäthylenterephthalat von überragender Bedeutung (Abb. 1).

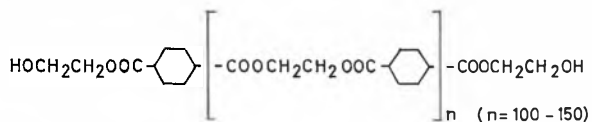


Abb. 1. Polyäthylenterephthalat

Die Herstellung erfolgt durch Veresterung von Äthylenglykol und Terephthalsäure bzw. einem Derivat von Terephthalsäure, z. B. Dimethylterephthalat.

Die im Handel befindliche Faser besteht aus langen, kettenförmigen Molekülen, hat einen Polymerisationsgrad von etwa 100 bis 150 und ein Molekulargewicht zwischen 15 000 und 25 000<sup>1</sup>.

Im Verlauf der vergangenen Jahre, als größere Mengen Polyesterfasern, insbesondere texturiertes Garn, nach dem Hochtemperaturverfahren gefärbt wurden, hat man auf der Ware eine gräuliche Ablagerung festgestellt. (Ein Hochtemperaturverfahren entspricht einer Behandlung in einem

In dieser Richtung gehen auch entsprechende verfahrenstechnische Entwicklungen zur Zusammenfassung von Teilprozessen bzw. Verkürzung des Weges vom Polymeren (z. T. Monomeren) bis zum Fertigprodukt textiler Art. Die in nebenstehender Übersicht aufgeführte Darstellung der bei verschiedenen Produktions- und Verarbeitungs-Technologien zwischen makromolekularer Substanz und textilen Flächengebilde liegenden Prozeßstufen vermittelt einerseits einen Einblick in die Struktur der Textilindustrie mit der für bestimmte Verwendungszwecke der Fertigartikel über konventionelle Verfahren wenig rationalen Arbeitsweise und gibt andererseits auf Grund bereits vorliegender Teillösungen der verfahrensmäßig aufgezeigten Optimierungsmöglichkeiten Anlaß zur berechtigten Erwartung und Hoffnung der auch im textilen Bereich anzustrebenden Beschränkung auf Wesentliches, d. h. den effektiven Bedürfnissen entsprechenden Artikeln.

wäßrigen Bad während 45 bis 75 Minuten bei 125 bis 130 °C.) Diese Ablagerungen werden als Oligomere bezeichnet.

### 1. Was sind Oligomere?

Das Wort «Oligomer» ist nicht neu. Es setzt sich aus dem griechischen *oligos* (ὀλιγος) «wenig» und *meros* (μέρος) «Teil» oder «Segment» zusammen. Von Zoologen wird es schon seit vielen Jahren verwendet. Die «Oligomera» sind wirbellose Tiere mit einer begrenzten Zahl Segmenten. Dennoch ist es im Vokabular der Textiltechnologie ein relativ neues Wort. Es wird von Polyesterherstellern und -färbem benützt, um die zyklischen Polyester mit niedrigem Polymerisationsgrad zu bezeichnen. Da aber zyklische Trimere den Großteil der Oligomere ausmachen, werden unter dieser Bezeichnung in der Praxis fast ausschließlich Trimere verstanden (Abb. 2).

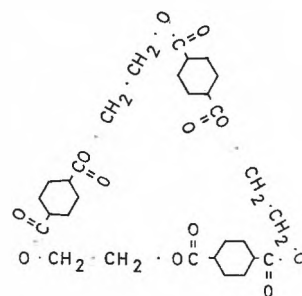


Abb. 2. Polyäthylenterephthalat zyklischer Trimer

\* A. G. Liddiard, CIBA-GEIGY AG, 4002 Basel

<sup>1</sup> Ludwig, *Polyestertascheremie und Technologie*, Akademie-Verlag, Berlin (DDR) 1964.

Während man anfänglich über zyklische und kettenförmige Oligomere geredet hat, spricht man heute nur noch von zyklischen Produkten, weil das lineare Produkt ein konventionelles Polyester mit niedrigem Polymerisationsgrad ist und als solches keine Schwierigkeiten bietet.

Andere Polyestertypen, z. B. diejenigen aus Terephthalsäure bzw. Dimethylterephthalat und 1,4-Cyclohexadimethanol, sowie weitere synthetische Fasern, wie z. B. Polyamidfasern, konfrontieren uns ebenfalls mit den Oligomeren. Jedoch verursachen diese Oligomere keine Schwierigkeiten in der Veredlung, weil sie wahrscheinlich schon in warmem Wasser eine relativ hohe Löslichkeit besitzen. Dieses Verhalten ist der Grund für die spärlichen Hinweise in der Literatur.

Das zyklische Trimer von Polyäthylenterephthalat, welches während einer Hitzebehandlung entsteht, verursacht Schwierigkeiten bei der Faserherstellung, beim Texturieren und – aus der Sicht des Färbers gesehen – während des Hochtemperaturfärbens. Beim Abkühlen der Färbeflotte entstehen aus den Oligomeren große Kristalle. Diese lagern sich an der Oberfläche der Faser ab, wo sie den erwähnten Grauschleier verursachen und, im Falle von Garnen, deren Umspulen beeinträchtigen. Abb. 3 zeigt einen gefärbten Polyestersatin mit Oligomerenablagerungen. Das Gewebe wurde mit polarisiertem Licht beleuchtet, wodurch die Oligomere als helle, kleine Flecken auf dunklem Fond sichtbar wurden. Selbstverständlich ergeben auch andere Verunreinigungen, z. B. Öle, ähnliche Effekte. Obwohl das durch die Oligomere verursachte Bild im polarisierten Licht nahezu charakteristisch ist, empfiehlt sich eine weitere Analyse zur endgültigen Bestimmung der Identität.



Abb. 3. Oligomere auf PES-Satin unter polarisiertem Licht, 75 × (Photo: Labor für Textilmikroskopie, CIBA-GEIGY AG)

Die Analyse erfolgt durch eine Verseifung der Oligomere mit alkoholischem Kaliumhydroxid und einer Ausfällung der Terephthalsäure als Bariumsalz durch Zusatz von Bariumchlorid. Das Bariumterephthalat kristallisiert zu langen, nadelähnlichen Gebilden. Die Oligomere lassen sich mit Scotch-Tape von der Ware entfernen. Unter dem Stereoscan-Mikroskop können sie auf diese Weise einfach fotografiert werden (Abb. 4 und 5).

## 2. Quelle der Oligomere

Es wurde behauptet<sup>2,3</sup>, daß sämtliche im Handel befindlichen Polyäthylenterephthalatfasern ungefähr 1,4 % zyklische Oligomere enthalten. Dies wurde von *Valk et al.* bestätigt<sup>4</sup>.

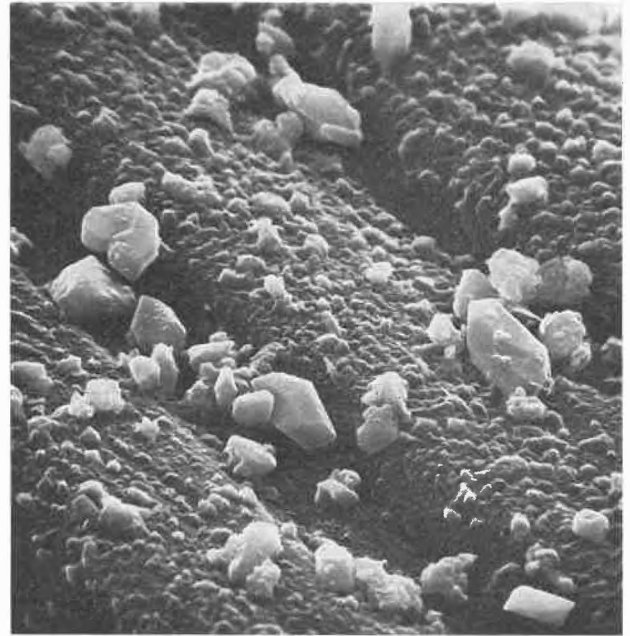


Abb. 4. Oligomerkristalle, 2000 × (Photo: Abteilung Physik, CIBA-GEIGY AG)

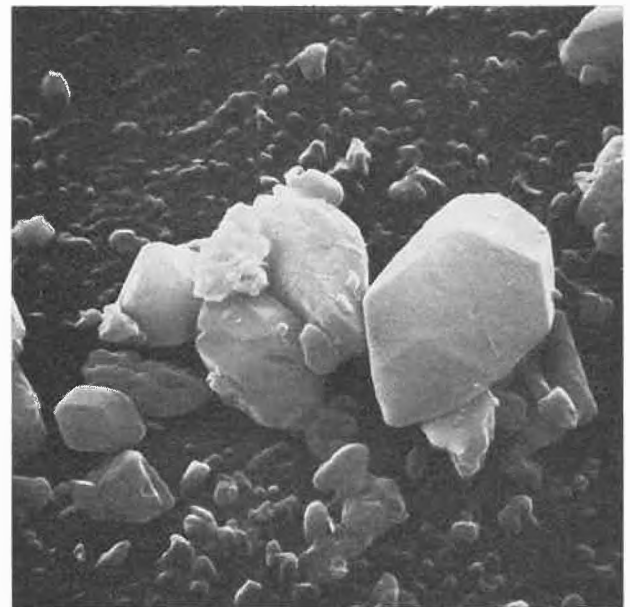


Abb. 5. Oligomerkristalle, 5000 × (Photo: Abteilung Physik, CIBA-GEIGY AG)

Es wurde weiter behauptet, daß Oligomere durch Hitzebehandlung, z. B. Färben bei hoher Temperatur, vom Faserinnern an die Oberfläche und von dort in das Färbebad wandern.

Es erhebt sich folgende Frage: Wie migrieren die Oligomere vom Faserinnern zum Faseräußern? Die Meinung wurde geäußert, daß dieser Migrationsprozeß ähnlich wie bei einem Farbstoff ablaufe. Das Migrieren eines Farbstoffes ist in erster Linie von seiner sterischen Konfiguration abhängig. Da das Trimer ein kompliziertes sterisches Gebilde darstellt und gleichzeitig ein Molekulargewicht von 576 besitzt, muß sein Migrationsvermögen deutlich unter demjenigen eines verhältnismäßig linearen Dispersionsfarbstoffes liegen (Abb. 6).

ANTHRACHINON-FARBSTOFFE	AZO-FARBSTOFFE
CI DISPERSE RED 60 MG = 331	CI DISPERSE BROWN 1 MG = 416
CI DISPERSE BLUE 27 MG = 420	CI DISPERSE BLUE 125 MG = 558 (Geschätzter Mittelwert)

Abb. 6. Molekulargewicht von typischen Dispersionsfarbstoffen

Da bei der Herstellung der komplizierteren Azo-Farbstoffe oft kein einheitliches Produkt entsteht, sondern eine Mischung diverser Produkte mit ähnlichen Eigenschaften, kann nur ein geschätzter Mittelwert des Molekulargewichtes angegeben werden.

Aufgrund dieses Verhaltens wurde vorgeschlagen, daß die Oligomere durch eine Abschälung der Faseroberfläche entstehen.

Vom färberischen Standpunkt aus ist die Quelle der Oligomere absolut ohne Bedeutung. Nach beiden Theorien ist der Oligomeranteil im Bad abhängig von der Behandlungstemperatur und der Behandlungszeit.

### 3. Einfluß der Oligomere

Obwohl dieser Artikel nur den Einfluß der Oligomere beim Färben erläutern soll, muß doch erwähnt werden, daß bei der Faserherstellung bereits Probleme durch Oligomereinfluß entstehen können. Während des Schmelz-Spinn-Verfahrens z. B. können die Oligomere einen Teil der Spindüsen ganz oder teilweise blockieren, was zu unregelmäßigen Fäden führt. Ferner können sich Oligomere an den Fadenführungsringen von Texturiermaschinen ablagern und zu erhöhten Spannungen des Garnes und damit zu unregelmäßigem Texturiereffekt führen<sup>5</sup>.

Beim Färben von Polyesterfasern auf Zirkulationsfärbemaschinen machen sich die Oligomere am stärksten bemerkbar. Auf diesen Maschinen wird die Flotte durch das Material, sei es nun Garn oder Stück, gepumpt und die Oligomere werden infolgedessen im Material abfiltriert. Weitere Oligomere lagern sich in der Pumpe und in den Rohren ab. Beim Färben auf Maschinen, bei welchen sich die Ware durch ein verhältnismäßig statisches Bad bewegt, lagern sich die Oligomere unregelmäßig auf der Ware und den Maschinenwänden ab. Diese Ablagerungen an den Maschinenwänden können bei nachfolgenden Färbungen Flecken verursachen. Beim Färben auf Zirkulationsfärbemaschinen wird als erste sichtbare Ursache einer Oligomerenbildung ein Grauschleier festgestellt. Handelt es sich dabei um Garnfärbungen, so kommen noch weitere Probleme dazu. Das gefärbte Garn muß umgespult werden! Bei dieser Operation erhöhen die abgelagerten Oligomere die Friktion zwischen den Garnen, was zu Schwierigkeiten beim Abziehen des Fadens führt. Es kommt zu vermehrten Bruchstellen und somit zu einer Verminderung der Garnqualität. Ferner ist man gezwungen, mit einer niedrigeren und damit unwirtschaftlichen Geschwindigkeit zu arbeiten.

### 4. Gegenmaßnahmen des Färbers

Über die Vermeidung oder Verminderung von Oligomereffekten wurde schon viel geschrieben<sup>6</sup>, und es werden viele Produkte als Färbebadzusatz empfohlen<sup>7</sup>. Da die

Menge der Oligomere von Zeit und Temperatur der Behandlung abhängig ist, müssen diese beiden physikalischen Größen im Verhältnis zur Farbtiefe so klein wie möglich gehalten werden. Dies allein genügt jedoch nicht. Als Badzusätze werden diverse Produkte empfohlen, so z. B. nicht-ionische Tenside. Es wird behauptet, daß diese Produkte eine Aggregation der Oligomere verhindern.

Die Oligomere aggregieren jedoch nicht, sondern sie kristallisieren. Außerdem können solche Produkte zu einer Verschlechterung der Badstabilität von Dispersionsfarbstoffen führen. Es wäre wünschenswert, ein Produkt zu entwickeln, welches die Kristallisationstendenz der Oligomere verhindern würde. Fein verteilte Kristalle sind weniger gefährlich als gröbere Zusammenballungen derselben. Eine weitere Möglichkeit besteht im Zusatz eines Produktes zum Färbebad, daß die Oligomere während der Abkühlphase in Lösung hält. Produkte vom Trichlorbenzoltypus haben sich bewährt und werden schon in der Praxis als Färbebeschleuniger (Carrier) eingesetzt. Da Chlorbenzole jedoch schlechte ökologische Eigenschaften haben, sollte man von ihrem Gebrauch eher absehen.

Ein Ablassen des Färbebades bei höheren Temperaturen, um einer möglichen Auskristallisation von Oligomeren vorzubeugen, ist ein oft diskutiertes Thema. Die Meinungen über diesen Punkt gehen jedoch stark auseinander. Da die Trimere bei 130 °C zumindest teilweise löslich sind und die Kristallisation erst während des Abkühlens stattfindet, kann vermutet werden, daß ein Ablassen bei hoher Temperatur zu einer Verminderung der Kristallisation führt.

Beim Heißablassen der Färbeflotte bildet sich aber auf der Flottenoberfläche ein leichtes Vakuum, was zum Kochen des Bades sowie zur schnelleren Abkühlung und damit einer partiellen Kristallisation führt. Andererseits hat es sich gezeigt, daß ein Abkühlen des Bades auf Temperaturen unter 100 °C keinen Vorteil bringt, sondern außer einer erhöhten Kristallisation zusätzlich Zeit in Anspruch nimmt.

Nach dem Färben wird die Ware möglichst kochend gespült und gereinigt, dann mit einem Gleitmittel aviviert, um eine Friktion zwischen den Garnen zu vermindern. Aus dem Gesagten geht hervor, daß es zur Verhinderung der Oligomerenbildung bzw. Ablagerung keine Patentlösung gibt. Werden jedoch alle Vorsichtsmaßnahmen getroffen, so erhält man ein akzeptables Resultat.

### 5. Schlußfolgerungen

Oligomere sind auch heute noch eine ständige Quelle der Angst für den Polyesterfärber. Ob die Faserhersteller in Zukunft ein geeignetes oligomerfreies Polyester herstellen können oder ob das Problem während der Veredlung gelöst werden kann, bleibt eine offene Frage.

Das Bedürfnis nach einer Lösung ist groß, aber es muß noch viel Arbeit geleistet werden.

<sup>2</sup> Goodman und Nesbitt, *J. Polymer Sci.* 1 (1960) 384.

<sup>3</sup> Goodman und Nesbitt, *J. Polymer Sci.* 48 (1960) 423.

<sup>4</sup> Valk, Loers und Kueppers, *Melliand Textilber.* 51 (1970) 504.

<sup>5</sup> Kusch und Boehm, *Textil-Praxis* 27 (1972) 8485.

<sup>6</sup> Dugar, *Amer. Dyestuff Rep.* 60 (1971) 938.

<sup>7</sup> Peterson, *Amer. Dyestuff Rep.* 61 (1972) 944.

## Wirtschaft

### Die multinationale Unternehmung, ein Sündenbock

*Die multinationalen Gesellschaften stehen im Kreuzfeuer der Kritik für das, was sie tun, wie auch für das, was sie nicht tun. Dies regte Dr. W. A. Jann, Präsident des Verwaltungsrates der Hoffmann-La Roche & Co. AG, zu interessanten Überlegungen an. So sagte er u. a. anlässlich der diesjährigen Generalversammlung: Wenn Werte und Maße nicht mehr stimmen, kann niemand seiner Sache sicher sein. In solchen Situationen sucht man gerne nach Sündenböcken. Für diese Rolle ist die multinationale Unternehmung besonders geeignet.*

Die Existenz dieser Unternehmungen ist etwa im gleichen Zeitpunkt ins Bewußtsein der Öffentlichkeit gelangt, in welchem auch die vor allem durch die Inflation ausgelösten internationalen Währungsschwierigkeiten offensichtlich wurden. Auch die besorgten Auseinandersetzungen um die Grenzen des wirtschaftlichen Wachstums und die Umweltbelastung haben wichtige Elemente zur Kritik an den multinationalen Unternehmungen beigetragen. Zudem stehen sie im Brennpunkt der Spannungen zwischen Industrieländern und Entwicklungsgebieten.

So verschieden die Gründe sind, die zur Kritik an den multinationalen Gesellschaften herangezogen werden, so unterschiedlich waren die Ausgangslage und die aus ihr folgende Entwicklung dieser Gesellschaften. Amerikanische Industriekomplexe, die erst nach dem Zweiten Weltkrieg außerhalb der Vereinigten Staaten sehr rasch expandiert haben, sind ihrer Struktur und ihrer Grundhaltung nach nicht vergleichbar mit europäischen Gesellschaften, die bereits vor dem Ersten Weltkrieg weltweit tätig waren. Desgleichen haben Gesellschaften der verarbeitenden Industrie völlig andere Probleme und Interessen als die Grundstoffindustrien, die in der Regel die nationalen Grenzen zur Erweiterung ihrer Rohstoffbasis überschritten haben. Es ist also eine unzulässige Simplifizierung, wenn man die multinationalen Gesellschaften unbesehen in einen Topf wirft.

Bei aller Verschiedenheit haben aber die Gesellschaften das gemeinsam, daß sie Kapital und technische oder wissenschaftliche Errungenschaften weltweit einsetzen. So haben viele Länder erst durch die Aktivität der multinationalen Gesellschaften überhaupt die Chance erhalten, ihre Ressourcen an Rohstoffen, Arbeitskraft und Energie nutzbar zu machen. Davon haben die Länder, welche ausländische Industrien aufgenommen haben, in hohem Maße profitiert. Die Anwerbung von industriellen Investitionen ist deshalb aller Kritik zum Trotz auch heute noch eines der wichtigsten Instrumente der Entwicklungspolitik.

Wer heute gegen die sogenannten multinationalen Unternehmen auf die Barrikaden steigt, sollte sich u. a. auch daran erinnern, daß die Gründung ausländischer Betriebsstätten in den meisten Fällen durchaus unfreiwillig war. Zollmauern, Devisenbewirtschaftung und andere administrative Hindernisse für den freien Warenaustausch standen am Anfang der Multinationalität. Dies gilt im wesentlichen für alle Industriezweige, auch für die pharmazeutische Industrie. Im Gegensatz zu anderen Branchen hat jedoch für die pharmazeutische Industrie das Lohngefälle zwischen den einzelnen Ländern niemals eine ausschlaggebende Rolle gespielt, weil die reinen Herstellungskosten des Produkts gegenüber anderen Kostenelementen in den Hintergrund treten.

*Dr. Yves Dunant, Präsident der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie, erinnerte seinerseits daran,*

*daß: in letzter Zeit die Behörden unseres Landes schweizerische multinationale Unternehmen auffordern, ihre Aktivität teilweise ins Ausland zu verlegen. Damit würden die Unternehmen – dies ist die Argumentation – den ausgetrockneten schweizerischen Arbeitsmarkt entlasten, ihre Wettbewerbsstellung vor den Auswirkungen des Franken-Floating und der hohen Inflationsrate im Inland schützen und einen Beitrag zur Milderung der konjunkturellen Überhitzung leisten. Daß solche Verlagerungen irreversibel sind, ist klar. Schickt sich nun aber eines unserer Unternehmen an, dieser behördlichen Aufforderung nachzukommen, so wird ihm handkehrum vorgeworfen, seine Handlungsweise sei nicht dazu angetan, das Image der multinationalen Unternehmen zu verbessern: es lege seinen Entscheidungen wieder einmal nur das Profitdenken zugrunde. Soll das nun heißen, daß man seinem Image schade, wenn man dem Wunsche der Behörden nachlebt? Oder müssen die Entscheidungen eines multinationalen Unternehmens notgedrungen «schlecht» sein, weil es auch Rentabilitätsüberlegungen anstellt?*

Infochemie

#### Aus dem Geschäftsbericht 1972 der LONZA AG

«Das Jahr 1972, in dem die LONZA auf ihr 75jähriges Bestehen zurückblicken konnte, brachte wieder ein gutes Ergebnis. An Schwierigkeiten hat es allerdings nicht gefehlt. So erfüllt uns insbesondere der zunehmende Kostendruck und die anhaltende Unsicherheit auf dem Währungssektor mit Sorge. Unsere Konkurrenzfähigkeit im In- und Ausland läßt sich nur erhalten, wenn in unserem Land die Inflation gebremst und damit der Kostenanstieg unter Kontrolle gebracht werden kann. Auch die behördlichen Konjunkturdämpfungsmaßnahmen rechtfertigen unsere fortgesetzten Bemühungen für eine geographische Diversifikation unserer industriellen Tätigkeit. Vom Anschluß der Schweiz an die erweiterte Europäische Wirtschaftsgemeinschaft erwarten wir für unser an Bedeutung ständig wachsendes Exportgeschäft positive Auswirkungen.

Der Umsatz von Stammhaus und Tochtergesellschaften erhöhte sich, ohne Berücksichtigung der konzerninternen Lieferungen, von 469 Millionen Franken im Vorjahr um 47 Millionen Franken auf 516 Millionen Franken oder um 10 %. Der Umsatz verteilt sich auf die Produktgruppen wie folgt:

Anorganische Produkte	rund 18 %
Düngemittel und Agrarchemikalien	rund 13 %
Chemikalien	rund 45 %
Kunststoffe einschließlich Lösungsmittel	rund 24 %»

Zur Entwicklung im Departement Kunststoffe führt der Bericht aus: «Als Folge des allgemeinen Bedarfszuwachses und dank vermehrter Anstrengungen im Exportgeschäft konnte eine Zunahme der Verkäufe erzielt werden. Die Mischpolymerisate verzeichneten eine überdurchschnittliche Umsatzausweitung. Auch beim Polyvinylchlorid und den daraus hergestellten Compounds konnten Mehrverkäufe realisiert werden. Der seit längerem bestehende Kostenanstieg führte trotz größerer Mengen zu einer Ertragsverminderung, so daß wir uns bei diesen Produkten zu Preis Anpassungen auf den 1. Januar 1973 genötigt sahen.

Der Absatz von Vipolit®-Dispersionen konnte, bei Verlagerung des Schwerpunkts auf verbesserte Spezialqualitäten, mengenmäßig gesteigert werden, wozu auch erhöhte Exporte beitrugen.

Beim Vinylacetatmonomer und bei den Lösungsmitteln hielt der Preiszerfall an; mengenmäßig war der Absatz bei beiden Produkten befriedigend.»

Über unsere Forschung und Entwicklung wird folgendes festgehalten: «Im Bereich der Kunststoffe wurde eine Versuchsproduktion von gepropftem Polyvinylchlorid zum Einsatz als schlagfestes Material für gedeckte Außenanwendungen erfolgreich abgeschlossen. Die Arbeiten zur Entwicklung copolymerer Dispersionen und Lösungsmittelpolymerisate als Bindemittel und als Oberflächenschutz wurden intensiviert.»

L.

## Mitteilungen aus Industrie und Handel

### Affinitätschromatographie

Pharmacia Fine Chemicals brachte vor etwa einem Jahr die bromcyanaktivierte Sepharose 4 B auf den Markt. Eine folgerichtige Entwicklung, da sich Sepharose seit vielen Jahren als besonders günstige Matrix für die Affinitätschromatographie erwiesen hat.

Bequeme Handhabung, Zeitersparnis und vielfältige Anwendungsmöglichkeiten kennzeichnen die CNBr-aktivierte Sepharose. Für einige dieser Anwendungen ist es jedoch wünschenswert, den Liganden in einem gewissen Abstand an die Matrix zu koppeln, um eine sterische Hinderung bei der Protein-Ligand-Bindung zu vermeiden.

Die Anwendung dieser «Spacer-Technik» wird durch folgende neue Sepharose-Derivate wesentlich vereinfacht:

- CH-Sepharose 4 B mit C-Spacer-Gruppen, die eine freie Carboxylgruppe zur Kopplung von primären Aminogruppen enthalten.
- AH-Sepharose 4 B mit C<sub>2</sub>-Spacer-Gruppen, die eine freie primäre Aminogruppe zur Kopplung von Carboxylgruppen enthalten.

Die Broschüre vermittelt Informationen über Kopplungsmethoden und praktische Durchführung der «Spacer-Technik».

Instrumenten-Gesellschaft AG, Postfach 460, 8040 Zürich

## Notizen

### Ein Milliardstelogramm DDT pro Kubikmeter Luft

Im Frühjahr 1971 wurde die Anwendung des Schädlingsbekämpfungsmittels DDT in der Bundesrepublik Deutschland bis auf einige Ausnahmen verboten. Der DDT-Gehalt der Atmosphäre ist jedoch seitdem nicht meßbar zurückgegangen. Er war allerdings schon immer äußerst gering. Heute wie damals enthält die Luft nur winzige, mit modernsten Meßmethoden gerade noch nachweisbare Spuren des Wirkstoffs – ein Milliardstelogramm pro Kubikmeter. Dagegen ist die DDT-Konzentration in den deutschen Talsperren leicht abgesunken. Die Kommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) zur Erforschung der Luftverunreinigungen schließt daraus, daß die DDT-Spuren in der Luft nicht, oder nur zum geringen Teil, aus der Bundesrepublik stammen können.

Dies ist nur ein Ergebnis der Tätigkeit der Meßstationen, die die DFG 1964 eingerichtet hat – zwei in industriellen Ballungsräumen, fünf weit außerhalb jeder Industriensiedlung. Gemessen werden außer Gasen, Staub, Pollen und Sporen auch Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel. Diese Stoffe, auf die die moderne Landwirtschaft nicht verzichten kann, gelangen nach den DFG-Untersuchungen keineswegs alle in die Atmosphäre. Nur das DDT und einige ihm verwandte chlorierte Kohlenwasserstoffe, die schon bei normaler Temperatur leicht verdampfen, können sich in der Atmosphäre an Staubteilchen

binden und werden unter Umständen vom Wind über weite Entfernungen getragen, ehe sie mit dem Regen wieder herunterkommen.

Das Ergebnis der Untersuchungen ist beruhigend. Neben dem DDT kommen im Bundesgebiet in der Luft nur Lindan und Dieldrin vor, aber auch sie nur in den schon erwähnten äußerst geringen Mengen von einem Milliardstelogramm auf einen Kubikmeter Luft. Andere im Pflanzenschutz angewandte Substanzen waren nicht nachweisbar.

Wichtig sind solche Untersuchungen für den Gesetzgeber, der verläßliche Unterlagen braucht, wenn er sinnvolle und wirksame Vorschriften zur Verbesserung der Umweltbedingungen erlassen soll. Bislang fehlte es in dieser Hinsicht an exakten Daten. Die DFG hat sie auf den Tisch des Hauses gelegt – und mancher in Bonn mit Umweltfragen Beschäftigte mag aufgetatmet haben.

C. N.

### Günstige Prognose für die Kunststoffindustrie der USA

Nach einem Bericht der Society of the Plastics Industry bestehen deutliche Anzeichen für ein Wiederaufleben der Umsätze bei der Kunststoffindustrie, nachdem die wenig befriedigenden Ergebnisse der Jahre 1970 und 1971 überwunden sind. Im abgelaufenen Jahr konnten die Kunstharzerzeuger der Vereinigten Staaten ihre Kapazitäten weitgehend ausnutzen und erzielten mit einem Gesamtergebnis von 23,7 Milliarden Pfund eine beachtliche Produktion.

Während für 1970 eine mengenmäßige Steigerung des Ausstoßes um nur 2% und für 1971 von 6% ermittelt worden war, hat sich die Produktion des Jahres 1972 im Vergleich zu der des Vorjahres um 19,7% erhöht. Allerdings ist man sich in Fachkreisen darüber klar, daß 1973 kaum ein so günstiges Ergebnis bringen wird, zumal keine wesentlichen Kapazitätssteigerungen vorliegen und auch die Versorgung mit Rohstoffen wie Äthylen und Benzol so ausreichend ist. Immerhin schätzen Kenner der Verhältnisse mit einer weiteren Produktionssteigerung um nahezu 3,9 Milliarden Pfund im Jahr. Für 1975 und 1976 ist aber mit dem Anlaufen weiterer neuer Anlagen und damit auch mit einer neuerlichen Kapazitätssteigerung zu rechnen.

Die geringe Produktionszunahme der Jahre 1970 und 1971 war vor allem durch wirtschaftliche Zurückhaltung bedingt, mit anderen Worten, die Verknappung an Kapital für den Ausbau neuer Rohstoffquellen. Die Auswirkung wird sich deutlicher zeigen, wenn die Ergebnisse für 1973 vorliegen. Dennoch kann man nicht damit rechnen, daß die amerikanischen Kunstharzerzeuger das staatliche Ergebnis von 1972 zu wiederholen vermögen, da die Anlagen bis nahe an die Kapazitätsgrenze ausgenutzt werden konnten.

Abgesehen von den technischen Grenzen, die auf das Gesamtergebnis von Einfluß sind, muß man auch die wirtschaftlichen berücksichtigen. Ungeachtet der großen Absatzmöglichkeiten für Kunstharze stehen die Erzeuger unter einem ständigen Kostendruck durch steigende Forderungen für Rohstoffe, während ihre Gewinnspanne infolge des allgemein scharfen Wettbewerbes und steigender Aufwendungen für Löhne keine Senkung mehr vertragen. Es wird daher nicht einfach sein, Produktion und Bedarf aufeinander abzustimmen. Daran ändert auch die Tatsache nichts, daß die Gesamtumsätze und der Verbrauch in den Vereinigten Staaten innerhalb von acht Jahren um das Doppelte zugenommen haben. Heute beläuft sich der Wert der Umsätze von Kunstharzen und daraus hergestellten Erzeugnissen in den USA auf 10 Milliarden Dollar im Jahr. Dieser Wirtschaftszweig beschäftigt nach Angabe des Bundesministeriums für Arbeit 150 000 Menschen. Der Verbrauch an Kunststoffen in den USA je Einwohner und Jahr wurde mit nahezu 37 kg ausgewiesen.

Bi.

## Chronik Informationen Literatur

### Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

#### 5. Internationales Farbensymposium

24. bis 28. September 1973  
in der Schweizer Mustermesse Basel

Das definitive Programm im Tagungsheft ist erschienen. In Ergänzung des hier publizierten Programms (*Chimia* 27 [1973] 299, Nr. 5 vom 15. Mai) werden auch die Mitarbeiter der Referenten und die Präsidenten der einzelnen Sitzung aufgeführt.

Dazu folgende Änderungen: Am Dienstag spricht (an Stelle von W. Herbst) H. C. A. van Beek, TH Delft, über «Photoreductions of Azo Dyes, Mechanism and Consequences for their Stability to Light». – Am Mittwoch ist das Referat von F. Jones ersetzt durch: U. Zirngibl, SANDOZ AG, Basel: «Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften von Azofarbstoffen auf der Basis von substituierten Glutaconimiden.»

Anmeldungen zur Teilnahme am Symposium sind noch möglich beim Sekretariat des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Falkenstrasse 12, CH-8008 Zürich, Tel. 01 32 90 69.

#### Neue Mitglieder

Bernhard S. Bühler, dipl. Ing. Chem. ETH, Sonneggstrasse 25, 8006 Zürich

Bruno Lohri, dipl. Chem. ETH, Sonneggstrasse 25, 8006 Zürich

Rudolf Riesen, dipl. Ing. Chem. ETH, Schaffhauserstrasse 6, 8006 Zürich

Felix Schwager, dipl. Ing. Chem. ETH, Hauptstrasse 4, 8355 Aadorf

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

## Chronik

#### Ehrungen

Der Waadtländer Apothekerverein und die Ecole de Pharmacie der Universität Lausanne haben im Juni gemeinsam ihr hundertjähriges Bestehen gefeiert. Bei dieser Gelegenheit wurden *Attilio Nisoli*, Winterthur, *Hans Siegfried*, Zofingen, Professor *Emil Schlittler*, Heidelberg, Professor *James Fairbairn*, London, und Professor *Emile Cherbuliez*, Genf, mit dem Titel eines Ehrendoktors der Universität Lausanne ausgezeichnet.

Prof. Dr. *Hans C. Somogyi*, Titularprofessor für Hygiene und Ernährungsforschung an der Universität Zürich, ist zum Ehrenmitglied der Ungarischen Gesellschaft für Ernährungswissenschaft ernannt worden.

#### Ernennungen

**Universität Basel.** Der Regierungsrat des Kantons Basel-Stadt hat Dr. *Johan Mondo Jansonius*, Lektor an der Universität Groningen (Niederlande), zum Forschungsgruppenleiter für Strukturbestimmung von Biopolymeren am Biozentrum gewählt und ihm gleichzeitig Titel und Rechte eines Ordinarius *ad personam* verliehen.

**Universität Bern.** Im Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie wird eine kollektive Institutsführung errichtet, der alle am Institut tätigen Ordinarii sowie die vollamtlichen Extraordinarii angehören. Aus ihrem Kreis wurde Prof. Dr. *Ernst Schumacher* für eine Amtsdauer von vier Jahren zum amtierenden Direktor des Instituts gewählt. – Dr. *Norbert Grögler*, Mitarbeiter an der Abteilung für Massenspektrometrie und Raumforschung des Physikalischen Instituts, ist auf den 1. Oktober 1973 zum Honorarprofessor für Meteoriten- und Mondforschung ernannt worden. – Dr. *Erwin Schanda* wurde zum Privatdozenten für angewandte Physik ernannt.

**Universität Neuenburg.** Dr. *Alain Robert* wurde als ordentlicher Professor für Mathematik gewählt.

**Universität Zürich.** Prof. Dr. *Peter Gabriel*, Bonn, wurde als Ordinarius für Mathematik gewählt.

**EPF Lausanne.** Der Bundesrat wählte Dr. sc. pol. *Joseph Csillaghy*, zur Zeit Projektleiter am Institut Battelle in Genf, als ordentlichen Professor für Umweltökonomie.

**ETH Zürich.** Der Bundesrat hat Dr. med. *Ernesto Carafoli*, zur Zeit Extraordinarius am Institut für allgemeine Pathologie der Universität Modena, und PD Dr. rer. nat. *Kurt Jungermann*, Dozent am Biochemischen Institut der Universität Freiburg im Breisgau, als außerordentliche Professoren für Biochemie gewählt. – Die folgenden Assistenzprofessoren wurden befördert: Dr. sc. nat. *Alfred Bauder* zum außerordentlichen Professor für physikalische Chemie; Dr. sc. techn. *Alfred Büchel* zum außerordentlichen Professor für Technische Betriebswissenschaften; Dr. sc. nat. *Jürg Lang* zum außerordentlichen Professor für Experimentalphysik; Dr. sc. math. *Carl August Zehnder* zum außerordentlichen Professor für Computer-Wissenschaften. – Dr. sc. techn. *Mohamed A. Mansour* wurde zum ordentlichen Professor für Automatik befördert.

**Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung.** Der Bundesrat hat Dr. *Peter Tempus*, bisher Sektionschef beim Eidgenössischen Institut für Reaktorforschung Würenlingen, als stellvertretenden Direktor dieses Instituts gewählt.

**Technikum beider Basel.** Dr. sc. techn. *Hans-Peter Löw*, Leiter des Sektors Verfahrenstechnik (Ingenieurwesen) der Firma Sandoz AG, Basel, ist auf den 1. September 1973 zum hauptamtlichen Dozenten für Verfahrenstechnik an der Abteilung für Maschinenbau gewählt worden. – Erstmals ist eine Frau als Dozentin in den Lehrkörper gewählt worden. Am 1. Oktober 1973 wird Frau Dr. *Lucia Lehner* ihre Tätigkeit als hauptamtliche Dozentin für Mathematik aufnehmen, vorwiegend in den Abteilungen Chemie und Hochbau.



6. Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie  
4. Treffen für Chemie (Vortragsreihen)  
10. bis 14. September 1974 in Basel

**Gestorben**

*Prof. Dr. Edgar Crasemann.* Im Alter von 77 Jahren ist Prof. Dr. Dr. h. c. Edgar Crasemann am 18. Juli 1973 nach langer Krankheit gestorben. Der Verstorbene wirkte von 1936 bis 1943 als außerordentlicher Professor für spezielle Agrikulturchemie, insbesondere Fütterungslehre, und von 1943 bis 1966 als ordentlicher Professor an der ETH Zürich. Die Entwicklung der Tierernährungslehre in der Schweiz wurde von ihm maßgebend geprägt. Eine Würdigung seiner Tätigkeit als Lehrer und Forscher, die international große Anerkennung gefunden hat, erschien anlässlich seines 70. Geburtstages in *Chimia* 20 (1966) 36.

*Dr. Dietrich Stauffacher.* Am 9. Juli 1973 ist im Alter von 46 Jahren Dr. sc. nat. Dietrich Stauffacher, Vizedirektor und Leiter der Forschungsabteilung Chemie der Schweizerischen Aluminium AG, gestorben.

**Berichte Informationen****Die Entstehung der Technischen Hochschulen**

Ein Vortrag an der ETH Zürich

Kürzlich referierte Dr. phil. *Heinz Balmer*, Lektor an der Universität Bonn, an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich über die «*Begründung der Technischen Hochschulen im 19. Jahrhundert*». Dieses Thema hat hohen Aktualitätswert in einer Zeit, in der die Grundlagen der Hochschulen neu überdacht werden. Balmers Vortrag gehört zur Vortragsreihe «*Technik und Gesellschaft*», die die Abteilung für Geistes- und Sozialwissenschaften dieses Sommersemester durchführt.

Der Referent skizzierte eine Reihe allgemeiner Zeitererscheinungen, die zur Bildung von technischen Hochschulen beitrugen: die Mechanik war die moderne Lieblingswissenschaft im aufgeklärten Frankreich. In der englischen Industriellen Revolution wurde das Eisen zum neuen Baustoff. Es folgten die Erfindungen der Dampfmaschine, der Spinnmaschine, der mechanischen Webstühle usw., so daß beispielsweise die Baumwollindustrie in der Ostschweiz interessiert war am Dampfmaschinenbau, was zur Gründung der Maschinenindustrie führte.

Die staatliche Förderung der Industrie gipfelte zu dieser Zeit im Begriff «Bildung». Im 18. Jahrhundert waren besonders in Deutschland Realschulen entstanden, in denen gelegentlich auch Technologie als Fach figurierte. Es schlossen sich Gründungen von Bauakademien, Gewerbeakademien an, die sich im Laufe des 19. Jahrhunderts zu polytechnischen Schulen und zuletzt zu Hochschulen entwickelten. Das Vorbild war die Ecole Polytechnique von Paris.

Der Weg war überall der (sei es in Berlin, Karlsruhe oder Aachen), daß die technische Ausbildung sich differenzierte zur Wissenschaft hin. Lernte man in den Bauakademien noch praktische Handgriffe, so ging es den Technischen Hochschulen um Naturwissenschaften und somit um die Gleichstellung mit den traditionellen Universitäten. Humanistische Bildung und technische Bildung auf naturwissenschaftlicher Grundlage sollten im gleichen gesellschaftlichen Rang stehen. In der Schweiz kam es vor allem durch Initiative von Alfred Escher zur Gründung der ETH, die aus politischen Gründen nicht einer Eidgenössischen Universität angegliedert, sondern als selbständiges Polytechnikum in Zürich 1855 eröffnet wurde. PLK

**Promotionsfeier an der ETH Zürich**

77 neue ETH-Doktoren

Am 6. Juli feierte die ETH Zürich die Promotion von 77 neuen Doktoren, von denen über 50 selber anwesend

oder durch Verwandte vertreten waren. Es war die letzte Promotionsfeier unter der Leitung von Rektor Prof. Dr. *Pierre Marmier*, der in seiner Begrüßungsansprache als eine wesentliche Erfahrung aus der vierjährigen Amtszeit die enorme Komplexität der Hochschule hervorhob. In den schwierigen Zeiten der Finanzknappheit und strengen Personalplafonierung gelte es, der Gefahr irreversibler Schäden zu begegnen, doch hat die ETH zum Glück frühzeitig mit dem Ausbau des Unterrichts- und Forschungspotentials begonnen.

Durch schlecht verdaute Information ist eine gewaltige Verwirrung der im Gefolge antiwissenschaftlichen und anti-technischen Stimmungswelle entstanden. Doch ist es die Aufgabe der Hochschule, mit Wissenschaftlichkeit, Sachlichkeit und Menschlichkeit Beiträge zur konkreten Lösung von Umweltschutz-, Wachstums- und Energieproblemen zu liefern.

Mit dem «Aufstand der Söhne» beschäftigte sich als Gastredner Prof. Dr. *Emil Küng*, Hochschule St. Gallen. Die Söhne von heute finden an der leistungsorientierten Wohlstandsgesellschaft mit ihrer Vernachlässigung menschlicher Werte, ihrer Veräußerlichung und mit ihrem Raubbau an Umwelt und Gesundheit keinen Reiz mehr. Aber es stellt sich die Frage: «Wie kommen – ohne Leistungsgesellschaft – z. B. die Entwicklungsländer aus ihrer Armut heraus?» Die Väter der Söhne von morgen müßten gegenüber den Zukunftsproblemen ihr Gewissen und menschliches Verantwortungsbewußtsein sprechen lassen, wenn sie nicht ihren eigenen Generationskonflikt noch ausgeprägter erleben wollten.

Medaillen und Ehrenurkunden für ihre vorzügliche Doktorarbeiten erhielten *Werner Burkart* (Abteilung für Naturwissenschaften), *Alexander Schüeli* (Abteilung für Elektronik), *Urs von Stockar* (Abteilung für Chemie) und *Casper Wenk* (Abteilung für Landwirtschaft), sowie *André Käser* (Abteilung für Elektrotechnik) für seine vorzügliche Diplomarbeit. Das Akademische Orchester Zürich spielte unter Leitung von Dr. *Raymond Meyland* Werke von Strawinsky und ein Chorwerk aus dem 15. Jahrhundert. PLK

**Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt St. Gallen**

Am 19. Juni 1973 fand die 38. Tagung der Fachkommission der EMPA St. Gallen in Dübendorf unter dem Vorsitz von A. R. Niederer, Lichtensteig, statt.

Aus dem Jahresbericht 1972 geht hervor, daß die EMPA wiederum mit den unterschiedlichsten Prüfaufträgen beauftragt wurde, zu deren termingerechten Erledigung es moderner wissenschaftlicher Apparaturen, der Entwicklung eigener Prüfeinrichtungen und eines gut geschulten Personals bedarf. Das Arbeitsgebiet wird zudem ständig erweitert, da nicht nur neue Probleme auftreten, sondern der EMPA auch von Gesetzes wegen neue Prüfaufgaben überbunden werden.

Prof. Dr. P. Fink, Direktor der EMPA St. Gallen, berichtete über die derzeitige Reorganisationsphase an der EMPA St. Gallen. Da eine Reorganisation nicht losgelöst von den tangierten Organisationen wirksam erfolgen kann, hatte die Direktion der EMPA St. Gallen zusammen mit dem vor einem Jahr gebildeten Ausschuss ein Konzept ausgearbeitet, um auch die Fachkommission zusammen mit den technischen Kommissionen so mit der EMPA zu verbinden, daß dadurch eine zielgerichtete Aufgabenstellung mit den dazu notwendigen Informationsmedien definiert ist. Man verspricht sich eine wesentlich erhöhte Effizienz der Arbeit in den zahlreichen Arbeits- und Projektgruppen. Die stets wachsende internationale Verflechtung auf unserem Arbeitsgebiet drängte diese Maßnahmen geradezu auf. Die

anschließende Diskussion zeigte deutlich, daß die geplanten Anpassungen einem echten Bedürfnis entsprechen.

Prof. Dr. T. H. Erismann, Direktionspräsident der EMPA, Dübendorf, stellte als Hausherr die EMPA Dübendorf vor, deren Anlagen am Nachmittag besichtigt wurden.

Minister Dr. J. Burckhardt, Präsident des Schweizerischen Schulrates, zu dessen Bereich auch die EMPA gehört, dankte zum Schluß der Tagung für die aktive Teilnahme. Seine Ausführungen tangierten u. a. das neue ETH-Gesetz und die zur Zeit restriktiven Maßnahmen des Bundes.

A. Wyß

### Die Höhere Technische Lehranstalt in Muttenz

Am 29. Juni 1973 wurde in Muttenz das Technikum beider Basel offiziell eingeweiht. Als Präsident des Technikumsrates begrüßte Dr. E. Schwob die Gäste und dankte Bundesrat E. Brugger für die vor kurzem ausgesprochene Anerkennung als «Höhere Technische Lehranstalt» (HTL). Im Mittelpunkt des Anlasses standen die Ansprachen von Bundesrat E. Brugger, des Baselbieter Regierungsrates P. Manz, des Basler Regierungsrates A. Schneider und von Dr. E. Bernasconi, dem Präsidenten der Stiftung zur Förderung des Technikums beider Basel und Vizepräsidenten des CIBA-GEIGY-Verwaltungsrates.

1960 beschlossen die Regierungsräte von Basel-Stadt und Basel-Landschaft, eine paritätische Technikumskommission zu schaffen. Aufgrund ihres Berichtes trafen 1962 die beiden Halbkantone ein Abkommen über die Errichtung und den Betrieb eines «Technikums beider Basel». Bereits 1963 nahm die Vermessungsabteilung ihre Tätigkeit auf. Seither sind fünf weitere Abteilungen gefolgt: 1970 Elektrotechnik, Maschinenbau und Tiefbau, 1971 Chemie und 1972 Hochbau. Am 17. Juni 1968 erfolgte der erste Spatenstich für die nun eingeweihte Schulanlage mit Hörsälen, Schulräumen, Laboratorien, Werkstätten, Nebenräumen, Aula, Mensa und Büros für die Verwaltung.

### SIA-Fachgruppe für Verfahrenstechnik

Es erfolgte ein Zusammenschluß aller an der Verfahrenstechnik interessierten Ingenieure in der Schweiz. Schon ab 1962 veranstaltete die Sektion Basel des SIA (Schweizer Ingenieur- und Architektenverein) Weiterbildungskurse während des Wintersemesters, an deren Durchführung Professor Graßmann maßgebend mitwirkte. Der Versuch zur Gründung einer eigenen Fachgruppe «Verfahrenstechnik» innerhalb des SIA, ab 1965 von Ingenieuren der Basler Großchemie eingeleitet, stieß auf unerwartete Schwierigkeiten: Das Fachgruppenreglement des SIA kannte keine Kollektivmitglieder, und auch eine große Gruppe von Ingenieuren, z. B. solche mit HTL-Abschluß oder einem anderen Studiengang, konnten nicht ohne Satzungsänderung aufgenommen werden. Das gleiche galt für andere Studienrichtungen, wie z. B. Medizin, Physiologie, Computertechnik, Pädagogik und ähnliches. Es gab nur zwei Möglichkeiten, das gewünschte Ziel einer geschlossenen Vertretung der Verfahrenstechniker zu erreichen: Der SIA mußte seine Satzung entsprechend ändern (wofür ihm Vorschläge gemacht wurden), oder man mußte eine vom SIA unabhängige verfahrenstechnische Gesellschaft gründen. Die Verhandlungen zogen sich bis 1969 hin, und es ist dem Geschick des in diesem Jahr gewählten Präsidenten der Fachgruppe, Dr. W. Hauschild, Vizedirektor der Luwa AG, Zürich, zu verdanken, daß es nicht zu einer Spaltung kam, sondern der SIA 1971 durch Änderung seines Fachgruppenreglements sowohl die Aufnahme von Kollektivmitgliedern (Firmen, Verbände, Institute, Lehranstalten) als auch aller oben genannten Einzelmitglieder möglich machte. Ende 1972 gehörten der Fachgruppe be-

reits 18 Kollektivmitglieder an, darunter die gesamte chemische Großindustrie und ein großer Teil des Apparatebaues.

Die SIA-Fachgruppe für Verfahrenstechnik ist wie folgt gegliedert:

Arbeitsgruppe 1: Thermische Verfahrenstechnik, Gruppenleiter: Prof. Dr. P. Graßmann

Arbeitsgruppe 2: Mechanische Verfahrenstechnik, Gruppenleiter: Dipl.-Ing. H. Kubli

Arbeitsgruppe 3: Chemische Reaktionstechnik, Gruppenleiter: Prof. Dr. W. Richarz

Arbeitsgruppe 4: Automatik, Gruppenleiter: Dipl.-Ing. A. Mögli

Im Jahre 1972 fanden bereits zwei große Veranstaltungen statt: Die Fachgruppe 2 führte am 22. September 1972 in der ETH Zürich eine Veranstaltung mit den Themen «Feststoff-Flüssigkeits-Trennung» und «Förderung und Dosierung von Feststoffen» durch, die Fachgruppe 1 am 14. Dezember 1972 bei der Firma Hoffmann-La Roche in Basel zum Thema «Zweiphasenströmung von Gas und Flüssigkeit in Rohren».

Eine dritte Veranstaltung, ebenfalls von der Fachgruppe 1 am 27. Februar 1973 bei Hoffmann-La Roche, befaßte sich mit Stoffaustausch und Rückvermischung bei Flüssig-Flüssig-Gegenstromverfahren sowie verschiedenen anderen thermischen Trennverfahren.

### Versorgungsschwierigkeiten bei der Lack- und Farbenindustrie

Die Bemühungen um Herabsetzung des Bleigehaltes im Autobenzin haben zu einer weltweiten Verknappung an aromatischen Kohlenwasserstoffen und zu enormen Preiserhöhungen für die zahlreichen auf Aromaten basierenden Ausgangsstoffe der Lack- und Farbenindustrie geführt. Diese Schwierigkeiten betreffen vor allem die Lösungsmittel, verschiedene wichtige Bindemittel und die organischen Pigmente. Die ebenfalls aus Gründen des Umweltschutzes erfolgte Schließung von Produktionsstätten für Titandioxid hatte ähnliche Folgen; die Lieferung dieses wichtigsten Weißpigmentes ist heute praktisch kontingentiert, die Preise sind rapid gestiegen.

Die Besorgnis der Branche über die Entwicklung der Versorgungslage kam an der ordentlichen Generalversammlung des Verbandes schweizerischer Lack- und Farbenfabrikanten, die kürzlich unter dem Präsidium von Dr. L. Mäder in Bern stattfand, in einläßlichen Diskussionen deutlich zum Ausdruck. Es wurden Mittel und Wege zur Bewältigung dieser Situation erörtert, ohne daß man bereits zu definitiven Lösungen gelangte.

Die revidierte Verordnung vom 16. August 1972 des Bundesgesetzes über Maße und Gewichte bildete ebenfalls Gegenstand der Verhandlungen. Diese Verordnung räumt erstmals wieder seit 1935 die Möglichkeit des Brutto-für-Netto-Verkaufes im Verkehr mit Industrie, Handwerk und Handel ein. Das Nettoprinzip gilt nur noch im Verkehr mit Letztverbrauchern. Die Generalversammlung des VSLF gelangte jedoch zur Auffassung, auch der gewerbliche Verarbeiter von Lacken und Anstrichstoffen könne einzig am Nettoverkauf interessiert sein. Nur bei Nettogewichtsinhaltsangabe weiß er, wieviel ihm effektiv geliefert wird. Nur bei Preisangaben für das Kilo netto ist ihm ersichtlich, was er für den Inhalt wirklich bezahlt. Die Mitglieder des Verbandes haben sich deshalb einstimmig verpflichtet, das Nettoprinzip integral, d. h. auch gegenüber Industrie, Handwerk und Handel, anzuwenden. Die Geschäftsleitung des Verbandes ist beauftragt worden, eine Orientierung vorzubereiten, die die Kunden vor Irreführung bewahren soll.

Können doch Preisangaben brutto-für-netto optisch bis über 10 % billiger erscheinen als Nettopreise, ohne es aber tatsächlich zu sein.

Schließlich würdigte der Verband die Verdienste seines Geschäftsführers, Dr. E. Straub, der an dieser Generalversammlung sein 25jähriges Dienstjubiläum feiern konnte.

VSLF

### **Tätigkeit und Entwicklung von Battelle-Genf in den Jahren 1971–1972**

Battelle-Genf hat 1972 sein 20jähriges Bestehen gefeiert. Von den vier Hauptzentren der Organisation haben die Genfer Laboratorien, gleich der Stadt, die sie beherbergt, den internationalen Charakter, und zwar sowohl was das Personal als auch die Auftraggeber anbelangt.

Ende 1972 betrug die Anzahl der Beschäftigten des Zentrums 659, aufgeteilt auf 29 Nationalitäten; 290 davon waren Forscher, und weitere 261 waren aktiv an den Forschungsarbeiten beteiligt. Ein neues Gebäude, welches 300 Personen aufnehmen kann, wurde Ende 1972 fertiggestellt.

Der Umfang der Forschungsbudgets, die im Jahre 1972 Battelle-Genf von seinen Auftraggebern zur Verfügung gestellt worden sind, teilt sich wie folgt auf: 29 % entfallen auf Frankreich, 20,8 % auf die Schweiz, 11,5 % auf Großbritannien und 10,3 % auf Italien; Spanien, die Benelux-Staaten sowie verschiedene Länder des Mittelmeerraumes und aus Übersee stellen etwa weitere 30 % dar.

Im Laufe der letzten zwei Jahre hat das Zentrum seine Bemühungen um die Ausarbeitung und Durchführung interdisziplinärer Studien unter Einbeziehung des sozio-ökonomischen Gesichtspunktes fortgeführt und weiterentwickelt.

Mehrere der laufenden Forschungsprojekte haben zu praktischen Anwendungen für die Auftraggeber des Zentrums geführt. Es seien u. a. genannt: Entwicklung eines neuen Batterietyps sowie eines Verfahrens zur kontinuierlichen Herstellung eines Verbundmetalls und Verwirklichung einer Vorrichtung unter der Bezeichnung «Seaclean», mit dessen Hilfe dünne Ölschichten konzentriert und von der Meeresoberfläche abgezogen werden können. Auf dem techno-ökonomischen Sektor haben Gruppenprojekte auf den Gebieten des Hotelwesens und der Fertigerichte ebenfalls interessante Ergebnisse gebracht.

In den Jahren 1971 und 1972 wurden 89 neue Patente erteilt, und die Forschungsarbeiten führten zu 148 Erfindungen, für welche Patentanträge gestellt worden sind. Es sind hierbei die Gebiete Nahrungsmittel, Chemie, Transportwesen, Physik, Elektronik, Metallurgie und Optik betroffen, um nur einige zu nennen.

Es steht eine Liste der Veröffentlichung 1972 zur Verfügung.

Battelle-Institut, Genf  
Mai 1973

### **Pasteur-Institut:**

#### **Forschung oder kommerzieller Erfolg**

Zum 150. Geburtsjahr seines Gründers steht das Pasteur-Institut vor finanziellen Schwierigkeiten, wie es sie bisher in seiner glorreichen Geschichte noch nicht gekannt hatte.

Das Wort von dem Pasteur-Nachfolger in der Leitung des Instituts, Emile Duclaux (1894–1904), der stolz sagen konnte, daß Pasteur die Welt erobert und sein Ruhm keine einzige Träne gekostet habe, gilt zwar auch noch heute, aber der Ruhm ohne Tränen ist 1973 ein Ruhm ohne Gold.

Das vom Staat unabhängige Institut Pasteur beschäftigt zur Zeit über zweitausend Angestellte in dreißig Abteilungen.

Heute verschicken die kommerziellen Abteilungen des Instituts Impfstoffe aller Art in alle Welt. Das Geschäft

floriert, und die Forschungsabteilungen haben dem Institut 1972 mit der Entwicklung eines neuen revolutionären Antigrippeserums, das schon im September dieses Jahres in den Handel kommen soll, neue Lorbeeren eingebracht.

Trotz dieser Erfolge braucht das Institut Geld. 10 Millionen Francs sind sofort erforderlich und 10 weitere Millionen für die nächsten Jahre. Denn Ruhm und Ruf verschlucken den Gelderwerb der kommerziellen Abteilungen. Die aufwendige Grundlagenforschung und die damit verbundenen teuren Anschaffungen von Ausstattungsgütern sind ein Tribut, den die «Pasteurianer» – wie sie sich stolz nennen – auch in der Zukunft zahlen wollen.

Das ist jedenfalls die Meinung des gegenwärtigen Institut-Leiters und Nobelpreisträgers Jacques Monod. In einem Interview mit der Pariser Tageszeitung *Le Figaro* brachte er sie eindeutig zum Ausdruck: «Wir werden niemals zulassen, daß die Forschungsarbeit des Institut Pasteur, die nun einmal ohne lukrative Zielsetzung ist, dem kommerziellen Erfolg geopfert wird.»

Jacques Monod hofft, die dem Institut eigentümliche Einheit von Forschung und Handel bei gleichzeitiger Beibehaltung der finanziellen Unabhängigkeit auch künftig erhalten zu können.

In einer brillant geschriebenen Glosse über Pasteurianer und ihr Institut, das er im Hinblick auf den hohen Ruf seiner Gründerpersönlichkeit mit einem religiösen Orden vergleicht, hat der Mitarbeiter des Pasteur-Instituts und Nobelpreisträger André Lwoff ein vorläufiges Fazit gezogen: «Das Institut Pasteur hat seine Seele bewahrt. Es ist ein Orden, ein wissenschaftlicher Orden, und damit auch ein Bettelorden geblieben.»

Informationsblätter der französischen Botschaft, Bern

### **Europäische Studie über Stahlerzeugung mittels Kernenergie**

Die British Steel Corporation hat unter dem Eindruck der großen potentiellen Möglichkeiten, die die Verwendung von Kernenergie in der Stahlindustrie verspricht, die Initiative zu einem gemeinsamen Programm einiger der größten europäischen Kernenergieunternehmen und Stahlhersteller ergriffen.

Die Gruppe besteht aus Brown Boveri (Schweiz), ICI und Atomic Energy Authority (beide Großbritannien), dem Kernforschungszentrum Jülich und der August-Thyssen-Hütte (beide Bundesrepublik Deutschland), Heogovens (Niederlande) und ENI (Italien).

Das Hauptziel des gemeinsamen europäischen Projekts soll die Erforschung der besten Methoden sein, Stahlwerke und Reaktoren sinnvoll zu kombinieren. Außerdem sollen ein Programm für gemeinschaftliche Forschung und Entwicklung aufgestellt und die Kosten für die Errichtung eines kernenergiegetriebenen Stahlwerks errechnet werden.

In Großbritannien werden zur Zeit Entwürfe für einen heliumgekühlten Hochtemperatur-Reaktor geprüft, der für künftige Kernenergiewerke gedacht ist; dieser Reaktortyp ist zur Zeit der einzig geeignete für ein Stahlwerk, da er viel höhere Temperaturen erzeugt als alle anderen gegenwärtig zur Verfügung stehenden Reaktoren.

Die Reaktorwärme könnte direkt für Stahlwerke genutzt werden und dazu beitragen, den Hochofen zu ersetzen, der mit Kohle beheizt werden muß, die immer knapper wird. Zugleich könnte der Reaktor Elektrizität für die Stahlproduktion im Lichtbogenofenverfahren liefern. Nach Ansicht der beteiligten Unternehmen besteht eine reale kommerzielle Möglichkeit, Stahlwerk und Reaktor zusammen zu bauen. Die Kosten dürften sich auf Tausende von Millionen belaufen.

B. I.

### Riesenwuchshormon gegen Getreideschädlinge

An einem Forschungsinstitut des amerikanischen Bundesministeriums für Landwirtschaft tätige Wissenschaftler haben ein Hormonpräparat mit der Bezeichnung JH-25 entwickelt, das bei einer Anzahl Insektenarten, darunter Mehlwürmer und Mehlkäfer, Riesenwachstum, Unfruchtbarkeit, Verwachsungen und Lebensunfähigkeit verursacht. Es ist ein chemischer Stoff mit der Bezeichnung 7-Äthoxy-(P-Äthoxyphenoxyl)-3,7-Dimethyl-2-Octen. Bei den damit durchgeführten Versuchen genügte ein Zehntel eines Milliardstelgramms, um bei Mehlwürmern schwerste Entwicklungsstörungen auszulösen. Durch Versuche konnte ferner festgestellt werden, daß das Hormon für Bienen, Schmetterlinge und andere nützliche Insekten, die Blattläuse vernichten, ungefährlich ist. Eine Erklärung, weshalb es sich so verhält, konnten die Wissenschaftler bisher noch nicht finden. Sie vermuten, daß manche Arten Enzyme oder andere Mechanismen besitzen, mit denen sie gewisse Hormone unwirksam machen können.

Bei weiteren Versuchen soll ermittelt werden, gegen welche Pflanzen- und Vorratsschädlinge JH-25 eingesetzt werden kann. Das Präparat ließe sich synthetisch billig herstellen.

U. S. Department of Agriculture, Entomological Research Station, Beltsville (Maryland, USA) Bi

### Algerisches Erdgas für die Schweiz

Am 28. April 1973 wurden in München zwischen der algerischen Erdöl- und Erdgasgesellschaft Sonatrach und einem europäischen Konsortium Vertragsdokumente unterzeichnet, welche die Lieferung von 15,5 Milliarden m<sup>3</sup> algerischen Erdgases jährlich nach Europa regeln. Die Vertragsdauer lautet auf 20 Jahre. Der Vertrag tritt allerdings erst in Kraft, wenn die Finanzierungsfragen in einer sowohl für den Verkäufer als auch für den Käufer annehmbaren Weise gelöst werden.

Die Anlaufphase dieses bisher umfangreichsten gemeinsamen europäischen Beschaffungsprojektes wird voraussichtlich 1976 beginnen. Ab etwa 1978 sollen die gesamten vertraglich vorgesehenen Erdgasmengen geliefert werden.

Das Konsortium setzt sich zusammen aus der Gaz de France, Paris, der Distrigaz S. A., Brüssel, der Saar-Ferngas AG, Saarbrücken, der Bayerischen Ferngas GmbH, Stuttgart, der Swissgas, St. Gallen/Zürich, und der Austria Ferngasgesellschaft GmbH, Wien.

Die Swissgas hat sich aus diesem kollektiven Vertragswerk eine jährliche Bezugsmenge von 1 Milliarde m<sup>3</sup> Erdgas sichern können. Die unserem Land zustehenden Mengen werden die Schweiz nach den heutigen Vorstellungen über zwei verschiedene Transportwege erreichen. Die eine Hälfte wird über Fos (Marseille)–Louhans–Vallorbe nach Orbe geschleust, während die anderen 500 Millionen m<sup>3</sup> über Monfalcone (bei Triest) – Ulm – Region Schaffhausen nach Zürich geleitet werden.

Die Mitwirkung der Swissgas an diesem Projekt sichert der Schweiz in wenigen Jahren – zusammen mit der sich zur Zeit im Bau befindlichen Transit-Pipeline Holland–Italien – die Zufuhr von Erdgas über drei bedeutende internationale Transportsysteme. Damit hat unser Land Anschluß an die großen europäischen und russischen Erdgasnetze.

Usogas

### Die Reinigung der Chemie-Abwässer um Basel

Die häuslichen Abwässer von *Pratteln, Augst und Kaiser-augst* sowie die *Industrieabwässer* von Pratteln und Schweizerhalle sollen vom 1. Januar 1976 an in der Ab-

wasserreinigungsanlage «Rhein» bei Pratteln geklärt werden. Mit der ARA «Rhein» schließt der Kanton Baselland eine der letzten Gewässerschutzlücken auf seinem Gebiet.

Die Anlage «Rhein» ist für eine Kapazität von 600 000 *Einwohnergleichwerten* konzipiert. Davon entfällt weniger als ein Sechstel auf häusliche Abwässer, obwohl wöchentlich mit einem Anfall von bloß 127 000 m<sup>3</sup> industrieller gegenüber 133 000 m<sup>3</sup> häuslicher Abwässer gerechnet wird. Industrieabwässer sind so viel stärker verschmutzt, daß ihr Einwohnergleichwert ungleich höher ist.

Die *Investitionskosten* belaufen sich auf 48 Millionen Franken. Dazu kommen noch Landkosten von 22,6 Millionen Franken. Bauherrschaft ist ein aus dem Kanton und den Chemiefirmen CIBA-GEIGY AG und SANDOZ AG bestehendes Konsortium, in dessen Aufsichtskommission je vier Vertreter von Kanton und Industrie sitzen. Der Baseliener Baudirektor, Regierungsrat *Paul Manz*, bezeichnete die Zusammenarbeit als sehr erfolgreich: der Kanton profitiere von den Fachleuten der Industrie, die Industrie von den öffentlich-rechtlichen Möglichkeiten des Kantons. An die Kosten tragen CIBA-GEIGY 48 %, der Kanton 24 %, die SANDOZ 22 % und weitere Benutzer 6 % bei.

### Die Lorelei und die Gewässerverschmutzung

Die Lorelei sitzt nicht mehr auf ihrem Felsen, um die armen Matrosen durch ihren Gesang anzulocken. Sie hat den Rhein für immer verlassen; die Gewässerverschmutzung hat sie vertrieben.

Verschmutzt ist das einst klare Gewässer:

- Einmal durch die natürlichen Abwässer einer 26 Millionen umfassenden Bevölkerung, die von der Schweiz bis nach Holland am Rhein lebt.
- Dann durch die Abwässer der chemischen Industrie in Deutschland und Frankreich, die dem Fluß, weit mehr als die natürlichen Abwässer, seinen Sauerstoff entziehen.
- Weiter durch die sechs Tonnen Salz, Nebenprodukt der größten europäischen Kalimine im Elsaß.
- Dazu kommt die Wärme, die von nuklearen und andern Stationen abgegeben wird und 1970 6100 Megawatt ausmachte, eine Menge, die sich bis 1975 verdreifachen wird.

Dies alles hat das Leben von Pflanzen und Tieren im Rhein abgetötet. Nicht ohne Grund spricht man heute schon hie und da vom größten Abwasser Europas.

Wie kam es überhaupt dazu, und welche Sanierungsmaßnahmen können getroffen werden? Solche Fragen stellten sich Experten in Umweltfragen, die sich Ende März im Rahmen des Unesco-Programms «Mensch und Umwelt» in Paris getroffen hatten.

Unesco-Presse  
Pressedienst der Nationalen Schweizerischen Unesco-Kommission

## Veranstaltungen

### Inland

*Third International Conference on Molecular Sieves*

September 3–7, 1973, Zurich

The Conference is sponsored by the ETH and the Swiss Chemical Society

Members of the Organizing Committee: Prof. W. M. Meier,

Zürich (Chairman), Dr. P. K. Maher, Baltimore (USA), Mr. R. Peest, Geneva, Dr. H. Sticher, Zürich, Prof. J. B. Uytendhoeven, Leuven (Belgium)

Informations: The Secretary, International Conference on Molecular Sieves, ETH, Sonneggstrasse 5, CH-8006 Zürich

**5th European Symposium «Food—Rheology in Food Processing and Food Quality»**

130th Event of the European Federation of Chemical Engineering

Zürich, 15th to 17th October, 1973

Prepared and organized by Food Working Party of the European Federation of Chemical Engineering and the Gesellschaft Deutscher Chemiker in cooperation with the Swiss Society of Food Science and Technology

Chairman: Prof. Dr. Ir. H. A. Leniger, De Dreijen 2, Wageningen (Nederland)

Following groups of themes will be dealt with: 1. Rheological properties, 2. Implications of rheological properties in food processing, 3. Implications of rheological properties in processing of some commodities, 4. Rheological properties, food quality and consumer acceptance

Conference languages will be English, German and French The lectures will be held in Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Informations: Dr. W. Fritsche, Gesellschaft Deutscher Chemiker, D-6000 Frankfurt am Main, Postfach 119 075, Varrentrappstrasse 40-42

**Ausland**

**XXIV. Internationaler Kongreß für Reine und Angewandte Chemie**

Hamburg, 3. bis 8. September 1973

Die Sektionen des Kongresses: 1. Hochpolymere, 2. Chemie organischer Naturstoffe, 3. Festkörperchemie, 4. Nichtmetallverbindungen, 5. Angewandte Elektrochemie, 6. Radiochemie, 7. Symposium über Chemieinformation und -kommunikation

Auskünfte: Generalsekretariat des XXIV. IUPAC-Kongresses: Dr. W. Fritsche, c/o Gesellschaft Deutscher Chemiker, D-6000 Frankfurt am Main 8, Postfach 11 90 75

**1. Ausstellung für Umweltschutztechnik**

im Rahmen der Internationalen Brüsseler Messe

9. bis 16. September 1973

Am 9. September werden gleichzeitig in den großen Centenaire-Hallen durch die Internationale Brüsseler Messe vier Fachausstellungen eröffnet: die 3. Ausstellung für Stadtverwaltungs-ausrüstung, die 2. Fachausstellung für Ingenieurbau und Baumaschinen - Intermat, die 1. Ausstellung der Umweltschutztechnik und die 1. Energieausstellung

Auskünfte: Internationale Brüsseler Messe, Palais du Centenaire, Bruxelles

**IUPAC International Symposium on Macromolecules**

Aberdeen, 10 to 14 September, 1973

Topics: The Manufacture of Polymers – The Synthesis of Polymers – The Science and Technology of Fluid Polymers – The Science and Technology of Solid Polymers The Programme includes 21 Invited Lecturers, 25 Symposium Lecturers, 270 Contributed Papers

Further details: Dr. John F. Gibson, The Chemical Society, Burlington House, London W1V 0BN

**5<sup>e</sup> Congrès européen de corrosion**

Paris, 24 à 28 septembre 1973

71<sup>e</sup> manifestation de la Fédération européenne de la corrosion

Renseignements: Société de Chimie Industrielle, 80, avenue du 18-Juin-1940, F-92500 Rueil-Malmaison

**Jahrestreffen 1973 der Verfahrens-Ingenieure**

Berlin, 2. bis 4. Oktober 1973

veranstaltet von der Verfahrenstechnischen Gesellschaft (VTG) im Verein Deutscher Ingenieure gemeinsam mit der Fachgemeinschaft Apparatebau im Verein Deutscher Maschinenbauanstalten (VDMA) und der Forschungs-Gesellschaft Verfahrens-Technik e. V.

Zugleich 133. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen

Auskünfte: Verein Deutscher Ingenieure, Abteilung Organisation, D-4 Düsseldorf 1, Postfach 1139

**Abwasserbiologischer Kurs (Fortbildungskurs)**

Thema: «Wasser für die Erholungslandschaft»

vom 8. bis 12. Oktober 1973

der Bayerischen Biologischen Versuchsanstalt München (Demoll-Hofer-Institut), D-8 München 22, Kaulbachstraße 37

Auskünfte und Programm durch diese Adresse

**3. Internationaler Kongreß «Reinhaltung der Luft»**

8. bis 12. Oktober 1973 in Düsseldorf

Neue Messe, Kongreßzentrum veranstaltet von der Internationalen Union von Verbänden zur Verhütung der Luftverunreinigung

Siehe auch *Envitec/73*

**Envitec '73**

Technik im Umweltschutz  
Internationale Fachmesse und Kongreß  
8. bis 14. Oktober 1973, Düsseldorf

Auskünfte: Düsseldorfer Messegesellschaft mbH (NOWEA), D-4 Düsseldorf 30, Messegelände, Postfach 102 03

**1. Korrosionum, Erfahrungsaustausch für Praktiker**

Die Bedeutung der Korrosion für Planung, Bau und Betrieb von Anlagen der chemischen und petrochemischen Technik sowie in der Mineralölindustrie

vom 24. bis 26. Oktober 1973

Dechema-Haus, Frankfurt am Main

veranstaltet von der DECHEMA  
Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen e. V.  
D-6 Frankfurt am Main 97

**Systems 73**

Internationales Symposium, Seminare und Ausstellung  
«Computersysteme und ihre Anwendung»

München, 27. bis 30. November 1973

Auskünfte: Münchener Messe- und Ausstellungsgesellschaft mbH, München, Theresienhöhe 13, D-8 München

## Bücher

**Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie**, System-Nr. 48, 49, 50: *Vanadium, Niob, Tantal, Register*. VI + 352 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1973. Gebunden DM 456,-.

Der erste Teil des vorliegenden Registerbandes enthält sowohl in deutscher als auch in englischer Sprache rund 4500 Stichworte zum Inhalt der verschiedenen Bände der drei Elemente V, Nb und Ta. Im Formelregister, dem zweiten Teil des Bandes, werden mit rund 10 700 Einzelpositionen die Verbindungen zusammengefaßt. Die Anordnung erfolgt nach der Summenformel mit alphabetischer Reihenfolge der Elemente, wobei in einer zweiten Kolonne auch die konventionell formulierten Bruttoformeln aufgeführt werden. Mit dem Registerband wird ein rationelles und gezieltes Aufsuchen der verschiedenen Informationen wesentlich erleichtert.

A. Ludi

**Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie**, System-Nr. 39: *Seltenerdelemente*, Teil 2 A: *Scandium*. VI, VI + 181 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1973. Gebunden DM 254,-.

In dem vorliegenden Band werden die Geschichte, die Kosmochemie, die Geochemie, die Mineralien sowie die Gewinnungs- und Verwendungsmöglichkeiten des Scandiums behandelt. – Kapitel 1, Geschichtliches, gibt einen historischen Überblick über die Entdeckung des Scandiums und seiner Mineralien. Unter Kapitel 2, Kosmochemie, werden die Sc-Gehalte von Sternen, Meteoriten und Mondgesteinen aufgeführt und tabellarisch zusammengestellt. Im Kapitel 3, Geochemie, wird der Weg des Scandiums auf der Erdkruste verfolgt. Ein weiteres Kapitel, Mineralien, beschreibt Vorkommen, Paragenese und Eigenschaften der Sc-Mineralien Sc-ixiolith, Kolbeckit, Thortveitit, Bazzit, Sc-Perrierit und Magbasit. Wie aus dem abschließenden Kapitel hervorgeht, gibt es keine eigentlichen Sc-Lagerstätten. Scandium wird technisch auch nur in sehr beschränktem Umfang verwendet. Verschiedene Möglichkeiten werden aufgezählt, die es gestatten, Scandium im Bedarfsfalle als Nebenprodukt zu gewinnen. – Wieder wurde eine Fülle wertvoller Informationen verarbeitet (Literaturauswertung zum Teil bis 1972) und übersichtlich zusammengestellt. Manchmal vermißt man jedoch eine kritische Sichtung des Materials. Beispielsweise sind die Angaben über die Sc<sup>III</sup>-Spezies, die für den Transport von Scandium auf der Erdoberfläche von Bedeutung sein sollen, ziemlich ungenau (S. 123). Bildung von ScF<sub>6</sub><sup>3-</sup>-Ionen ist jedenfalls sehr unwahrscheinlich, da die erforderlichen hohen Fluoridkonzentrationen in der Natur kaum vorkommen. Über die Stabilität der Carbonatkomplexe Sc(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> und Sc(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>5-</sup> fehlen zur Zeit noch quantitative Angaben, so daß sich Spekulationen über deren Auftreten neben Sc(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub><sup>3+</sup> und den entsprechenden Hydroxokomplexen erübrigen.

H. Gamsjäger

**Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie**, System-Nr. 61: *Silber*, Teil B 3. VI + XX + 389 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1973. Gebunden DM 531,-.

In der Lieferung «Silber» B 3 werden die Verbindungen des Silbers mit Schwefel, Selen, Tellur, Polonium, Bor, Kohlenstoff und Silicium beschrieben. Der Band enthält zahlreiche Angaben über Darstellungsverfahren, thermodynamische Daten, Struktur, mechanische, thermische, magnetische, elektrische und optische Eigenschaften sowie über das chemische bzw. elektrochemische Verhalten der genannten Verbindungen. – Besonders sorgfältig untersucht wurden die Chalkogenide Ag<sub>2</sub>S, Ag<sub>2</sub>Se und Ag<sub>2</sub>Te, das

Sulfat Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, das Carbonat Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, das Cyanid AgCN und das Thiocyanat AgSCN; dementsprechend werden diese Silberverbindungen auch sehr ausführlich abgehandelt. – Sehr zu begrüßen ist die häufige Verwendung von graphischen Darstellungen. Sogenannte  $\alpha$ , log L-Diagramme oder doppelt logarithmische Löslichkeitsdiagramme geben zweifellos eine bessere Übersicht über die Stabilitätsverhältnisse von Silberkomplexen als ein umfangreiches Tabellenmaterial. Im allgemeinen sind die einzelnen Abschnitte gut organisiert und im Stil einer Monographie abgefaßt. Gelegentlich wurden allerdings aus alten Originalarbeiten nicht nur die experimentellen Daten, sondern auch überholte Formulierungen übernommen. So liest man z. B. auf S. 294, daß Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in CO<sub>2</sub>-haltigem Wasser unter Bildung von AgHCO<sub>3</sub> löslich sei, obwohl gar kein Versuch gemacht wurde, die Existenz eines Hydrogencarbonato-Komplexes nachzuweisen.

H. Gamsjäger

**Inorganic Reaction Mechanisms**, Part II. Herausgegeben von J. O. Edwards. VIII + 584 Seiten. Verlag Wiley/Interscience, New York/London 1973. Gebunden £ 13.25.

Während sich die Beschreibung von Reaktionsmechanismen bis vor kurzem im Auflösen chemischer Umsetzungen in Einzelschritte begnügte, wobei man sich meist mit mehr oder weniger plausiblen Hinweisen für die Existenz von Zwischenprodukten zufriedengab, stellt heute reaktionsmechanistisches Verständnis weit größere Anforderungen und berücksichtigt theoretische, vor allem quantenmechanische, und experimentelle Aspekte aus den verschiedenen Teilgebieten der physikalischen Chemie. So erstaunt es nicht, daß vier Jahre nach Erscheinen des ersten Bandes die jetzt vorliegende zweite Sammlung von Übersichtsreferaten wesentlich an Breite gewonnen hat. Der Band enthält sieben Beiträge: (1) «Excited states of metal complexes and their reactions» von P. D. Fleischauer und A. W. Adamson, (2) «Nuclear magnetic resonance cation solvation studies» von A. Fratiello, (3) «Chromium (VI) oxidations of inorganic substrates» von J. K. Beattie und G. P. Haight, (4) «Nucleophilic substitution at different oxidation states of sulfur» von J. L. Kice, (5) «The cage effect» von J. P. Lorand, (6) «Kinetic salt effects and the specific influence of ions on rate constants» von A. D. Pethybridge und J. E. Prue, (7) «Kinetics and mechanisms of isomerization and racemization processes of six-coordinate chelate complexes» von N. Serpone und D. G. Bickley. Die Besprechung sei hier auf kurze Charakterisierung einiger dieser Beiträge beschränkt, die dem Rezensenten entweder durch Neuartigkeit der Betrachtungsweise oder durch ein allgemeineres Interesse auffielen. (1) vermittelt nebst Information über den neusten Stand der Forschung auf dem Gebiete auch die Problematik, die sich beim Versuch einer Vereinigung von Daten und Theorien verschiedener Disziplinen wie Ligandfeldtheorie, Fluoreszenz- und Lumineszenzemissionsspektroskopie und Photochemie der Metallkomplexe ergibt. Da Emission häufig durch Übergang von vibrationsequilibrierten angeregten Zuständen mit veränderter Geometrie auf relativ stark vibrationsangeregte Niveaus des Grundzustandes erfolgt, wird die Anwendung der Ligandfeldtheorie sehr in Frage gestellt. Andererseits ist ein Zusammenhang zwischen reinen Lumineszenzvorgängen und photochemischen Beobachtungen oft schwer ersichtlich, weil erstere unter Umständen durch Vibrationsgleichgewicht gerade nur tangiert, letztere aber entscheidend beeinflusst sind. (4) beinhaltet einen interessanten Quervergleich des Verlaufs nukleophiler Substitutionen an verschiedenen S-Verbindungen, wobei bi-koordinierter Sulfenyl-, tri-koordinierter Sulfinyl- und Sulfonium- und schließlich tetra-koordinierter Sulfonyl-Schwefel unterschieden

wird. Da es sich fast ausschließlich um Reaktionspartner handelt, in denen das elektrophile S-Zentrum in ein C-Gerüst eingebaut ist, gehört der Aufsatz eigentlich in den Bereich organischer Reaktionsmechanismen. (5) ist eine kritische Studie über das bis heute gültige Modell zur Erklärung thermisch, photolytisch oder radiolytisch erzeugter Radikale und tangiert wie (4) ebensowohl die Interessen des Organikers. (7) ist ein Fortschrittsbericht über die Literatur zwischen 1966 und 1971, beschränkt sich auf Kinetik und Mechanismus der Isomerisierung von 6fach koordinierten Chelaten und sticht durch Gründlichkeit und außerordentlichen Umfang (etwa 170 Seiten) hervor. S. Fallab

**Biochemie der Pflanzen.** Von H. Metzner. XV + 376 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1973. Broschiert Fr. 39.80.

Jede Darstellung des pflanzlichen Stoffwechsels birgt naturgemäß das Risiko, in den fundamentalen Vorgängen Lehrbücher der allgemeinen Biochemie zu repetieren und hinsichtlich der pflanzlichen Besonderheiten sich in der faszinierenden Fülle der biochemischen Spezialitäten der Pflanzenzelle zu verlieren. Dem Verfasser ist es gelungen, diese Gefahr zu meistern und unter strenger Wahrung der Übersicht ein dennoch differenziertes Bild dieses weitverzweigten Gebietes zu schaffen. Das Buch gliedert sich in drei Teile. Der erste vermittelt dem Biologen und dem Chemiker auf knappem Raum ergänzende Vorkenntnisse in Cytologie der Pflanzenzelle, biochemischer Methodik und den Grundprinzipien biochemischer Reaktionen. Der Aufbau des zweiten Teils (Stoffwechsel) beruht auf dem fortschrittlichen Prinzip, die Stoffe nicht nach funktionellen, sondern nach rein biogenetischen Gesichtspunkten einzustufen. Dies führt zur Einteilung in die vier großen Klassen der N-freien, N-haltigen, S-haltigen und heteropolymere Verbindungen. Viele Zusammenhänge zwischen isolierteren Stoffgruppen kommen dadurch erst richtig zum Vorschein. Der flüssige Stil und die übersichtlichen Formelbilder mit Akzenten in Fettdruck machen das Ganze leicht lesbar. Daß auf die Reaktionsmechanismen gänzlich verzichtet wurde, ist zweifellos eine Erleichterung. Hingegen hätte etwas mehr Dehnung besonders im letzten Kapitel (Regulation) der Verständlichkeit nur nützen können. Der letzte Teil behandelt den Stoffwechsel in seinen ontogenetischen und phylogenetischen Zusammenhängen und schließt mit den Beziehungen zwischen Pflanze und Umwelt. Das Buch, das mit vielen Hinweisen auf Lehrbücher und Übersichtsartikel versehen ist, geht nicht nur in der Gliederung neue Wege, sondern sucht, von überlieferten Denkschemata abrückend, der Pflanzenbiochemie eine modernere Motivation zu geben. Mit einer Fülle neuerer Einzelfakten ausgestattet, aber dennoch sich auf das Wesentliche beschränkend und um den Zusammenhang bemüht, hat das Werk – gemessen an seinem Gehalt übrigens sehr preiswert – dem Forscher und dem Lehrer sehr viel zu bieten.

W. Eichenberger

**Carbonium Ions,** Vol. III. Herausgegeben von G. A. Olah und P. R. Schleyer. XII + Seiten 965–1500. Verlag Wiley Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 13.25.

Der 3. Band dieses Reihenwerkes ist dem Andenken an Saul Winstein gewidmet. Zur Erinnerung an Winstein ist seine Centenary Lecture vor der Chemical Society (London 1967) über das Problem der nichtklassischen Carboniumionen und die Homoaromatizität abgedruckt. Im übrigen werden in 5 Kapiteln homoallyl- und homoaromatische Kationen, das 2-Norbornyl-Kation, Cyclopropylcarboniumionen, Cyclopropylcarbinyl- und Cyclobutyl-Kationen und Phenoniumionen behandelt. Es gelang den Herausgebern, Kapitelautoren zu gewinnen, die auf diesen Gebieten Pionierleistungen vollbracht haben. Offensichtlich hat die Drucklegung dieses Bandes jedoch länger ge-

dauert als vorgesehen: eine Reihe von Kapiteln enthalten kaum Zitate aus den siebziger Jahren (oder nur im Anhang). Dies fällt besonders im Kapitel über Norbornylkationen auf, in dem die Arbeiten von Olah (1968/69) über die Bedingungen, unter denen Norbornylkationen angereichert werden können, nur in einem Anhang dieses 100 seitigen Kapitels erwähnt werden. Die Bemerkung im Vorwort «... we no longer consider the classical-non classical ion problem to be of a special nature ...» hängt deshalb etwas in der Luft, da einige Autoren dieses Problem immer noch in diesem Sinne behandeln. Die von Olah 1971 vorgeschlagene neue Nomenklatur für koordinativ dreiwertige und fünfwertige Kationen des Kohlenstoffes (Carbenium bzw. Carbonium) wurde leider nicht berücksichtigt: Dies hätte wohl eine Änderung des Titels der ganzen Serie bedingt – eine Tatsache, die deutlich macht, daß mehrbändige Reihenwerke, deren Herausgabe sich über mehrere Jahre erstreckt, kaum «aus einem Guß» sein können! H. Zollinger

**Carbenes,** Vol. 1. Von M. Jones und R. A. Moss. 356 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1973. Gebunden £ 12.50.

Carbene sind Zwischenprodukte, die seit ungefähr fünfzehn Jahren intensiver bearbeitet werden. Ihre Chemie wurde 1964 zur gleichen Zeit in zwei klassischen Monographien von W. Kirmse und J. Hine zum erstenmal umfassend dargestellt. Das Buch von Kirmse ist 1971 in zweiter Auflage in englischer Sprache erschienen. Kirmse hat auch ein deutsches Taschenbuch über dieses Thema verfaßt. Neben einer weiteren Monographie von Gilchrist und Rees (1969) liegt nun der erste Band eines von M. Jones und R. A. Moss herausgegebenen Mehrautorenwerkes vor. Im ersten Kapitel behandelt M. Jones mit Mitarbeitern die aus Diazoverbindungen gebildeten Carbene. R. A. Moss diskutiert im zweiten Kapitel relative Reaktivitäten von Carben-Olefin-Additionsreaktionen. Im letzten Kapitel werden Arbeiten über die Bildung von Carbenen durch photochemische Cycloelimination durch G. W. Griffin und N. R. Bertoniere zusammengefaßt. Alle drei Kapitel geben eine sehr umfassende Literaturübersicht, die bis ins Jahr 1972 führt. Das Kapitel über die Reaktivitäten enthält 55 Tabellen (auf 100 Seiten). Diese Tabellen basieren ausschließlich auf der bekannten Beziehung zwischen Geschwindigkeitskonstanten von Parallelreaktionen und den relativen Ausbeuten. Obschon in der Einleitung das klassische Zitat von Ingold erwähnt wird, in dem das für die Anwendbarkeit dieser Beziehung wesentliche Kriterium (Reaktion erster Ordnung bezüglich der Substrate) erwähnt ist, ist es erstaunlich, daß die Möglichkeit von diffusionskontrollierten Reaktionen, die bei hochreaktiven Zwischenprodukten wie den Carbenen keinesfalls ausgeschlossen sind, nicht erwähnt wird. Obschon alle drei Kapitel von ausgezeichneten Kennern der Materie geschrieben sind, vermißt man eine Beziehung zwischen den einzelnen Kapiteln: das vorliegende Buch kann wohl als Nachschlagewerk, kaum aber – wie die Bücher von Kirmse – als Lektüre zur Erfassung größerer Zusammenhänge in der Carbenchemie empfohlen werden. H. Zollinger

#### Weitere eingegangene Bücher

**Chemical Principles in the Laboratory.** Von E. J. Slowinkis, W. L. Masterton und W. C. Wolsey. 2nd Edition. XII + 319 Seiten. Verlag Saunders, London/Philadelphia 1973. Gebunden £ 2.55.

**Chemical Principles.** Von W. L. Masterton und E. J. Slowinski. XII + 707 Seiten. Verlag Saunders, Philadelphia/London 1973. Gebunden £ 5.50.

- The Origins of Life. Molecules and Natural Selection.* Von L. E. Orgel. 237 Seiten. Chapman & Hall, London 1973. Gebunden £ 3.60 (Science paperback edition: £ 1.95).
- Thermodynamique, Equilibres Chimiques.* Von J. Ficin, N. Lumbroso-Bader und J. C. Dépézy. 2. Auflage. 188 Seiten. Verlag Hermann, Paris 1973. Broschiert F 38.
- Industrial Gases.* Von N. Booth. X + 114 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1973. Broschiert £ 1.35.
- Clinical Uses of Radionuclides: Comparison with other Techniques.* Proceeding of a symposium held at the Oak Ridge Associated Universities, 1971. Published by U. S. Atomic Energy Commission; National Technical Information Service, U. S. Department of Commerce, Springfield (Virginia) 1972. Broschiert \$ 13.60.
- New Trends in Chemistry Teaching, Vol. III.* Herausgegeben von der Unesco, Paris 1972. 335 Seiten. Unesco, Bureau of Documents and Publications, place Fontenoy, Paris 7<sup>e</sup>. Broschiert 28 F.
- Elektronen und Chemische Bindung.* Von H. B. Gray. De-Gruyter-Lehrbuch. XI + 194 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin/New York 1973. Broschiert DM 24,-.
- Sulphide Catalysts, their Properties and Applications.* Von O. Weißer und S. Landa. 506 Seiten. Verlag Vieweg, Braunschweig, und Pergamon, Oxford, 1973. Gebunden DM 74,-.
- Reaction Transition States.* Proceedings of the 21st Annual Meeting of the Société de Chimie physique, Paris. Herausgegeben von J.-E. Dubois. X + 294 Seiten. Gordon & Breach, New York/London/Paris 1972. Gebunden £ 12.50, broschiert £ 6.25.
- Liquid Crystals 3. The 3rd International Liquid Crystal Conference, Part II.* Herausgegeben von G. H. Brown und M. M. Labes. XVIII + Seiten 557-1141. Gordon & Breach, London/New York/Paris 1972. Gebunden £ 11.45.
- Les oxydes des métaux de transition.* Von J. B. Goodenough, übersetzt von A. Casalot. XXXIV + 364 Seiten. Verlag Gauthier-Villars, Paris 1973. Gebunden.
- Instrumentation in Applied Nuclear Chemistry.* Von J. Krugers. XIV + 383 Seiten. Plenum Press, New York/London 1973. Gebunden \$ 29.00.
- Advances in Fluorine Chemistry, Vol. 7.* Herausgegeben von J. C. Tatlow, R. D. Peacock, H. H. Hyman und M. Stacey. 208 Seiten. Verlag Butterworths, London 1973. Gebunden £ 8.00.

## Zeitschriften

**Angewandte Chemie.** Herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Redaktion: H. Grünwald, O. Smrekar, G. Kruse. 6940 Weinheim/Bergstraße, Boschstraße 12. Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim/Bergstraße.

Nr. 12, 85. Jahrgang, Zweites Juni-Heft 1973: Anomalien in der Strukturchemie des Siliziums, H. Bürger. – Zur Thermodynamik von Additionspolymerisationsprozessen, K. J. Ivin.

**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. 12, 45. Jahrgang, Juni 1973: Untersuchungen zur Konzentrationsüberhöhung bei der Membranfiltration. Teil II:

Konzentrationsüberhöhung bei der Filtration von makromolekularen Lösungen, H. Strathmann. – Neuzeitliche Gleichstrom-Versorgungsanlagen für Chlor-Elektrolysen, W. Glas. – Photometrische Bestimmung des Mischungsverlaufs beim Homogenisieren, M. Käppel. – Anwendung der Gegenstrom-Ionenwanderung zur Actiniden-Trennung, B. Abdel-Latif Bilal und Mitarbeiter. – Instationäre binäre Diffusion von Gasen in porösen Katalysatoren. Teil I: Äquimolare und durch Wandeinfluß im Übergangsbereich verursachte nichtäquimolare Diffusion, N. Haug, E. Schütt und U. Wiesmann. – Zur Beeinflussung der Produktverteilung durch periodische Konzentrationsschwankungen bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen, Ch. Wandrey und A. Renken.

Nr. 13, 45. Jahrgang, Juli 1973: Die Kondensation von binären Dampfgemischen, E. Blaß. – Phosgen-Vernichtung durch thermische Umsetzung, K. Heß und R. Kotkamp. – Stoffaustauschfläche und Hydrodynamik in Strahl- bzw. Venturi-Wäschern, R. Hoffmann, H. Kürten und O. Nagel. – Zum Wärme- und Stoffaustausch bei der partiellen Gegenstrom-Direktkondensation, R. Billet. – Ermittlung von Investitionskosten, Einfluß auf die Wirtschaftlichkeitsrechnung, F. Helfrich und W. Schubert. – Datenverarbeitung bei der Rohrleitungsplanung und Montage, H. Kalbitz.

**CZ – Chemie – Technik.** Verfahrenstechnik, Chemische Apparatur, Betriebs- und Laborpraxis. Chefredakteur: PD Dr. rer. nat. Klaus Maas unter Mitarbeit von Prof. Dr.-Ing. Hermann Vollbrecht. Verlag und Herausgeber: Dr. A. Hüthig, D-6900 Heidelberg.

Nr. 6, 2. Jahrgang, Juni 1973: Berechnungen zur Thermodynamik der Gaserzeugungsprozesse aus Kohlenwasserstoffen, E. Pattas und K.-K. Neumann. – Verfahrenstechnik im Kernbrennstoffkreislauf, H. Pirk. – Stoffeigenschaften mariner Rohstoffe und Folgerungen für Aufbereitung und Metallurgie, H. Amann. – Über die Züchtung von Einkristallen einiger niedrigschmelzender Metalle, J. A. C. J. den Arend und J. Van der Planken. – Bedeutung und Technologie der Kristallisation von Natriumchlorid, W. Messing. – Wärme-Isolierung mit Polyurethanschaum in der Kali-Industrie, J. Henning. – Umgekehrte Osmose und Ultrafiltration – Anwendungsmöglichkeiten und Beschränkungen des Verfahrens sowie der gegenwärtige Trend im Anlagebau, K. Marquardt. – Fettsäure-Geradeausdestillation und -Fraktionierung unter dem Gesichtswinkel der Wirtschaftlichkeit, H. Stage. – Hartporzellan – Herstellung, Verarbeitung und sein Einsatz im Chemie-Ventilbau, H. Paetzel. – Kunststoff/Stahl-armierte Rohre, Armaturen und Behälter aus Glas für chemische Anlagen, H. Lausch.

**verfahrenstechnik.** Unabhängige Zeitschrift für mechanische, thermische und chemische Verfahrenstechnik, Prozeß- und Anlagentechnik und Apparatebau. Herausgeber: Otto K. Krausskopf. Chefredaktion: Dr.-Ing. Hermann Kraußold. Verlag: Krausskopf-Verlag für Wirtschaft GmbH, D-6500 Mainz.

Nr. 6, 7. Jahrgang, Juni 1973: AICHEM 73, H. Kraußold. – Bau einer Crack-Kolonne aus Sonder-Werkstoffen, Kl. Grundmann. – Filtrationssystem CIBA-GEIGY für Rahmenfilterpressen, W. Waßmer. – Anlagen aus Glas für die Verfahrenstechnik, B. Schultze. – Zur kostengünstigen Auslegung von luftgekühlten Kondensatoren, W. Kühns. – Neue Einsatzbereiche und verbesserte Konstruktionen von Verdichtern in der Verfahrenstechnik, K. Ziesling. – Entwicklung und Bau einer Hermetic-Umlaufpumpe für Hohen Systemdruck, R. Krämer, R. Neumaier und K. Schließer. – Erdölereserven Westeuropas. – Erhaltung unserer Rohstoffquellen – der Beitrag der Chemischen Technik, R. Quack.

## Forschung Wissenschaft

## Ungewöhnliche Desaktivierung photochemisch angeregter Zustände\*

Von N. BAUMANN

CIBA-GEIGY Photochemie AG, Forschungsabteilung, CH-1701 Fribourg

## Summary

Unusual photochemical deactivation-steps are discussed. These concern the photochemical deactivation of long-lived upper-excited states, and also photochemical reactions in which activation barriers are involved. It is shown that the latter may lead to erroneous interpretations of the observed wavelength-dependence of photochemical reactions.

Bei den meisten organischen Molekülen, die sich in Lösung befinden, werden die photophysikalischen Eigenschaften, wie längste Lebenszeit eines angeregten Zustandes, Fluoreszenz, Phosphoreszenz und die photochemische Reaktivität, durch das unterste Termniveau einer gegebenen Multiplizität bestimmt. Die Ursache dieses allgemeinen Prinzips liegt in der effizienten internen Rückkehr (Internal Conversion) von höher angeregten Zuständen nach den niedrigst angeregten (z. B.  $S_2 - S_1$ ;  $T_2 - T_1$ ), und in der schnellen Ableitung von überschüssiger vibratorischer Energie, was zum thermischen Gleichgewicht zwischen dem Molekül und seiner Umgebung führt. Typische unimolekulare Geschwindigkeitskonstanten für photophysikalische Prozesse in organischen Molekülen sind [1]:

$10^{13}$	$\text{sec}^{-1}$	für $S_2 - S_1$ , bzw. $T_2 - T_1$
$10^{8-10}$	$\text{sec}^{-1}$	für $S_1 - T_1$ (Intersystem Crossing)
$10^8$	$\text{sec}^{-1}$	$S_1 - S_0$ (Fluoreszenz, strahlungslos)
$10^{1-6}$	$\text{sec}^{-1}$	$T_1 - S_0$ (Intersystem Crossing; Phosphoreszenz, strahlungslos)

Die Größenordnung dieser Geschwindigkeitskonstanten wird zumindest qualitativ durch die Energiedifferenz in den elektronischen bzw. vibratorischen Überlappungen der Frank-Condon-Potentialkurven der verschiedenen Zustände einer Molekel bestimmt. Die größten Energiedifferenzen treten immer zwischen dem  $S_1 - S_0$ - bzw.  $T_1 - S_0$ -Übergang auf, und als Folge davon resultieren die langen Lebenszeiten. Die beiden niedrigst angeregten Termniveaus, die sozusagen das Ende einer außerordentlich schnellen Desaktivierungskaskade sind, ermöglichen erst photochemische Desaktivierung oder photophysikalische Prozesse wie Fluoreszenz und Phosphoreszenz.

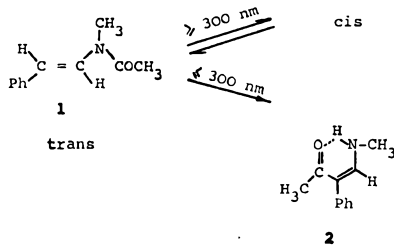
In jüngerer Zeit sind jedoch Reaktionen beschrieben worden, die von diesem allgemeinen Prinzip abweichen. Reaktionen, die nur durch kurzwelliges Licht gegenüber der langwelligsten Absorptionsbande einer Molekel ablaufen. Neben der strahlungslosen Desaktivierung in den niedrigst angeregten Term einer gegebenen Multiplizität wurden erfolgreiche chemische und physikalische Desaktivierungsprozesse beobachtet, die ausschließlich aus oberen besetzten Termen heraus erfolgen.

Diese Phänomene, die vom bekannten Normalfall abweichen, werden hier mit «ungewöhnlicher Desaktivierung» bezeichnet. In den folgenden Ausführungen wird versucht, einen Einblick in die Natur dieser Phänomene zu geben.

Bis vor kurzer Zeit war die ungewöhnliche Fluoreszenz des blauen Kohlenwasserstoffes Azulen der einzige Vertreter dieser Art [2]. Azulen und seine einfachen Alkyl-derivate zeigen alle  $S_2 - S_0$ -Emission. Die Ursachen dieser Erscheinung scheinen nicht restlos geklärt zu sein. Das Absorptionsspektrum zeigt jedoch, daß eine außerordentlich große Aufspaltung zwischen den O-Punkt-vibratorischen Zuständen von  $S_2$  und  $S_1$  vorhanden ist ( $\Delta E = 40 \text{ kcal/Mol}$ ), und diese deshalb weitgehend vibratorisch entkoppelt sind. Vergleichsweise beträgt die Aufspaltung zwischen  $S_2$  und  $S_1$  beim Naphthalin nur  $10 \text{ kcal/Mol}$ , und es wird ausschließlich normale Fluoreszenz beobachtet. Allerdings muß darauf hingewiesen werden, daß Moleküle mit einer ähnlich großen Aufspaltung, wie sie das Azulen zeigt, keine ungewöhnliche Fluoreszenz zeigen. Zur exakten Interpretation der Azulen-Fluoreszenz ist es deshalb unerlässlich, die genaue Lage der Triplett-Niveaus zu kennen, da diese bei geeigneter Position eine Desaktivierung des  $S_2$ -Zustandes *via*  $S_1 - S_0$  verhindern könnten [3].

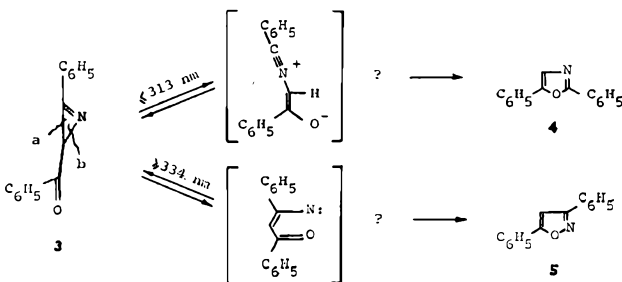
Im weiteren wurden photochemische Reaktionen gefunden, die durch rasche dissoziative Prozesse aus höher angeregten Zuständen erfolgen. Das von HOFFMANN *et al.* [4] untersuchte Enamid **1** wird durch Licht  $\geq 300 \text{ nm}$  zum  $S_1$ -Zustand angeregt, der nach dem wahrscheinlichen Übergang in den  $T_1$ -Zustand (Intersystem Crossing) eine *cis-trans*-Isomerisierung um die Doppelbindung auslöst (Schema I). Durch Bestrahlung mit ungefiltertem Licht wird das Enamid zusätzlich zum  $S_2$ -Zustand angeregt, der sich unter 1,3-Acylverschiebung zum Enamin **2** stabilisiert.

\* Vortrag gehalten anlässlich der Sitzung der Chemischen Gesellschaft Freiburg vom 8. Mai 1973 (leicht gekürzte Form).



Schema I

Das Benzoyl-Phenylazirin **3** zeigt eine dramatische Wellenlängenabhängigkeit [5] (Schema II). Die Verbindung lagert sich quantitativ zum Oxazol **4** bei einer Anregungswellenlänge von 313 nm um, und bei einer sol-

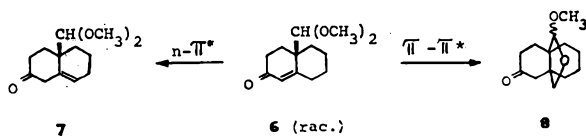


Schema II

chen von 334 nm zum Isoxazol **5**. Obwohl zwischen den beiden Anregungswellenlängen nur eine kleine Energiedifferenz von 5,5 kcal/Mol liegt, vollziehen sich beide Reaktionen selektiv und in hohen Quantenausbeuten. Es wird angenommen, daß die Bildung des Oxazoles **4** über den untersten Singulettzustand von **3**, Bindungsöffnung in a und Bildung eines Zwitterions erfolgt, die Bildung des Isoxazoles **5** jedoch über den Triplettzustand, Bindungsöffnung in b, und Ausbildung eines Zwitterions der gleichen Multiplizität. Die ausgeprägte Wellenlängenabhängigkeit ist innerhalb dieser engen Grenzen erstaunlich, und eine eindeutige Erklärung ist auf Grund der vorliegenden Experimente nicht möglich.

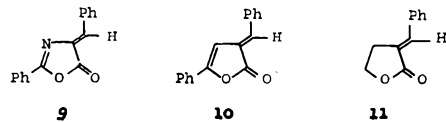
Höher angeregte Triplets, von denen aus Energietransfer möglich ist, wurde bei Anthracen und dessen Derivaten nachgewiesen [6]. 9,10-Dibromanthracen besitzt z.B. ein um 32 kcal/Mol höher gelegenes Triplett ( $\Delta E_{T_2-T_1} = 32$  kcal/Mol), das immer noch eine mittlere Lebensdauer von  $2,2 \cdot 10^{-10}$  sec aufweist, und somit eine um den Faktor  $10^4$  kleinere unimolekulare Zerfallskonstante hat, als dies schlechthin angenommen wurde.

Besonders schöne Beispiele zur Wellenlängen-selektiven Photochemie liegen aus den Arbeitsgruppen SCHAFFNER und JAEGER vor [7b,c]. So lagert beispielsweise das  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Enon **6** bei der spezifischen Anregung



des  $n-\pi^*$ -Zustandes in das  $\beta-\gamma$ -ungesättigte Keton **7** um, jedoch bei der spezifischen Anregung des  $\pi-\pi^*$ -Überganges zusätzlich zu einem [4,4,3]-12-oxa-propellan Derivat **8** [7b]. In den folgenden Ausführungen wird nun über eigene Arbeiten berichtet, die sich mit der weiteren Erfassung der ungewöhnlichen Desaktivierung von angeregten Zuständen befassen.

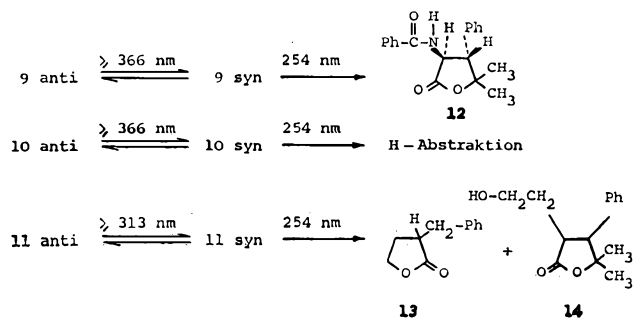
Es zeigte sich, daß die Photochemie der Laktone **9** bis **11** stark von der Energie des anregenden Lichtes abhängig war [8].



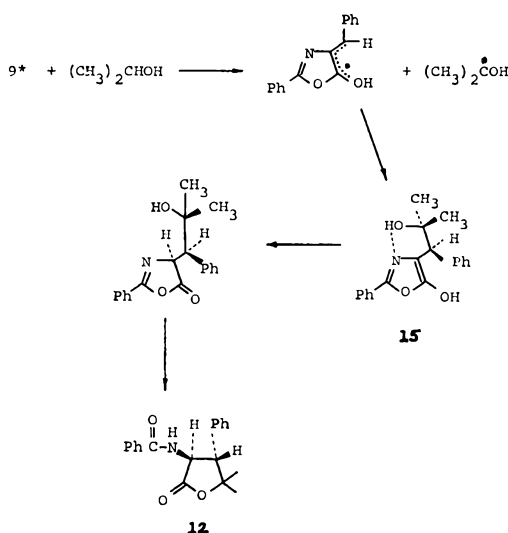
Die einzigen isolierbaren Produkte bei der Bestrahlung von **9** und **10** in Isopropanol mit Licht der Wellenlänge 365 nm, und von **11** mit Licht der Wellenlänge 313 nm, waren die korrespondierenden geometrischen Isomeren, denen die syn-Konfiguration zufällt. Dies ergab sich im wesentlichen aus der leichten thermischen Rückwandlung zur stabilen Ausgangsverbindung, den ähnlichen elektromagnetischen Absorptionsspektren und dem Abschirmeffekt der anisotropen Carbonylgruppe auf die Lage der Vinyl-Protonen im Kernresonanzspektrum.

Alle Reaktionen zeigten im UV-Spektrum (Isopropanol) gute isobestische Punkte, und nach kurzer Zeit wurde ein photostationärer Zustand erreicht.

Bei der Bestrahlung mit kurzwelligem Licht der Wellenlänge 254 nm wurde ebenfalls geometrische Isomerisierung beobachtet, zusätzlich verschwand die langwellige Absorptionsbande, Spuren von Sauerstoff verlangsamten diese Reaktion, und deren Geschwindigkeit war eine Funktion der Wasserstoffdonoreigenschaft der Lösungsmittel ( $k_{rel.}$ : Isopropanol > Äthanol > Methanol). Der Einfluß von Sauerstoff (Triplettlöcher,  $^3\Sigma \rightarrow ^1\Delta$ ,  $\Delta E$  22 kcal/Mol [9]), und das Verhalten in den verschiedenen Lösungsmitteln läßt auf eine Radikalreaktion mit Triplettvorläufer der angeregten Laktone schließen. Die bei kurzwelligem Licht zusätzlich isolierten Produkte erwiesen sich als Folgeprodukte der Wasserstoffabstraktion der Laktone **9** bis **11** (Schema III).

Schema III. Produktbildung der Laktone **9** bis **11** in Isopropanol als Fn ( $\lambda$ )

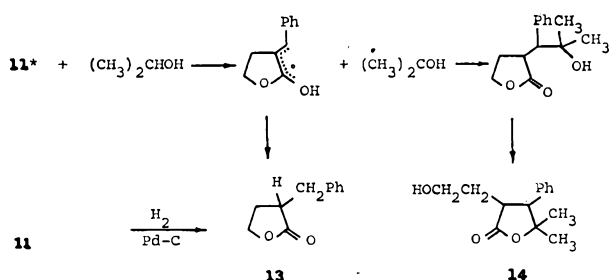
Die Struktur des Laktone **12** (Ausbeute 15%) ergab sich aus dessen Spektren und der quantitativen Bildung von Benzoesäure bei alkalischer Hydrolyse. Die *trans*-Stereochemie folgte auf Grund der 13-Hz-Kopplung (NMR) zwischen den beiden Ringprotonen. Diese Konfiguration ist in Übereinstimmung mit der wahrscheinlichen Bildung von **12** (Schema IV) durch H-Abstraktion des angeregten Laktone **9** und Radikalrekombination zu dem durch eine Wasserstoffbrücke



Schema IV: Wasserstoffabstraktion des angeregten **9**

sterisch fixierten intermediären **15**. Protonierung von der wenigst gehinderten Seite und thermische Cyclisierung geben das isolierte Folgeprodukt **12** der Wasserstoffabstraktion.

Die kurzweilige Bestrahlung von **11** ergab 4 $\gamma$ -Laktone in 30prozentiger Ausbeute, und die Struktur von **13** und die Konstitution von **14** wurden vollständig aufgeklärt. **14** folgt aus der H-Abstraktionsreaktion des angeregten  $\alpha$ -Benzal- $\gamma$ -butyrolaktone, Radikalrekombination und Rezyklisierung zum thermodynamisch stabileren Laktone **14**, währenddem Laktone **13** als Folge der abermaligen H-Abstraktion durch das intermediär gebildete Radikal auftritt (Schema V). Die restlichen Laktone zeigten mit **14** identische Massenspektren (Stereoisomere).



Schema V: Wasserstoffabstraktion des angeregten **11**

Das Verschwinden der *syn-anti*-Isomeren bei kurzweiliger Belichtung wurde als totale Quantenausbeute der Wasserstoffabstraktion angenommen und jeweils an den isobestischen Punkten im elektromagnetischen Absorptionsspektrum gemessen. Obwohl die Quantenausbeuten der geometrischen Isomerisierung recht hoch waren, verunmöglichten die kleinen spektralen Wechsel während der Belichtung eine genaue Erfassung dieser Werte.

Der Einfluß der Anregungsenergien auf die H-Abstraktionsreaktionen der Laktone **9** bis **11** erwies sich als besonders ausgeprägt (Tabelle 1).

Der dramatische Effekt auf die Reaktion der Verbindung **11** weist darauf hin, daß diese nur über den  $S_2$ -Zustand abläuft. Da jedoch ein Triplet, wie wir vom Einfluß des Sauerstoffes her wissen, die Wasserstoffabstraktion auslöst, muß entweder das Intersystem Crossing von  $S_2$  aus außerordentlich schnell oder die Rückkehr zum  $S_1$ -Zustand langsam vor sich gehen. Zudem zeigt das gänzliche Fehlen der Wasserstoffabstraktion bei der Anregung mit 313 nm Licht, daß das Intersystem Crossing zum reaktiven Triplet völlig ineffizient ist.

Tabelle 1.  $\Phi$  H-Abstraktion als  $F_n(\lambda)$

$\lambda$ [Å]	$\Phi_9^a)$	$\Phi_{10}^b)$	$\Phi_{11}^c)$
2537	0,026	0,0031	0,015
3130	0,035	0,0074	$< 1 \cdot 10^{-6}$
3650	0,00018	0,000067	
3800	0,062		
4050		0,0061	

a)  $2,88 \cdot 10^{-5}$  M.

b)  $8,15 \cdot 10^{-5}$  M.

c)  $6,7 \cdot 10^{-5}$  M.

Der Einfluß der Anregungswellenlängen bei **9** und **10** erwies sich als wesentlich komplexer. Kleine, doch endliche Ausbeuten wurden bei 365 nm Anregung beobachtet, währenddem höhere bei längerwelligem und kürzerwelligem Licht meßbar waren. Da die Wasserstoffabstraktion auch in diesen Fällen ausschließlich über den Triplet-Term abläuft, muß die Bevölkerung des reaktiven Triplets aus dem untersten angeregten Singulett-niveau heraus möglich sein. Der  $S_2$ -Zustand weist hingegen ineffiziente Rückkehr in den untersten Singulett-Term und ineffizientes Intersystem Crossing zum reaktiven Triplet auf. Das Auftreten von Wasserstoffabstraktion bei kürzerer Anregung steht mit diesem Bild nicht im Widerspruch, da die Anregung eines  $S_3$ -Zustandes die Desaktivierung zum untersten Singulett und Intersystem Crossing zum reaktiven Triplet ermöglichen kann.

Es zeigte sich, daß die Quantenausbeuten  $\Phi$  der Wasserstoffabstraktion außerordentlich von der Substratkonzentration abhängen. Ein Effekt, der in dieser

Art und diesem niedrigen Konzentrationsbereich zum erstenmal festgestellt wurde. Die ermittelten Löschedaten stimmen mit der bekannten Stern-Volmer-Gleichung [Gl. (1)] überein, die die Kinetik des bimolekularen Energietransfers beschreibt.

$$\frac{1}{\Phi} = \frac{1}{\Phi_0} + \frac{k_q \tau}{\Phi_0} [Q] \quad (1)$$

$\Phi$  = gemessene Quantenausbeute

$\Phi_0$  = Quantenausbeute in Abwesenheit eines Energieakzeptors (Löcher)

$\tau$  = Mittlere Lebenszeit des angeregten Zustandes

$k_q$  = Geschwindigkeitskonstante des bimolekularen Energietransfers

[Q] = Konzentration des Energieakzeptors

Die graphische Lösung dieser Gleichung führte zu den bekannten Geraden (Abb. 1), und aus deren Steigungen,

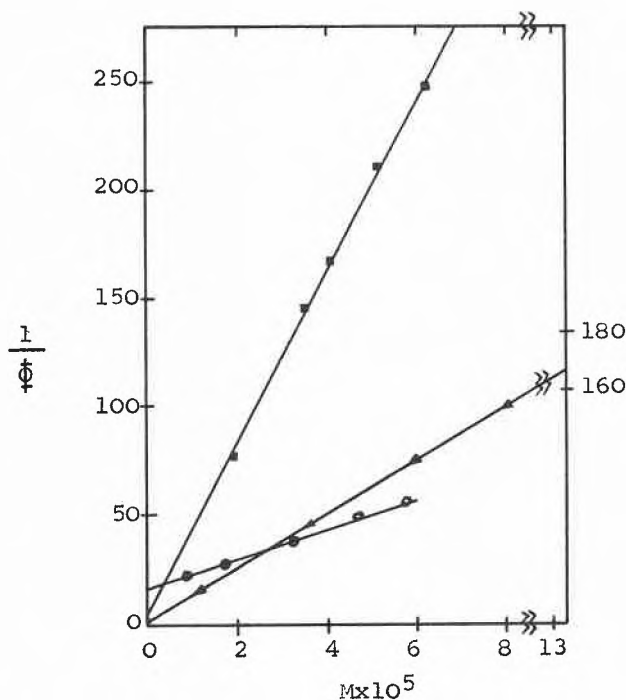


Abb. 1. Selbstlöschung der H-Abstraktion

● 9  
■ 10  
▲ 11

den Schnittpunkten mit der Y-Achse und der Annahme des diffusionskontrollierten Energietransfers wurden die relevanten Reaktionsparameter ermittelt (Tabelle 2).

Besonders auffallend sind die hohen Quantenausbeuten ( $\Phi_0$ ) bei der O-Konzentration eines Löschers, in unserem Fall bei O-Substratkonzentration, und die langen Lebenszeiten  $\tau$ . Diese Daten berechtigen zu den folgenden Schlüssen:

1. Die Lebenszeit des angeregten Zustandes, der für die Wasserstoffabstraktion verantwortlich ist, stimmt

Tabelle 2. Reaktionsparameter aus STERN-VOLMER

Lakton	$\Phi_0$	$\tau$ [sec]	$k_d$ [sec <sup>-1</sup> ]	$k_r$ [sec <sup>-1</sup> ]
9	0,072	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$40 \cdot 10^3$	$3,1 \cdot 10^3$
10	0,16	$23 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^3$	$0,69 \cdot 10^3$
11	0,44	$20 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^3$	$2,2 \cdot 10^3$

$k_r$  = Geschwindigkeitskonstante der Wasserstoffabstraktion

$k_d$  = Geschwindigkeitskonstante der Desaktivierung des angeregten Zustandes

$\tau$  = Mittlere Lebenszeit des angeregten Zustandes

bloß mit einem intermediär gebildeten Triplet über ein.

2. Die Linearität der Kurven rechtfertigt nur *einen* angeregten Zustand, der die Wasserstoffabstraktion auslöst.

3. Da Energietransfer nur effizient unter Erhaltung der Spinnultiplizität erfolgt, muß das Molekül zwei energetisch verschiedene Triplets aufweisen, die zu dem folgenden Reaktionsschema [Gl. (2) bis (6)] führen:



Die signifikanten Schritte werden durch Gl. (2) und (5) beschrieben, wobei (2) dem langlebigen oberen Triplet  $T_2$  Rechnung trägt und (5) dem spin-erlaubten exothermen Energietransfer zwischen gleichen Molekülen in verschiedenen Spinzuständen. Dieser *erstmal*s von uns beschriebene Vorgang ist als *direkter Beweis* für höher gelegene langlebige Triplets zu betrachten und ist in diesem Zusammenhang verantwortlich für die beobachtete Wellenlängenabhängigkeit<sup>1</sup>.

Den bisher geschilderten experimentellen Beobachtungen ist eindeutig zu entnehmen, daß die Wasserstoffabstraktionsreaktionen der Laktone 9 bis 11 einen höher angeregten Tripletzustand voraussetzen und dieser bei 9 und 10 *via* den unterst angeregten Singulettzustand ( $S_1$ ) und bei der Verbindung 11 *via* ein höher angeregtes Singulett ( $S_2$ ) erreicht wird. Die Frage nach der Multiplizität, die bei der geometrischen Isomerisierung von Bedeutung ist, bleibt jedoch offen. Tripletenergietransferversuche mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zeigten im Falle von 9, daß sich beide beobachteten Reaktionen mit Sensibilisatoren bis 57 kcal/Mol sensibilisieren lassen, darunter hingegen nur noch die geometrische Isomerisierung. Im Falle des Laktone 10 wurde eine solche Grenze bei 59 kcal/Mol festgestellt. Daß die syn-anti-Isomerisierung ebenfalls über den Tripletzustand

<sup>1</sup> Die Konzentrationsabhängigkeit wäre auch mit der Bildung eines inaktiven Triplet-Excimeren vereinbar. Dieser Alternativ-Mechanismus bietet jedoch keine Möglichkeit, den Wellenlängeneffekt befriedigend zu begründen.

stand abläuft, scheint deshalb plausibel. Die relativ genaue Bestimmung der  $T_2$ -Niveaus in den Laktone **9** und **10** durch Energietransferexperimente und die unabhängig davon gemessene Lage der  $T_1$ -Niveaus (Tabelle 3) zeigen *eindeutig*, daß der unterste Triplettzustand für den Selbstlöscheffekt verantwortlich ist [vgl. Gl. (5)] und die Bevölkung beider Zustände ( $T_2$  und  $T_1$ ) immer erfolgt, sobald die Laktone mit den geeigneten Wellenlängen angeregt werden.

Die hier geschilderten Laktone gehen zwei für die Symmetrie des Übergangszustandes charakteristische Reaktionen ein, nämlich Wasserstoffabstraktion, typisch für einen  $n-\pi^*$ -Übergang, und Isomerisierung um eine C=C-Doppelbindung, typisch für einen  $\pi-\pi^*$ -Übergang. Es darf angenommen werden, daß bei der Bevölkung des  $n-\pi^*$ -Überganges die Moleküle eine *planare* Anord-

Tabelle 3. Lage der Triplett-niveaus

	[ kcal ] [ M ]		Reaktivität
	9 Laktone	10	
$T_2$	~57	~59	H-Abstraktion geometrische Isomerisierung
$T_1$	43	41	
$\Delta E$	14	18	

\* Nach der Methode von D. F. EVANS [10] bestimmt.

nung um die exozyklische C=C-Doppelbindung aufweisen, hingegen eine verdrillte bei der Bevölkung des  $\pi-\pi^*$ -Überganges.

Die Übergänge zwischen diesen beiden möglichen Konfigurationen der angeregten Molekel werden auf Grund der elektronischen und vibratorischen Entkoppelung (Verschiebung der Frank-Condon-Potentialkurven) unwahrscheinlich, was als Konsequenz zu langlebigen, höher angeregten Zuständen führen muß. Möglicherweise läßt sich in Übereinklang mit weiteren Ergebnissen die Aussage, daß Moleküle mit langlebigen, höher angeregten Zuständen eine Carbonyl- oder ähnliche Gruppe und einen im Übergangszustand verdrillbaren  $\pi$ -Chromophoren aufweisen müssen, verallgemeinern.

Eine kürzlich untersuchte Reaktion [11] zeigte erstmals chemisch eindeutig, daß ungewöhnliche Desaktivierung auch aus einem untersten Term einer gegebenen Multiplizität heraus möglich ist. Die monochromatische Anregung von Dibenzoylmethan **16** mit 366 nm, 313 nm und 254 nm ergab zwei Produkte (**17** und **18**, Schema VI) in quantitativer Ausbeute. Das Verhältnis der gebildeten Photoprodukte war von der Anregungswellenlänge und der Temperatur abhängig (Tabelle 4), und die Quantenausbeuten der Bildung von **18** ( $\Phi_{18}$ ) zeigten eine große Abhängigkeit von Anregungswellenlängen und Temperatur (Tabelle 5).

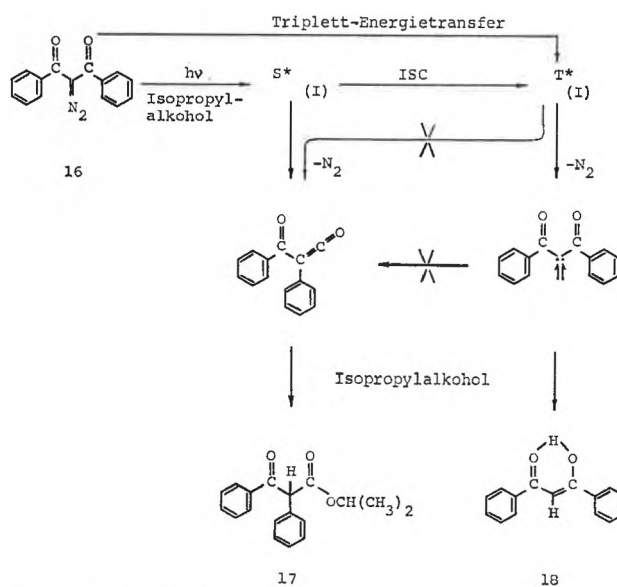
Da bei der triplettensensibilisierten Zersetzung von **16** ausschließlich **18** entsteht und diese Bildung durch

Tabelle 4. Produktionsverhältnis als  $F_n(\lambda, T)$ 

$\lambda$	18 : 17	
366 nm	1 : 0,80	} 297°K
313 nm	1 : 0,31	
254 nm	1 : 0,17 <sub>3</sub>	
Pyrex	1 : 20	77°K

Tabelle 5.  $\Phi_{18}$  als  $F_n(\lambda, T)$ 

	$\Phi_{18}$	
	T = 297°K	T = 233°K
366 nm	0,095	0,057
313 nm	0,18	0,17
254 nm	0,22	0,21



Schema VI: Produktbildung

Sauerstoff stark inhibiert wird, darf das in Schema VI postulierte Reaktionsschema angenommen werden. Die beiden Produkte **17** und **18** sind als Folgeprodukte des Singulett- und Triplettketokarbens aufzufassen, die primär bei der Photolyse von **16** entstehen.

Die quantitative Erfassung von **17** und **18** führt somit zur quantitativen Bestimmung der Singulett- und Triplett-Reaktivität von **16** und ist rechnerisch durch die folgenden Gleichungen [Gl. (7) und (8)] möglich:

$$\Phi_{17} = \frac{[18]}{[17]} \cdot \Phi_{18} \quad (7)$$

$$\Phi_{\text{total}} = \Phi_{17} \cdot (q + 1) + \Phi_{18} \cdot (y + 1) = 1 \quad (8)$$

$q$  = Faktor zur Berücksichtigung der physikalischen, strahlungslosen Desaktivierung des angeregten Singulettzustandes von **16** (Internal Conversion)

$\Phi_{17}$  = Quantenausbeute der Bildung von **17**

$y$  = Faktor zur Berücksichtigung der physikalischen, strahlungslosen Desaktivierung des angeregten Triplettzustandes von **16** (Intersystem Crossing)

$\Phi_{18}$  = Quantenausbeute der Bildung von **18**

Die Beziehung (7) liefert die Werte für die Quantenausbeuten der Bildung von 17 ( $\Phi_{17}$ ) (Tabelle 6), und Gl. (8) beschreibt die totale Desaktivierung des angeregten 16. Da letzteres weder Fluoreszenz noch Phosphoreszenz zeigt, sind die Faktoren  $q$  und  $y$  ein Maß für die Geschwindigkeit des strahlungslosen Zerfalls eines angeregten Singulett- bzw. Triplettzustandes relativ zu den entsprechenden Geschwindigkeiten der chemischen Reaktionen [Gl. (9) und (10)] aus den entsprechenden Niveaus.

$$S_1(16): \frac{k_{\text{chem. Desaktivierung}}}{k_1 \text{ strahlungsloser Zerfall}} = \frac{1}{q} \quad (9)$$

$$T_1(16): \frac{k_2 \text{ chem. Desaktivierung}}{k_3 \text{ strahlungsloser Zerfall}} = \frac{1}{y} \quad (10)$$

Die Faktoren  $q$  und  $y$  wurden so *gesucht*, daß Gl. (8) für alle Anregungswellenlängen möglichst gut erfüllt ist. Eine vernünftige Übereinstimmung wurde mit  $q = 8,5$  bzw.  $Y = 1,8_3$  erhalten (vgl. Tabelle 6).

Tabelle 6.  $\Phi_{II}$  aus Gl. (7),  $q + 1$  und  $y + 1$  aus Gl. (8) als  $F_n(\lambda)$

$\lambda$	$\Phi_{II}$	$q + 1$	$\Phi_{III}$	$y + 1$	$\Phi_{\text{total}}$
366 nm	0,076	9,5	0,095	2,8 <sub>3</sub>	0,99
313 nm	0,056	9,5	0,18	2,8 <sub>3</sub>	1,04
254 nm	0,038	9,5	0,22	2,8 <sub>3</sub>	0,98

Die Tatsache, daß  $q$  bzw.  $y$  für die drei Anregungswellenlängen identisch ist und die Gesamtquantenausbeute  $\Phi_{\text{total}}$  nicht signifikant von 1 abweicht, berechtigt die Annahme, daß die Produktbildung aus dem tiefsten angeregten Zustand einer gegebenen Multiplizität heraus erfolgt.

Quantitative Werte für die Population der  $S_1$ - und  $T_1$ -Niveaus können aus dem Produkt  $\Phi_{17} \cdot q$  und  $\Phi_{18} \cdot y$  ermittelt werden (Tabelle 7). Es zeigt sich dabei eindeutig, daß der auf  $\Phi_{17}$  und  $\Phi_{18}$  beobachtete Wellenlängeneffekt sich auf eine unterschiedliche Population des  $S_1$ - und  $T_1$ -Niveaus in Funktion der gewählten Anregungswellenlänge zurückführen läßt.

Tabelle 7. Population des  $S_1$  und  $T_1$ -Niveaus von 16 als  $F_n(\lambda)$

$\lambda$	$S_1$ in %	$T_1$ in %
366 nm	72	27
313 nm	~50	~50
254 nm	36	63

Dieses Verhalten kann durch zwei grundsätzlich verschiedene Desaktivierungskaskaden beschrieben werden.

1. Aus einem höher angeregten Singulett, z. B.  $S_2$  oder  $S_3$ , findet Intersystem Crossing zu  $T_2$  und rasche Rückkehr nach  $T_1$  (Internal Conversion) statt.

2. Es besteht eine Aktivierungsschwelle im  $S_1 - T_1$ -Übergang.

Die auf  $\Phi_{18}$  gemessenen Temperatureinflüsse (Tabelle 5) erlauben es, zwischen den beiden Kaskaden zu differenzieren. D. h. bei Gültigkeit von Mechanismus 1 dürfte sich kein Temperatureinfluß auf die Bildung der  $S_1$ - und  $T_1$ - Folgeprodukte (17 und 18) bemerkbar machen. Dieser Mechanismus ist deshalb auszuschließen, da er bloß dem Wellenlängeneffekt, nicht aber dem Temperatureinfluß Rechnung trägt (vgl. Tabelle 5). Die Annahme einer Aktivierungsschwelle im  $S_1 - T_1$ -Übergang (Mech. 2) scheint gerechtfertigt zu sein und vermag zumindest qualitativ die experimentellen Befunde zu erklären. Daß die Bildung von 18 bei der Bestrahlung von 16 durch Pyrex bei 77°K drastisch zugunsten von 17 reduziert wird (Tabelle 4), ist ein weiterer Hinweis auf die Gültigkeit dieses Mechanismus.

Die Größenordnung dieser Schwelle scheint einige kcal/Mol zu betragen. Dies folgt aus der Feststellung, daß bei kürzeren Anregungswellenlängen (313 nm und 254 nm) keine merkliche Beeinflussung von  $\Phi_{18}$  in den beiden gemessenen Temperaturbereichen (297°K und 233°K) auftritt. Die zusätzliche Energie von 13 kcal/Mol, die das Molekül durch Änderung mit Licht der Wellenlänge 313 nm gegenüber 366 nm erhält, genügt offenbar, die Aktivierungsenergie im  $S_1 - T_1$ -Übergang zu kompensieren.

Unsere Untersuchungen auf diesem Gebiet zeigten, daß einige in jüngerer Zeit erhobenen Postulate zur Erklärung photochemischer Reaktionsmechanismen mit Zurückhaltung zu betrachten sind. Als Beispiel kann das oft genannte nichtspektroskopische Triplett (Phantomtriplett) aufgeführt werden, das effizienten exothermen Energietransfer zwischen Donor und Akzeptor ermöglicht, obwohl die Lage der spektroskopischen Triplets endothermen ineffizienten Energietransfer zur Folge haben sollte [12]. Die wahrscheinlichere Erklärung für dieses Phänomen scheint die Existenz eines höher gelegenen relativ langlebigen Triplets im Sensibilisator zu sein, das den exothermen Energietransfer auf das Akzeptormolekül erlaubt. Experimentell manifestiert sich ein höher gelegener «aktiver» angeregter Zustand dieser Art so, indem die Sensibilisierungs-Effizienz eine Funktion der Sensibilisator-Konzentration werden muß. Dieser Effekt ist die logische Folge des spin-erlaubten bimolekularen und exothermen Energietransfers unter gleichen Molekülen [vgl. Gl. (5) und (6g)].

Eine gewisse Zurückhaltung bei der Interpretation von Wellenlängeneffekten ist ebenfalls geboten, solange der Temperatureinfluß auf den Reaktionsverlauf unbekannt ist. Aktivierungsbarrieren, die in den angeregten Zuständen einer Molekel auftreten und für die Folgeaktionen von Bedeutung sein können [13a], führen ohne Kenntnis von Temperatureinflüssen zu *irrtümlichen* Annahmen höher besetzter photochemisch aktiver Zustände.

Abschließend sei erwähnt, daß die Forderung nach «zusätzlicher Energie», die für einen photochemischen Reaktionsverlauf benötigt wird, ein gegenüber bisherigen Annahmen weit allgemeineres Phänomen darstellen kann (vgl. [13]).

Herrn Prof. K. SCHAFFNER danke ich für Korrespondenz vor Veröffentlichung des Manuskriptes.

### Literatur

- [1] F. WILKINSON in *Advances in Photochemistry* 3 (1964) 243, Wiley, New York/London/Sydney.
- [2a] M. BEER und H. LONGUET-HIGGINS, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1390; G. VISWANATH und M. KASHA, *ibid.* 24 (1955) 574.
- [b] S. P. MCGLYNN, F. J. SMITH und G. CILENTO, *Photochem. Photobiol.* 3 (1964) 269.
- [c] J. SIDMAN und D. S. McCLURE, *ibid.* 24 (1955) 757.
- [d] R. PRAISER, *ibid.* 25 (1956) 1112.
- [3a] N. J. TURRO, *Molecular Photochemistry*, Benjamin, New York/Amsterdam 1965, S. 61 et seq.
- [b] J. B. BIRKS, *Chem. Phys. Letters* 17 (1972) 370.
- [4a] R. W. HOFFMANN und K. R. EICKEN, *Tetrahedron Letters* 1968, 1759.
- [b] R. W. HOFFMANN und K. R. EICKEN, *Chem. Ber.* 102 (1969) 2987.
- [5a] E. F. ULLMAN und B. SINGH, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 1844.
- [b] B. SINGH und E. F. ULLMAN, *ibid.* 89 (1967) 6911.
- [c] B. SINGH, A. ZWEIG und J. B. GULLIVAN, *ibid.* 94 (1972) 1199.
- [6a] R. S. H. LIU und J. R. EDMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 213.
- [b] R. S. H. LIU, *ibid.* 90 (1968) 215.
- [c] R. S. H. LIU und D. M. GALE, *ibid.* 90 (1968) 1897.
- [d] R. S. H. LIU, *ibid.* 90 (1968) 1899.
- [e] R. S. H. LIU und R. E. KELLOGG, *ibid.* 91 (1969) 250.
- [f] R. S. H. LIU und J. R. EDMAN, *ibid.* 91 (1969) 1492.
- [g] K. S. Y. LAU, R. O. CAMPBELL und R. S. H. LIU, *Mol. Photochem.* 4 (1972) 315.
- [7a] Für einen Überblick siehe E. F. ULLMAN, *Acc. Chem. Res.* 1 (1968) 353.
- [b] J. GLOOR, K. SCHAFFNER und O. JEGER, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 1864.
- [c] H. WEHRLI, C. LEHMANN, P. KELLER, J. J. BONET, K. SCHAFFNER und O. JEGER, *ibid.* 49 (1966) 221 8.
- [8a] N. BAUMANN, M. SUNG und E. F. ULLMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 4157.
- [b] E. F. ULLMAN und N. BAUMANN, *ibid.* 90 (1968) 4158.
- [c] E. F. ULLMAN und N. BAUMANN, *ibid.* 92 (1970) 5892.
- [9] D. R. KEARNS, *Chem. Rev.* 71 (1971) 395.
- [10] D. F. EVANS, *J. Chem. Soc.* 1957, 1351.
- [11] N. BAUMANN, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 2717.
- [12a] G. S. HAMMOND und J. SALTIEL, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2515.
- [b] J. SALTIEL und G. S. HAMMOND, *ibid.* 85 (1963) 2516.
- [13a] J. MICHL, *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1971) 523.
- [b] R. B. CUNDALL und D. A. ROBINSON, *Chem. Phys. Letters* 14 (1972) 438.
- [c] M. F. THOMAS, M. I. BARRADAS und B. STEVENS, *ibid.* 17 (1972) 160.

## 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)

## Asymmetric Hydrocarboxylation of Olefines by Chiral Palladium Complexes\*

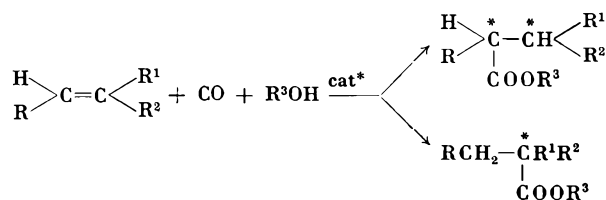
### Summary

Asymmetric induction up to 14% have been obtained in the hydrocarboxylation of olefinic hydrocarbons with carbon monoxide and alcohols in the presence of PdCl<sub>2</sub> and (–)-DIOP\*\*.

In spite of the very rapid development of asymmetric homogeneous catalysis by transition metal complexes<sup>1,2,3,4,5</sup> and of the large potential interest of the one step synthesis of optically active carboxylic esters and acids from non optically active olefines, no asymmetric hydrocarboxylation (Scheme) has been reported up to now.

\* Received July 26, 1973.

\*\* DIOP: abbreviation for 2,3-O-isopropylidene-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)butane.



R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> = H, Alkyl or aryl groups

cat\* = metal complex containing asymmetric ligand.

<sup>1</sup> G. CONSIGLIO, C. BOTTEGHI, C. SALOMON, and P. PINO, *Angew. Chem.* 85 (1973) 663, and references therein.

<sup>2</sup> C. SALOMON, G. CONSIGLIO, C. BOTTEGHI, and P. PINO, *Chimia* 27 (1973) 215.

<sup>3</sup> H. B. KAGAN and T. P. DANG, *J. Amer. Chem. Soc.* 94 (1972) 6429.

<sup>4</sup> B. BOGDANOVIC, B. HENC, B. MEISTER, H. PAULING, and G. WILKE, *Angew. Chem.* 84 (1972) 1070.

<sup>5</sup> G. CONSIGLIO and C. BOTTEGHI, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 460.

<sup>6</sup> F. PIACENTI, M. BIANCHI, and R. LAZZARONI, *Chim. Ind. (Milan)* 50 (1968) 352, and references therein.

Table 1. Asymmetric hydrocarboxylation of olefines in the presence of PdCl<sub>2</sub> and (-)-DIOP (molar ratio 1/2) at 100°C. [PdCl<sub>2</sub>/olefine ≅ 1/200; olefine ≅ 0.1 mol; alcohol = 50 ml]

Olefine	Alcohol	Reaction time (hrs)	pCO <sup>a</sup> (at)	Con- version <sup>b</sup> %	Yield <sup>c</sup> %	Optically active reaction product			
						$\alpha_D^{25} (l=1)$	Configu- ration	Optical purity, %	
butene-1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	73	300	95	80	ethyl 2-methylbutanoate <sup>d</sup>	+ 1.32	S	7.6 <sup>e</sup>
cis-butene-2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	5	350	n. d.	n. d.	ethyl 2-methylbutanoate <sup>d</sup>	- 1.25	R	7.2
3-methylbutene-1	CH <sub>3</sub> OH	27	280	50	45	methyl 2,3-dimethylbutanoate	+ 2.96 <sup>f</sup>	S	10.3 <sup>g</sup>
styrene	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH <sup>h</sup>	20	300	95	68	ethyl hydratropate	+ 1.62 <sup>i</sup>	S	2.3 <sup>l</sup>
$\alpha$ -methylstyrene	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH <sup>h</sup>	43	300	70	40	ethyl 3-phenylbutanoate	+ 4.92	S	9.7 <sup>m</sup>
$\alpha$ -methylstyrene	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	117	300	90	80	isopropyl 3-phenylbutanoate	+ 3.94	S	14.2 <sup>m</sup>

<sup>a</sup> Measured at room temperature.

<sup>b</sup> G.l.c. evaluation.

<sup>c</sup> Moles of esters recovered / Moles starting olefines.

<sup>d</sup> Isolated through rectification from the reaction mixture.

<sup>e</sup> Calculated assuming for the optically pure (+)(S) ethyl 2-methylbutanoate  $\alpha_D^{25} (l=1) + 17.3$

<sup>f</sup> Extrapolated from a 30% solution in methyl 4-methylpentanoate.

<sup>g</sup> Calculated taking for the optically pure (+)(S) methyl 2,3-dimethylbutanoate  $\alpha_D^{20} (l=1) + 28.8^g$ .

<sup>h</sup> In the presence of catalytic amount of HCl.

<sup>i</sup> Extrapolated from a 21% solution in methyl 3-phenylpropanoate.

<sup>l</sup> Calculated taking for the optically pure (+)(S) ethyl hydratropate  $\alpha_D^{21} (l=1) + 71.2^{10}$ .

<sup>m</sup> Determined on the corresponding (+)(S)-3-phenylbutanoic acid<sup>11</sup>, obtained through saponification.

The most largely investigated catalysts for the olefines hydrocarboxylation are cobalt<sup>6</sup> and palladium compounds<sup>7,8</sup>. However, as the synthesis of esters in the presence of cobalt catalysts requires temperatures of at least 140°C, whereas in the presence of palladium catalysts the synthesis can occur even at 50°C, palladium complexes were chosen for our investigation. As asymmetric ligand (-)-DIOP was used which has already given interesting results in other asymmetric catalytic syntheses<sup>1,2,3,5</sup>.

Adding the above ligand to alcoholic solutions of PdCl<sub>2</sub> and working at 100°C and 350 to 450 at of carbon monoxide the results shown in the table were obtained.

As already described in the literature the reaction is rather selective, the main secondary product being the saturated ether, resulting from the addition of the alcohol to the olefinic substrate. Under similar reaction conditions, the hydrocarboxylation rate is in general larger using (-)-DIOP than using triphenylphosphine<sup>7</sup> as ligand; however, the rate is by far smaller than that observed in the rhodium catalyzed asymmetric hydroformylation in the presence of the same ligand<sup>1,2</sup>.

A significant optical activity was observed in the esters obtained from the hydrocarboxylation of aliphatic vinyl and internal olefines and of conjugated olefines containing a phenyl ring like styrene. As in the case of the asymmetric hydroformylation *cis*-butene-2, although having a C<sub>2v</sub> symmetry, yields optically active methyl 2-methylbutanoate.

Contrarily to the hydroformylation, the hydrocarboxylation of  $\alpha$ -methylstyrene in ethanol occurs with a higher asymmetric induction than the styrene hydrocarboxylation; a higher optical yield has been obtained using isopropanol instead of ethanol.

As in the case of the hydroformylation asymmetric induction has been observed both when the asymmetric carbon atom is generated by addition of a carbon monoxide group ( $\alpha$ -olefines and internal disubstituted olefines) and by addition of an hydrogen atom (vinylidene olefines) to an olefinic prochiral carbon atom. Further investigations are in progress to improve the optical yield, to extend the scope of the reaction and to clarify the influence of the structure of the ligand and of the reaction variables on the asymmetric induction.

We thank Mr. M. MARCHETTI for experimental assistance.

CARLO BOTTEGHI, GIAMBATTISTA CONSIGLIO,  
and PIERO PINO

Technisch-Chemisches Laboratorium der  
Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

<sup>7</sup> K. BITTLER, N. V. KUTEPOW, D. NEUBAUER, and H. REIS, *Angew. Chem.* 80 (1968) 352.

<sup>8</sup> J. TSUJI, *Accounts Chem. Res.* 2 (1969) 96.

<sup>9</sup> A. MARTINEZ, A. ROMEO, and V. TORTORELLA, *Gazz. Chim. Ital.* 97 (1967) 96.

<sup>10</sup> H. PRACEIUS, *Liebigs Ann. Chem.* 634 (1960) 18.

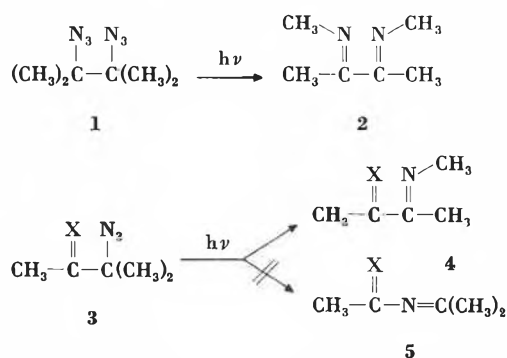
<sup>11</sup> D. J. CRAM, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 2137.

# Darstellung von Schiff'schen Basen des Diacetyls und seiner Monooximderivate<sup>o</sup>

## Summary

Irradiation of 3-azido-3-methyl-2-butanone and its oxime derivatives leads to the formation of Schiff bases of biacetyl and its monooxime derivatives. No products formed by migration of the hetero-substituted group were observed.

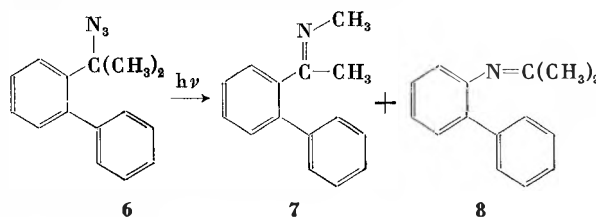
Im Rahmen unserer Untersuchungen über das photochemische Verhalten vicinal-substituierter tertiärer Alkylazide<sup>1</sup> berichteten wir<sup>2</sup> kürzlich über die Darstellung von Verbindung 2. Da nun aliphatische Schiff'sche Basen des Diacetyls und seiner Monooximderivate auf konventionellem Wege nur schwer zugänglich sein dürften und auch in der Literatur nicht beschrieben werden, untersuchten wir das photochemische Verhalten der Azide 3.



X = a): 0, b): NOH, c): NOCH<sub>3</sub>, d): NOCOCH<sub>3</sub>

Belichtung von 3 führt jeweils zur ausschließlichen Bildung von 4 und bietet so einen leichten Zugang zu dieser Verbindungsklasse. Von Interesse erscheint uns, daß auch hier, wie bei den meisten vicinal-substituierten Aziden, nur Verschiebung der Methylgruppe und nicht die des substituierten Restes beobachtet wird, d. i. im speziellen Fall konnte 5 weder direkt noch an Hand von Folgeprodukten nachgewiesen werden. Da nun z. B. bei Bestrahlung des Azids 6 sowohl 7 wie auch 8 gebildet werden<sup>3</sup>, dürften wohl elektronische Wechselwirkungen zwischen dem Heterosubstituenten und dem Reaktionszentrum als Ursache für dieses Verhalten von Bedeutung sein, da sterische Faktoren wie auch Hybridisierungsunterschiede keine größere Rolle zu spielen scheinen.

<sup>o</sup> Eingegangen am 7. August 1973.



## Experimenteller Teil

3a und 3b wurden nach den Literaturangaben<sup>4</sup>, 3c (Sdp. 34°/2 mm) aus 3b durch Umsetzung mit CH<sub>3</sub>J und Ag<sub>2</sub>O, 3d (Sdp. 85°/0,4 mm) aus 3b durch Kochen mit Essigsäureanhydrid dargestellt.

Die Belichtungen wurden in Pentan bei Raumtemperatur in einer Pyrexglasapparatur mit einer Lampe НРК-125 W (Philips) durchgeführt. Der Umsatz nach etwa 50stündiger Belichtung von 2 g/100 ml betrug 70 bis 80%.

Das in Pentan schwerlösliche 4b (Schmp. 102 bis 107°) wurde direkt durch Filtration isoliert, die anderen (flüssigen) Verbindungen wurden gaschromatographisch (4a: SF 96/Chromosorb P bei T = 30°, 4c und 4d: 20% Qualon/Chromosorb P bei T = 80 bzw. 100°) rein erhalten und mittels den in Tabelle 1 angegebenen spektroskopischen Daten identifiziert. Sämtliche Verbindungen 4 sind nur im Kühlschrank über längere Zeit stabil.

Tabelle 1

Verbindung	NMR (CDCl <sub>3</sub> ) (δ in ppm/TMS) (Multipl.) (Intens.)			IR (CCl <sub>4</sub> ) (ν̄ in cm <sup>-1</sup> )
3a	1,40 (s) (6),	2,25 (s) (3)		2100, 1735
3b	1,45 (s) (6),	1,95 (s) (3),	8,2 (OH) (1)	3600, 2100, 1670
3c	1,40 (s) (6),	1,90 (s) (3),	3,90 (s) (3)	2100, 1670
3d	1,55 (s) (6),	2,05 (s) (3),	2,12 (s) (3)	2100, 1790, 1665
4a	1,90 (s) (3),	2,30 (s) (3),	3,35 (s) (3)	1710, 1650
4b	2,02 (s) (3),	2,04 (s) (3),	3,30 (s) (3)	3620, 1635
			8,9 (OH) (1)	
4c	1,85 (s) (3),	1,96 (s) (3),	3,10 (s) (3)	1650
			3,84 (s) (3)	
4d	2,09 (s) (3),	2,10 (s) (3),	2,20 (s) (3)	1785, 1640
			3,30 (s) (3)	

P. MARGARETHA<sup>5</sup> und H. STEFFEN  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Abteilung Strahlenchemie  
D-4330 Mülheim an der Ruhr (BRD)

<sup>1</sup> S. SOLAR, E. KOCH, J. LEITICH, P. MARGARETHA und O. E. POLANSKY *Mh. Chem.* 104 (1973) 220.

<sup>2</sup> P. MARGARETHA und S. SOLAR, *Angew. Chem.* 84 (1972) 1102.

<sup>3</sup> R. A. ABRAMOVITCH und E. P. KYBA, *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1971) 1537.

<sup>4</sup> M. FORSTER und F. VAN GELDEREN, *J. Chem. Soc.* 1911, 241.

<sup>5</sup> Derzeitige Anschrift: Département de Chimie Organique, Université de Genève, CH-1205 Genève.

## Reaktionen von Hexahydro-phenanthrenon-(1)-Derivaten<sup>\*1</sup>

### Summary

A variety of reactions of hexahydro-phenanthrene derivatives with an acyl-oxanorbornadiene- or an acyl-cyclohexadiene-diol-function are described.

\* Eingegangen am 8. August 1973 (Vorläufige Mitteilung).

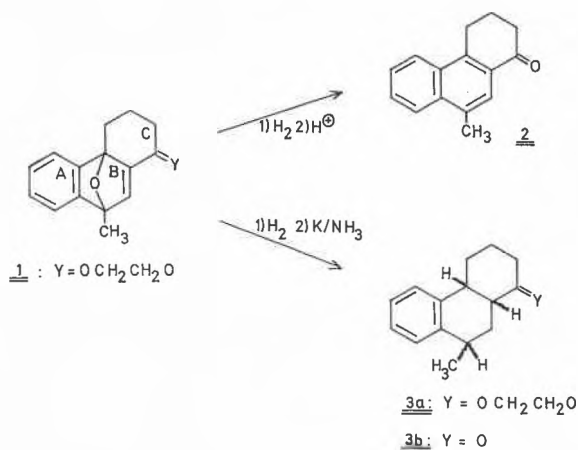
Kürzlich beschrieben wir einfache Synthesen für tri- und tetrazyklische Verbindungen mit Acyl-oxanorbornadien- und Acyl-cyclohexadien-1.2-diol-Struktur (Vgl. 1 und

<sup>1</sup> Polyzyklische Mitteilungen, III. Mitteil., II. Mitteilung, s. Lit.<sup>3</sup>.

4)<sup>2,3</sup>. Diese Systeme sind zahlreichen Abwandlungen zugänglich; über einige wird hier am Beispiel der besonders leicht zugänglichen Hexahydro-phenanthren-Derivate **1** und **4**<sup>3</sup> berichtet.

### 1) Abwandlungen des Oxanorbornadiens **1**

Nach Hydrierung der C=C-Doppelbindung von **1** mit Platin/Aktivkohle in Dioxan (10 Min. bei Raumtemperatur) und Filtration des Katalysators gelangt man durch 10-min. Kochen des Filtrats mit konzentrierter Salzsäure zum Tetrahydro-phenanthren **2**<sup>4</sup> oder durch



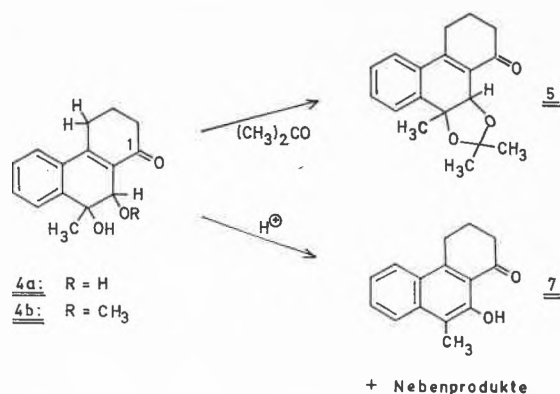
Reduktion mit Kalium in flüssigem Ammoniak bei  $-78^\circ$  zum Oktahydro-phenanthren **3a**. **3a** liefert mit 10-proz. Schwefelsäure das Keton **3b**. Gaschromatogramme und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **3** legen nahe, daß ein Gemisch der vier möglichen Racemate vorliegt.

### 2) Abwandlungen der Cyclohexadien-1.2-diol-Derivate **4**

#### a) Acetonid-Bildung und Aromatisierung des Ringes B

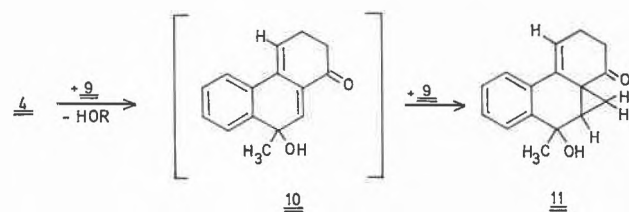
Das aus **1** und Wasser in Gegenwart von Säurespuren leicht zugängliche **4a**<sup>3</sup> bildet sowohl mit Aceton/Perchlorsäure als auch mit Aceton/Kupfersulfat das Acetonid **5**. Demnach handelt es sich bei **4a** um ein *cis*-Diol<sup>5</sup>. Durch Hydrierung mit Platin/Aktivkohle in Dioxan geht **5** unter Absättigung der C=C-C=O-Funktion in das Acetonid des *cis*-9.10-Dihydroxy-9-methyl-1.2.3.4.9.10.11.12-oktahydro-phenanthrens (**6**) über.

Versuche zur Aromatisierung von **4a** oder des analogen Methoxyols **4b**<sup>3</sup> mit konz. Mineralsäuren oder Lewis-Säuren unter verschiedenen Bedingungen führen häufig zu Substanzgemischen<sup>6</sup>. Das Dehydratisierungsprodukt **7** entsteht vorwiegend (etwa 50%) durch 90-min. Kochen von **4a** mit Methanol/konz. Salzsäure; hauptsächliches Nebenprodukt ist hierbei 1-Methoxy-9-methyl-phenanthren<sup>3,6</sup>.



#### b) Epoxidierung und Cyclopropanierung von **4**

Während sich **4b** an der tetrasubstituierten, 11.12-ständigen Doppelbindung mit 30-proz. Wasserstoffperoxid alkalisch glatt zum  $\alpha,\beta$ -Epoxyketon **8** umsetzen läßt, nehmen Versuche zur Cyclopropanierung dieser C=C-Funktion mit Dimethyloxosulfoniummethylenid (**9**)<sup>7</sup> einen überraschenden Verlauf: Sowohl bei der Umsetzung von **4a** und **4b** als auch von **5** mit überschüssigem Ylid **9** in Dimethylsulf-



oxid/Tetrahydrofuran (1:9) bei  $-20^\circ$  bildet sich in guten Ausbeuten das Cyclopropylketon **11**. Die Konstitution **11** folgt eindeutig aus den unten angegebenen analytischen und spektroskopischen Daten. So zeigt z. B. das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **11** ein AMX-System für drei Cyclopropylprotonen sowie ein aufgespaltenes Vinylproton (H<sup>4</sup>).

Vermutlich bewirkt das Ylid **9** zunächst eine 1.4-Eliminierung von H-OR zum Methylcyclohexadienol **10**, welches anschließend – im Sinne einer Abfangreaktion – durch **9** selektiv<sup>8</sup> an der zur C=O-Gruppe  $\alpha,\beta$ -ständigen C=C-Doppelbindung zu **11** cyclopropaniert wird<sup>9</sup>. Im Einklang mit dieser Annahme reagieren **4** und **5** unter analogen Bedingungen auch mit anderen Basen, z. B. mit Kalium-tert.-butanolat. Dabei gelang es noch nicht, aus dem resultierenden Substanzgemisch **10** oder ein anderes Folgeprodukt von **4** oder **5** zu isolieren.

Die potentielle Bedeutung der Verbindungen **2** bis **5**, **7** und **11** liegt darin, daß mit Hilfe der 1-ständigen Carbonylgruppe die Angliederung eines *trans*-anellierten Fünfringes D mit angularer Methylgruppe nach bekannten Methoden<sup>10</sup> möglich sein sollte.

Da unser Verfahren zur Darstellung von **1** und **4**<sup>2,3</sup> auch die Einführung von Methoxygruppen in den Ring

A erlaubt<sup>11</sup>, bietet sich hier ein Weg zur Synthese von funktionalisierten Östrogenen an. Entsprechende Versuche sind im Gang.

### Physikalische und spektroskopische Daten von 2, 3, 5 bis 8 und 11<sup>12</sup>

2<sup>4</sup>: Smp. 73° uncorr. (aus Petroläther 60°); Ausb. 50%.

3a: Öl, gereinigt durch Chromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester (95:5); Ausb. 90%; MS: M<sup>+</sup> bei m/e = 258; IR (KBr): kein C=O; <sup>1</sup>H-NMR<sup>13</sup>: 2.5–3.0 (m, 4H), 6.0 (m, 4H des Dioxolan-Ringes), 6.7–9 (m, 14H, darin erkennbar 4 Methyldoublets mit J = 6.5 Hz von τ = 8.5–8.8).

3b: Öl, MS: M<sup>+</sup> bei m/e = 214; IR (Film): ν<sub>CO</sub> = 1715/cm; <sup>1</sup>H-NMR: 2.6–3.1 (m, 4H), 6.65–9.2 (m, 14H, darin erkennbar 4 Methyldoublets mit J = 6.5 Hz von τ = 8.5–8.8); 2,4-Dinitrophenylhydrazon von 3b: Smp. 226–228° (aus Dioxan/Wasser).

5: Smp. 138–139° (aus Cyclohexan); Ausb. 85%; IR (KBr): ν<sub>CO</sub> = 1660/cm, kein OH; <sup>1</sup>H-NMR: 2.2–2.72 (m, 4H), 5.1 (s, 1H, H<sup>10</sup>), 6.9–8.1 (m, 6H), 8.48, 8.61 und 8.97 (jeweils s und 3H).

6: Smp. 71–72° (aus Dioxan/Petroläther); Ausb. 81%; IR (KBr): kein OH, C=O und C=C; UV (Methanol): 260 (2.12), 264 (2.55), 272 (2.46); Minimum: 269 (2.40); <sup>1</sup>H-NMR: 2.3–3.0 (m, 4H), 5.98 (s, breit, 1H), 7.28 (breites q, 1H), 7.5–8.9 (m, 15H, darin enthalten Methylsingulets bei τ = 8.48 und 8.62), 9.0 (s, 3H). 7: gelbe Nadeln vom Smp. 131–132° (aus Methanol/Wasser), IR (KBr): OH infolge starker Verbreiterung nicht lokalisierbar, ν<sub>CO</sub> = 1635/cm; <sup>1</sup>H-NMR: –2.3 (s, 1H, OH), 1.8–2.8 (m, 4H), 6.63 (t, 2H am C<sup>4</sup>), 7.23 (t, 2H am C<sup>2</sup>), 7.52 (s, 3H), 7.75 (m, 2H am C<sup>3</sup>).

8: Smp. 155–156° (aus Ligroin); Ausb. 55%; IR (KBr): ν<sub>OH</sub> = 3540/cm und ν<sub>CO</sub> = 1700/cm; <sup>1</sup>H-NMR: 2.2–2.9 (m, 4H), 5.46 (s, 1H, H<sup>10</sup>), 6.63 (s, 3H), 6.9–8.4 (m, 7H, davon OH bei τ = 7 austauschbar), 8.72 (s, 3H).

11: Smp. 124–125° (aus Äther/Petroläther); Ausb. 75%; MS: M<sup>+</sup> bei m/e = 240; IR (KBr): ν<sub>OH</sub> = 3470/cm und ν<sub>CO</sub> = 1695/cm; <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz): 2.2–2.8 (m, 4H), 3.62 (m, 1H, H<sup>4</sup>), 7.3 (m, 4H am C<sup>2</sup> und C<sup>3</sup>), 7.61 (dd, J<sub>1</sub> = 8.5 Hz, J<sub>2</sub> = 6.5 Hz, 1 Cyclopropyl-H, H<sup>10</sup>), 7.85 (breit, 1H, OH), 8.40 (dd, J<sub>1</sub> = 8.5 Hz, J<sub>2</sub> = 4 Hz, 1 Cyclopropyl-H), 8.58 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 9.02 (dd, J<sub>1</sub> = 6.5 Hz, J<sub>2</sub> = 4 Hz, 1-Cyclopropyl-H).

### Danksagung

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung.

### WERNER TOCHTERMANN und GERD STUBENRAUCH

Fachbereich Organische und Makromolekulare Chemie, Fachgebiet Chemie der Techn. Gewerbe, Technische Hochschule D-61 Darmstadt (BRD), Neckarstraße 3

- <sup>2</sup> G. STUBENRAUCH, K. REIFF, U. SCHUMACHER und W. TOCHTERMANN, *Tetrahedron Letters* (London) 1973, 1549.
- <sup>3</sup> K. REIFF, U. SCHUMACHER, G. STUBENRAUCH und W. TOCHTERMANN, *Tetrahedron Letters* (London) 1973, 1553.
- <sup>4</sup> M. M. COOMBS, S. B. JAITLY und F. E. H. CRAWLEY, *J. Chem. Soc. (C)* 1970, 1266; dort frühere Literatur.
- <sup>5</sup> S. H. GOH und R. G. HARVEY, *J. Amer. Chem. Soc.* 95 (1973) 242.
- <sup>6</sup> Einzelheiten s. Dissertation G. STUBENRAUCH, Universität Heidelberg 1973.
- <sup>7</sup> E. J. COREY und M. CHAYKOVSKY, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 866; 87 (1965) 1345.
- <sup>8</sup> Welches Stereoisomere hier selektiv gebildet wird, ist noch nicht geklärt.
- <sup>9</sup> Zur Cyclopropanierung eines linear konjugierten Dienons siehe J. A. MARSHALL und R. A. RUDEN, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 659.
- <sup>10</sup> Siehe dazu: W. S. JOHNSON, J. W. PETERSEN und C. D. GUTSCHE, *J. Amer. Chem. Soc.* 67 (1945) 2274; 69 (1947) 2942; D. K. BANERJEE, S. CHATTERJEE, C. N. PILLAI und M. V. BHATT, *ebenda* 78 (1956) 3769; L. VELLUZ, G. NOMINÉ und J. MATHIEU, *Angew. Chem.* 72 (1960) 725; L. VELLUZ, J. VALLS und G. NOMINÉ, *ebenda* 77 (1965) 185; *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* 4 (1965) 181; sowie L. F. FIESER und M. FIESER, *Steroide*, Verlag Chemie, Weinheim 1961, S. 528 ff.; N. ANAND, J. S. BINDRA und S. RANGANATHAN, *Art in Organic Synthesis*, Holden-Day, San Francisco 1970, S. 1, 173 ff.
- <sup>11</sup> R. W. HOFFMANN, *Dehydrobenzene and Cycloalkynes*, Verlag Chemie, Weinheim 1967.
- <sup>12</sup> Alle neuen Verbindungen lieferten befriedigende Elementaranalysen.
- <sup>13</sup> τ-Skala, alle Spektren in CDCl<sub>3</sub> bzw. CDCl<sub>3</sub>/D<sub>2</sub>O, Varian-A-60- oder HA-100-Gerät.

## Vortragsreferate

### Berner Chemische Gesellschaft

18. Mai 1973

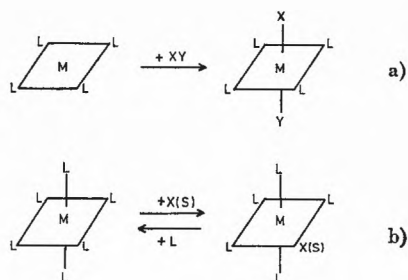
HARTWIG KELM (Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt, 6000 Frankfurt am Main, Robert-Mayer-Straße 11), *Ligandenreaktivität von Koordinationsverbindungen und homogene Katalyse*

Die erheblichen Fortschritte in der Komplexchemie während der letzten Jahre haben zur Entwicklung neuer Teilgebiete geführt, unter denen die homogene Katalyse durch Koordinationsverbindungen von besonderer Bedeutung ist. Dieser Aspekt der Komplexchemie wird zur Zeit gleichzeitig von der theoretischen und der experimentellen Seite her erforscht und findet bereits Anwendungen, die sich von der technologi-

schon Chemie bis zur Biochemie hin erstrecken. Ein Gesamtüberblick der Entwicklungen ist bei dieser Divergenz kaum noch möglich, zumal eine konsistente, umfassende Theorie der katalytischen Wirksamkeit der Komplexverbindungen noch nicht zur Verfügung steht.

Zur Verdeutlichung der Wirkungsweise von Komplexverbindungen als Katalysatoren läßt sich eine Gegenüberstellung der Anforderungen, die an einen Katalysator gestellt werden, und deren mögliche Erfüllung durch eine Komplexverbindung, heranziehen, ein Verfahren, das bereits an anderer Stelle angewandt wurde<sup>1–3</sup>.

Die zur Zeit allgemein akzeptierte Vorstellung über die Wirkungsweise eines Katalysators beinhaltet die Bildung einer mehr oder weniger labilen Verbindung zwischen Katalysator und wenigstens einem der an der katalysierten Reaktion beteiligten Reaktanten. Dabei wird der an einer geeigneten freien Anknüpfungsstelle des Katalysators vorübergehend aufgenommene Reaktant durch diese Bindung chemisch aktiviert.



Schema 1

Komplexverbindungen können fast immer, wie im Schema 1 angedeutet, im Rahmen eines Gleichgewichts Liganden X gegen Liganden Y austauschen oder als koordinativ ungesättigte Verbindungen unter Erhöhung der Koordinationszahl neuen Liganden, d.h. potentiellen Reaktanten, eine Verknüpfungsstelle zur Verfügung stellen.

Die Bindungsverhältnisse zwischen Katalysatorkomplex  $ML_n$  und Reaktant X oder Y können bei einfachen Komplexverbindungen mit Hilfe der Ligandenfeldtheorie bzw. der MO-Theorie qualitativ recht gut beschrieben werden. Eine quantitative Behandlung erweist sich vor allem bei Komplexverbindungen mit gemischter Ligandensphäre als äußerst schwierig, ja meist als zur Zeit undurchführbar. Die aus den theoretischen Konzepten hergeleiteten Vorstellungen einer dativen  $\sigma$ -Bindung, bei der Elektronen vom Liganden auf das Zentralion übertragen werden, und einer sich gegebenenfalls überlagernden  $\pi$ -Bindung, bei der unter günstigen Bedingungen Elektronen vom Zentralion in meist antibindende Orbitale des Liganden zurückfließen (back-bonding), lassen sich durch Änderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften der betreffenden Liganden nachweisen.

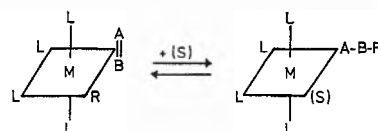
Für den physikalischen Nachweis der erwähnten Bindungstypen sind vor allem die Schwingungsspektroskopie<sup>4</sup> und die Kernresonanzmethoden<sup>5</sup> zu erwähnen. Einflüsse der  $\sigma$ -Bindung auf die chemische Reaktivität der Liganden lassen sich an sehr einfachen Beispielen, wie etwa der stark erhöhten Protonenaustauschgeschwindigkeiten bei Aquo- und Aminokomplexen oder der verstärkten Bereitschaft zu nukleophiler Substitution am Liganden, d.h. der katalysierten Hydrolyse von Estern und Peptiden, demonstrieren<sup>6</sup>. Die schwermetallhaltigen Spaltungsenzyme, wie etwa Carboxypeptidase, wirken im Sinne solcher «Supersäuren»<sup>7</sup>. Der Rückbindungseffekt dagegen läßt sich durch erhöhte Basizität des Liganden oder eine verbesserte elektrophile Substitution veranschaulichen<sup>8</sup>.

Die zur Bindung mit dem Reaktanten X oder Y zur Verfügung stehenden Orbitale des Übergangsmetalls werden hinsichtlich Energie und Elektronendichte primär durch Art und Oxidationsstufe des Metalls bestimmt. Daneben ist jedoch auch eine Einwirkung im Sinne einer Modifizierung durch die restlichen Liganden L des Katalysatorkomplexes auf die Bindungen der Liganden X und Y festzustellen<sup>9</sup>. Hier üben die zur  $\pi$ -Bindung befähigten Vertreter der Liganden L einen deutlichen Einfluß auf den  $\pi$ -Bindungseffekt zu X bzw. Y aus. Die somit denkbare, mehrfache Beeinflussung der Orbitale von M, die zur Bindung des potentiellen Reaktanten benutzt werden, macht es verständlich, daß eine besondere Katalysatoreigenschaft der Komplexverbindungen in der Aufnahme und Stabilisierung von reaktiven Zwischenprodukten R zu sehen ist. Als solche Addukte sind Hydrido-, Alkylo-, Acylo- und Carben-Komplexe anzusehen, deren Stabilitäten und Reaktivitäten zum Teil ausführlich untersucht wurden<sup>10</sup>.

In einigen Fällen entstehen solche Addukte aus Koordinationsverbindung und reaktiven Zwischenprodukten R im Sinne einer Ligandenaufnahme gemäß Teil a des Schemas 1 (mit  $XY = H_2$ ,  $RX$ ,  $RCOX$  usw.) und ergeben stabile, isolier-

bare Komplexe  $ML_nXY$ . Aufgrund verschiedener Hinweise nimmt man an, daß dabei Elektronen vom Zentralion auf die neuen Liganden übergehen und bezeichnet daher diese Reaktionen als oxydative Additionen<sup>11</sup>. Gesonderte, detaillierte Untersuchungen<sup>12</sup> solcher Reaktionen haben gezeigt, daß es sich bei diesen Prozessen tatsächlich um eine Aktivierung des Wasserstoffs, Alkyl- oder Acylhalogenids handelt, wenn man etwa die Bindungsenergien im XY-Addenden mit den Aktivierungsparametern  $\Delta H^\ddagger$  und  $\Delta V^\ddagger$  für die Additionsreaktionen vergleicht.

Unter bestimmten Umständen können sowohl ungesättigte Liganden AB, die  $\sigma$ - und  $\pi$ -Anteile bei der Bindung zum Komplex aufweisen, als auch  $\sigma$ -gebundene Hydrido- oder Alkylo-Liganden R gleichzeitig vom Katalysatorkomplex aufgenommen werden. Diese Konstellation bietet, wie im Schema 2 angedeutet, die Möglichkeit einer Reaktion zwischen beiden Liganden AB und R innerhalb der ersten Ligandensphäre:

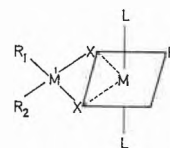


Schema 2

Die von links nach rechts verlaufende Reaktion stellt eine Insertion des ungesättigten Liganden AB in die Metall-R-Bindung dar und kann durch ein entsprechendes Angebot an Liganden AB bzw. R zu einer fortgesetzten Insertion oder einer Ablösung des Moleküls  $R-AB-R$  führen. Je nachdem, ob es sich beim Mehrfachbindungsträger AB um ein Acetylen, Äthylen, Kohlenmonoxid, Schwefeldioxid handelt und ob der Rest R eine Alkylgruppe oder ein Wasserstoffatom darstellt, können auf diese Weise Alkylkettenverlängerungs-<sup>13</sup>, Polymerisierungs-<sup>14</sup>, Carbonylierungs-<sup>10</sup>, Sulfonierungs-<sup>15</sup>, Hydrierungs-<sup>16</sup> oder Hydroformylierungsreaktionen<sup>17</sup> katalysiert werden. Diese Reaktionen sind teilweise schon recht ausführlich in Abhängigkeit von der Komplexstruktur, der Substratstruktur sowie von Temperatur und Lösungsmittel untersucht worden. Eine lückenlose Erklärung der Einzeleffekte ist jedoch noch nicht möglich.

Bezieht man die Reversibilität der Reaktion aus Schema 2 noch mit ein, so können unter Ausnutzung des labilen  $\sigma$ - $\pi$ -Gleichgewichts für den Liganden AB auch die beobachteten, katalysierten Decarbonylierungs-<sup>18</sup> und Isomerisierungs-<sup>19</sup>reaktionen verstanden werden. Selbst der gekoppelte Austausch einer ungesättigten AB-Gruppe eines Ligandenmoleküls durch eine andere, etwa CO durch  $SO_2$ , kann unter Mitwirkung zweier Katalysatorkomplexe erfolgen<sup>20</sup>. Dadurch eröffnen sich interessante präparative Aspekte.

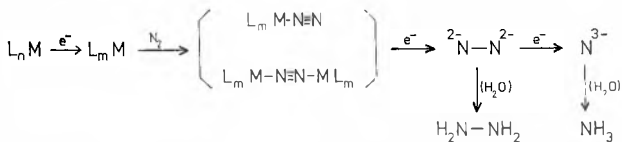
Der Einfluß der Restliganden L auf das  $\sigma$ - $\pi$ -Gleichgewicht und damit auch auf Eigenschaften wie Substratspezifität und Reaktivität des Katalysatorkomplexes ist unter Umständen recht groß, besonders bei zweikernigen Komplexen des folgenden Bauprinzips:



Schema 3

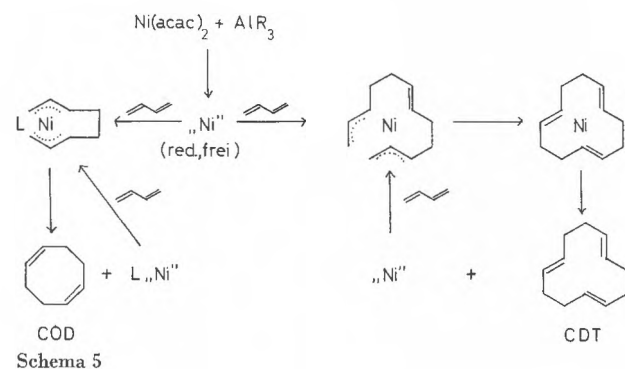
Solche Komplexverbindungen vom Typ der Ziegler-Natta-Katalysatoren gewinnen für die versuchte katalytische Reduktion von molekularem Stickstoff unter milden Bedingungen immer mehr an Bedeutung<sup>21</sup>. Die nach dem Schema einer

katalysierten Hydrierung von Olefinen, oder allgemein einer Insertion, vorstellbare Fixierung des Stickstoffmoleküls ist bisher nicht mit befriedigender Katalysatoreffizienz gelungen. Komplexverbindungen von Übergangsmetallen niedriger Oxydationsstufen, die das Stickstoffmolekül einfach oder als Brückenliganden binden (Schema 4), zeigen interessante prinzipielle Ansätze. Hier sind besonders Versuche mit Titanocenderivaten zu erwähnen<sup>22,23</sup>. Während des denkbaren Verlaufs solcher Reduktionsreaktionen des Stickstoffs dient die Komplexverbindung wiederum als chemischer Aktivator des Liganden sowie als Stabilisator von Zwischenstufen, möglicherweise der Diiminogruppierung.



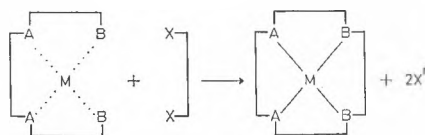
Schema 4

Bei den bisher erörterten kennzeichnenden Merkmalen des Katalysatorkomplexes wurde die beschleunigende oder aktivierende Wirkung auf die Reaktion hauptsächlich durch eine Erniedrigung der Aktivierungsenthalpie,  $\Delta H^\ddagger$ , erreicht. Daneben sind aber auch zahlreiche katalysierte Reaktionen bekannt, bei denen eine Begünstigung der Aktivierungsentropie,  $\Delta S^\ddagger$ , den wesentlichen Beitrag zur Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante liefert. Ein solcher Effekt wird durch eine vom Katalysator veranlaßte, günstige räumliche Anordnung der Reaktanten zueinander erklärt. Koordinationsverbindungen erfüllen diese Anforderung durch die Aufnahme von gegebenenfalls zwei oder mehr Reaktanten als Liganden, wobei diese wegen der Komplexstruktur in bestimmten Abständen und Winkeln zueinander angeordnet werden. Die bekannten Cyclisierungsreaktionen des Acetylens stellen hierfür ein gutes Beispiel dar<sup>24</sup>. Bei den Cyclooligomerisierungsreaktionen des Butadiens zu Cyclooctadien (COD) und Cyclododecatrien (CDT) werden nullwertige Nickelkatalysatoren mit Erfolg angewandt<sup>25</sup>.



Schema 5

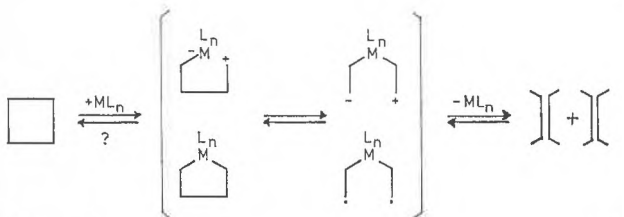
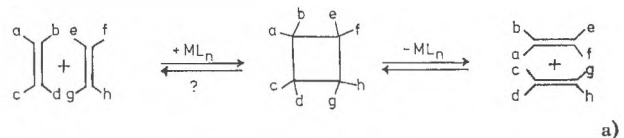
Den Vorteil einer günstigen Orientierung der funktionellen Gruppen durch Komplexierung an Metallionen nutzt man bei der Synthese von großen Ringsystemen aus (Schema 6)<sup>26</sup>.



Schema 6

Diese sogenannten Orientierungsreaktionen sind jedoch deshalb, weil das Metallion oft nur durch eine weitere Reaktion aus dem synthetisierten Ringsystem entfernt werden kann, nicht mehr im engeren Sinn als katalysierte Prozesse, sondern als «durch Metallionen geförderte Reaktionen» anzusehen.

Schließlich kommt den Koordinationsverbindungen auch dann eine Katalysatoreigenschaft zu, wenn sie in der Lage sind, durch Lockerung oder Aufhebung eines Übergangsvorbots bei «diabatischen» Prozessen, die Wahrscheinlichkeit für den Ablauf einer Reaktion zu erhöhen. So wurden Vorstellungen entwickelt<sup>27</sup>, daß die im Schema 7, Teil a, prinzipiell angedeutete Metathese von Olefinen in Gegenwart von Komplexverbindungen unter Aufhebung der Woodward-Hoffmann-Regeln<sup>28</sup> und intermediärer Bildung eines Cyclobutanderivats als thermische Synchronreaktion ablaufe. Ein tatsächlicher Beweis einer Katalyse in diesem Sinne wäre aber erst durch Isolierung des



Schema 7

Cyclobutanderivats und den Nachweis einer Synchronreaktion für dessen Bildung erbracht. Wird die zuletzt genannte Bedingung nicht erfüllt, d. h. läuft die Reaktion über Zwischenstufen der im Schema 7 Teil b dargestellten Art, so handelt es sich nicht um eine Aufhebung einer Verbotsregel, sondern eher um die bereits erwähnte Fähigkeit von Komplexverbindungen, reaktive Zwischenprodukte mehr oder weniger lang zu stabilisieren.

Solche Reaktionsmechanismen werden für eine Reihe von beobachteten katalysierten Valenzisomerisierungsreaktionen von mehrzyklischen Verbindungen diskutiert<sup>29</sup>.

Es ist zu erwarten, daß das Gebiet der homogenen Katalyse durch Koordinationsverbindungen in Zukunft noch erhebliche Beachtung finden wird, die möglicherweise einmal dazu führen wird, daß Komplexverbindungen als Katalysatoren mit hoher Spezifität und Aktivität «modelliert» werden können.

Autoreferat

- M.M. JONES und W.A. CONNER, *Ind. Engng. Chem.* 55 (1963) 14.
- W. STROHMEIER, *Structure & Bonding* 5 (1968) 96.
- H. KELM, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 76 (1972) 1038.
- J. HIRAIISHI, *Spectrochim. Acta* 25A (1969) 749.
- R.S. NYHOLM und J. LEWIS, in *XXIIIrd International Congress of Pure and Applied Chemistry*, Vol. 6, Special Lectures, Butterworths, London 1971, S. 61.
- H. KROLL, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 2036.
- R. J. P. WILLIAMS, *Inorg. Chim. Acta Rev.* 5 (1971) 137.
- P. FORD, F. P. DERUDD, R. GAUNDER und H. TAUBE, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 1187.
- W. STROHMEIER und T. ONODA, *Z. Naturforsch.* 24b (1969) 770.
- M. L. H. GREEN und P. J. JONES, *Advan. Catalysis* 7 (1965) 45. G. WILKINSON, in *Vth International Conference on Organometallic Chemistry*, Plenary Lectures, Butterworths, London 1972, S. 627. F. BASOLO und R. G. PEARSON, *Inorganic Reaction Mechanisms*, 1. edition, John Wiley, New York 1968, S. 578. C. G. KREITER und E. O. FISCHER, in *XXIIIrd International Congress of Pure and Applied Chemistry*, Vol. 6, Special Lectures, Butterworths, London 1971, S. 151.

- <sup>11</sup> J. HALPERN, *Acc. Chem. Res.* 3 (1970) 386.  
<sup>12</sup> R. S. COFFEY, in R. UGO ed., *Aspects of Homogeneous Catalysis*, Vol. 1, Manfredi Verlag, Mailand 1970, S. 5.  
 H. STIEGER and H. KELM, *J. Physic. Chem.* 77 (1973) 290.  
<sup>13</sup> G. LEFEBRE and Y. CHAUVIN, in R. UGO ed., *Aspects of Homogeneous Catalysis*, Vol. 1, Manfredi Verlag, Mailand 1970, S. 108.  
<sup>14</sup> C. HENRICI-OLIVE and S. OLIVE, *Polymerisation*, CHT-Taschenbücher, Band 8, Verlag Chemie, Weinheim 1969.  
<sup>15</sup> F. A. HARTMANN and A. WOJCICKI, *Inorg. Chim. Acta* 2 (1968) 289; sowie frühere Arbeiten der Serie.  
<sup>16</sup> W. STROHMEIER, *Fortschr. chem. Forsch.* 25 (1972) 71.  
<sup>17</sup> C. W. BIRD, *Transition Metal Intermediates in Organic Synthesis*, Kap. 6, Academic Press, New York 1967.  
<sup>18</sup> R. J. MAWBY, F. BASOLO und R. G. PEARSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 5043.  
<sup>19</sup> M. ORCHIN, *Advan. Catalysis* 16 (1965) 2.  
<sup>20</sup> J. J. ALEXANDER und A. WOJCICKI, *Inorg. Chim. Acta* 5 (1971) 655.  
<sup>21</sup> A. D. ALLEN, *Advan. Chem. Ser.* 100 (1971) 79.; E. E. VAN TAMELEN, *Advan. Chem. Ser.* 100 (1971) 95; J. CHATT und G. J. LEIGH, *Chem. Soc. Rev.* 1 (1972) 121; Y. G. BORODKO und A. E. SHILOV, *Russian. Chem. Rev.* 38 (1969) 355; M. W. VOLPIN, M. A. ILATOVSKAYA und V. B. SHUR, *Kinetika i Kataliz.* 11 (1970) 333.  
<sup>22</sup> H. H. BRINTZINGER und L. S. BARTELL, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 1105.  
<sup>23</sup> A. E. SHILOV, *XVth International Conference on Coordination Chemistry*, Moskau 1973.  
<sup>24</sup> A. MIYAKE, H. KONDO, M. NISHINO und S. TOKIZANE, in *XXIrd International Congress of Pure and Applied Chemistry*, Vol. 6, Special Lectures, Butterworths, London 1971, S. 201.  
<sup>25</sup> G. WILKE et al., *Angew. Chem.* 75 (1963) 10.  
<sup>26</sup> D. H. BUSCH, *Advan. Chem. Ser.* 37 (1963) 1.  
<sup>27</sup> F. D. MANGO und J. H. SCHACHTSCHNEIDER, in G. N. SCHRAUZER ed., *Transition Metals in Homogeneous Catalysis*, Dekker-Verlag, New York 1971, S. 223.  
<sup>28</sup> R. B. WOODWARD und R. HOFFMANN, *Die Erhaltung der Orbital-symmetrie*, Verlag Chemie, Weinheim 1970.  
<sup>29</sup> P. G. GASSMAN, T. J. ATKINS und F. J. WILLIAMS, *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1971) 1812.  
 P. G. GASSMAN und F. J. WILLIAMS, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 7631.

## Berner Chemische Gesellschaft

June 8th 1973

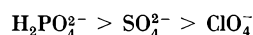
H. GAMSJÄGER (Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern), *Acid and base catalysis of oxygen exchange reactions between oxyanions and water*

The qualitative kinetic features of oxygen exchange reactions between oxyanions and solvent water have been known for a long time<sup>1,2</sup>. They may be summarized as follows:

1. The exchange rates are markedly dependent on the hydrogen concentration<sup>1</sup>.
2. The exchange rates decrease with increasing oxydation state of the central atom, as exemplified by the series<sup>3,4</sup>



and<sup>5,6</sup>



3. The exchange rates decrease with decreasing size of the central atom, as for example in the series<sup>4,7,8</sup>



4. Redox reaction rates of oxyanions are often closely correlated to the corresponding exchange rates<sup>2</sup>.

For some oxyanion—water reactions, however, the complete rate laws covering a wide range of experimental conditions

have not yet been evaluated. Hence, in order to get more detailed mechanistic informations, a systematic tracer study of <sup>18</sup>O-exchange reactions has been started. Most of the results obtained so far apply to the system BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>—H<sub>2</sub>O (D<sub>2</sub>O), but the approach developed can be used for other reactions as well. A kinetic analysis based on mass spectrometric measurements of <sup>18</sup>O abundances was performed consisting of parts I to VI.

I. Exchange equilibrium<sup>9</sup>. — After attainment of isotopic equilibrium between H<sub>2</sub>O and BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> the <sup>18</sup>O distribution was investigated. As expected the fractionation factors  $\alpha = (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{H}_2\text{O}} / (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{BrO}_3^-}$  are small, thus the rate measurements were evaluated using the MCKAY equation without correction.

II. Concentration dependence of the exchange rate R<sup>10</sup>. — In addition to the H<sup>+</sup>-catalysed exchange reaction<sup>6</sup> spontaneous and OH<sup>-</sup>-catalysed paths were observed in the system BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>—H<sub>2</sub>O. The experimental data can be represented by the rate law

$$R = [\text{BrO}_3^-] \{k_0 + k_1 [\text{OH}^-] + k_2 [\text{H}^+]^2\} \quad (1)$$

III. Solvent isotope effect<sup>10</sup>. — Rate measurements were performed using D<sub>2</sub>O as solvent instead of H<sub>2</sub>O. Normal isotope effects were detected for the spontaneous and OH<sup>-</sup>-catalysed reaction paths. The values obtained for the inverse isotope effects in the H<sup>+</sup>-catalysed region distinctly differed from those found previously<sup>8</sup>.

IV. Kinetic salt effect<sup>11</sup>. — With the ionic strength, I, varied by the addition of NaNO<sub>3</sub>, salt effects on k<sub>0</sub> and k<sub>2</sub> were studied (in the range 0 < I ≤ 0.4 M, k<sub>1</sub> could not be measured with an accuracy justifying a detailed treatment). At low ionic strengths log k<sub>2</sub> followed a BRØNSTED-DAVIES relation, whereas up to I ~ 2 M log k<sub>0</sub> decreased linearly with I.

V. Catalysis of the exchange<sup>12</sup>. — In the acid region catalysis of the exchange reaction by carboxylate ions A<sup>-</sup> was discovered, according to the rate law

$$R = [\text{BrO}_3^-] \{k_0 + k_2 [\text{H}^+]^2 + k_A [\text{A}^-] [\text{H}^+]^2\} \quad (2)$$

Plotting of log k<sub>A</sub> versus pK<sub>A</sub> showed that BRØNSTEDS catalysis law was obeyed by the carboxylate ions investigated: A<sup>-</sup> = acetate, β-chloropropionate, α-chloropropionate and chloroacetate.

VI. Activation parameters<sup>10,12</sup>. — Rate determinations were carried out over appropriate temperature ranges at constant ionic strength:

k<sub>0</sub>k<sub>1</sub> (60 — 95°, I = 1M NaNO<sub>3</sub>), k<sub>2</sub> (20 — 95°, I = 1M NaNO<sub>3</sub>; 15 — 45°, I = 1M NaClO<sub>4</sub>), k<sub>A</sub> (60°, I = 1M NaNO<sub>3</sub>; 15 — 45°, I = 1M NaClO<sub>4</sub>). From these results overall activation enthalpies ΔH<sup>‡</sup> and entropies ΔS<sup>‡</sup> were calculated corresponding to the various reaction paths. Plots of log k<sub>2</sub> against 1/T (20° ≤ T ≤ 95°) were slightly curved, thus temperature independent heat capacities of activation ΔC<sup>‡</sup> were introduced for both the H<sup>+</sup>- and D<sup>+</sup>-catalysed reaction.

It seems now amply evident, that different mechanisms are effective in the BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>—H<sub>2</sub>O exchange reaction. At pH < 3 an acid-base equilibrium leading to a double protonated bromate H<sub>2</sub>BrO<sub>3</sub><sup>+</sup> precedes the rate determining step (II, III, IV). The carboxylate catalysis observed supports the assumption that H<sub>2</sub>BrO<sub>3</sub><sup>+</sup> is a transient intermediate rather than an activated complex, since it reacts selectively with various nucleophiles. Moreover a dissociative rate step can be excluded because this would not at all give rise to nucleophilic catalysis (V). In the spontaneous and the OH<sup>-</sup>-catalysed reaction proton transfer occurs in the transition state (III). According to a comparison

of  $\Delta H_1^\ddagger$  ( $\text{OH}^-$ -catalysed) and  $\Delta H_0^\ddagger$  (spontaneous) in  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{D}_2\text{O}$  these exchange reactions appear to occur by bimolecular one step displacement mechanisms involving one and two O—H bonds respectively (VI).

Preliminary experiments were carried out in the system- $\text{ClO}_3^-$ - $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{IO}_3^-$ - $\text{H}_2\text{O}$ . Chlorate and water seem to exchange oxygen spontaneously at an extremely slow rates. Complications arose with  $\text{IO}_3^-$ , since the exchange was fast at  $\text{pH} \sim 5$  and catalysis occurred by atmospheric  $\text{CO}_2$ . The conventional technique used should be applicable, however, in  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{D}_2\text{O}$  solutions at low temperatures in a range of  $5 < \text{pH} < 7$  and, furthermore, with accurate data on iodate and chlorate a comprehensive description of the isotopic exchange reactions between halogenate ions and water should be possible.

This work was financially supported by the Swiss National Foundation (project 2.770.72).

Summarized by the author

- <sup>1</sup> J. O. EDWARDS, *J. Chem. Educ.* 31 (1954) 270.
- <sup>2</sup> E. CHAFFEE and J. O. EDWARDS, *Progr. Inorg. Chem.* 13 (1970) 205.
- <sup>3</sup> M. ANBAR and H. TAUBE, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 1073.
- <sup>4</sup> T. C. HOERING, F. T. ISHIMORI and H. O. McDONALD, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 3876.
- <sup>5</sup> C. A. BUNTON, D. R. LLEWELLYN, C. A. VERNON and V. A. WELCH, *J. Chem. Soc.* 1961, 1636.
- <sup>6</sup> T. C. HOERING and J. W. KENNEDY, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1956) 56.
- <sup>7</sup> M. ANBAR and S. GUTTMANN, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 781.
- <sup>8</sup> T. C. HOERING, R. C. BUTLER and H. O. McDONALD, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 4829.
- <sup>9</sup> S. C. AGARWAL, P. BAERTSCHI and H. GAMSJÄGER, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 2178.
- <sup>10</sup> H. GAMSJÄGER, A. GRÜTTER and P. BAERTSCHI, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 781.
- <sup>11</sup> H. GAMSJÄGER and P. BAERTSCHI, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 2154.
- <sup>12</sup> P. GROSSENBACHER, *Lizentiatsarbeit* Bern 1972; M. SCHWEINGRUBER, *Lizentiatsarbeit* Bern 1973; B. WERNLI, *Lizentiatsarbeit* Bern 1973.

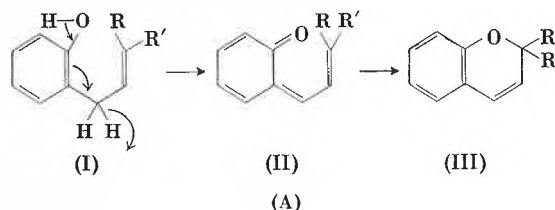
## Chemisches Kolloquium der Universität Zürich

29. Mai 1973

LUCIO MERLINI (Istituto di Chimica, Politecnico di Milano),  
*Oxygen heterocycles by oxidation of ortho-alkylphenols*

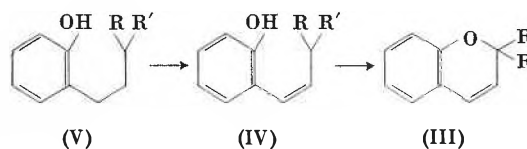
Since a long time, the oxidation of phenols has been a subject of large interest to which synthetic, mechanistic and biogenetic studies have been dedicated<sup>1</sup>. Most of these studies concern the C—C or C—O coupling of phenols, or the reactivity of *para*-substituted phenols, not least because these reactions have important practical applications. Thus much effort has been spent on phenols, like 2,6-*tert*-butyl derivatives, suitably substituted, to prevent «unduly» interactions with *ortho* alkyl chains. On the contrary, we have been attracted by the potentiality of *ortho*-alkenyl or alkylphenol oxidation as a method of synthesis of oxygen heterocycles.

The discovery of some structurally unusual natural 2,2-dialkylchromenes (flemingins<sup>2</sup>) induced us to find new syntheses of such compounds. In the absence of experimental results, the accepted hypothesis of the biogenesis of chromenes<sup>3</sup> requires the oxidation of a 2- $\gamma,\gamma$ -dimethylallylphenol (I) to a chromene (III) via the intermediate quinonemethide (II). The interesting mechanistic proposal<sup>4</sup>, that the first step could be the abstraction of a hydride ion from the benzylic position by



a quinone-like coenzyme, suggested the use<sup>5</sup> of the high potential quinone DDQ (2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone<sup>6</sup>) to oxidize a natural homologue of (I) to the corresponding (III).

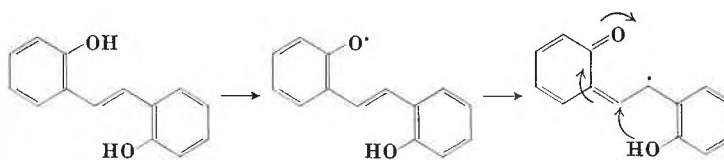
We extended the method to the synthesis of a number of natural chromenes, such as alloevodionol, franklinone and the hashish constituent cannabichromene<sup>7</sup>. Cyclizations of the phenols (I) to chromanes during their preparation is not a serious drawback, as in many cases chromanes can be dehydrogenated by DDQ to chromenes. The assumption of the mechanism (A) as a working hypothesis led to the synthesis of chromenes from  $\alpha,\beta$ -alkenylphenols (IV) and alkylphenols such as V (R = Me, R' = alkyl)<sup>8</sup>.

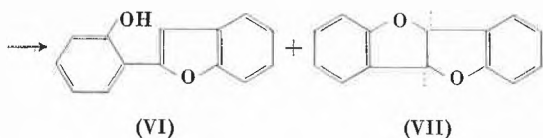


The branching of the chain has a dramatic influence on the course of the reaction, that occurs only when both R and R' are alkyls, or, if R is H, when R' is phenyl. In this latter case, an easy synthesis of flav-3-enes<sup>9</sup> is available. Although these results are consistent with the scheme (A), this has yet to be proven. Attempts to trap the quinonemethides (II) have failed so far. However, so much evidence has accumulated in the recent years<sup>10</sup> on the relationship between (II) and chromenes, which are interconvertible valence isomers, that postulating them as intermediates is very attracting indeed. Chromenes have also been obtained, by a synthesis devised to prepare quinonemethides<sup>11</sup>. Moreover, the intermediacy of quinonemethides in the (I)  $\rightarrow$  (III) conversion in nature could be an explanation for the lack of optical activity of many natural 2,2-dialkylchromenes (III, R = R'). At least one example of a surely optically active chromene exists, however<sup>12</sup>.

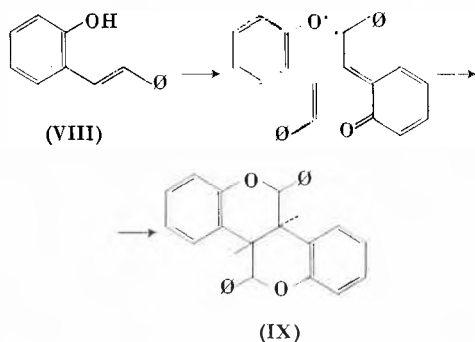
Another unsolved problem is by which route, ionic (2-electron), or radical (1-electron) oxidation (III) are produced DDQ is usually reputed a 2-electron oxidant, but clear-cut examples exist of radicals produced by this reagent<sup>13</sup>. The recent reinterpretation by WATERS<sup>14</sup> of the mechanisms of the phenol coupling has, however, reduced the meaning of this probably too rigid distinction.

The concept of oxidizing an *o*-alkylphenol to induce cyclization to an oxygen heterocycle is now being extended to other examples. Oxidation of 2,2'-dihydroxystilbene with DDQ or  $\text{Ag}_2\text{O}$  affords the benzofuran (VI) and benzofuro[3,2-b]benzofuran (VII). This is the first unambiguous synthesis of this





long-sought heterocycle. The reaction proceeds most probably through radical intermediates. A simple hydroxystilbene like (VIII) gives a C—O coupling, followed by a Diels-Alder reaction, to produce another new heterocycle, (IX). Treatment with PdCl<sub>2</sub>, on the contrary, gives only cyclization to a 2-phenylbenzofuran. A product corresponding to (IX), is also given by *o*-propenylphenol, if it is oxidized with Ag<sub>2</sub>O, together with C—C coupling products.



- <sup>1</sup> W. I. TAYLOR and A. R. BATTERSBY, *Oxidative Coupling of Phenols*, Arnold, London 1967.
- <sup>2</sup> G. CARDILLO, L. MERLINI and R. MONDELLI, *Tetrahedron* 24 (1968) 497.
- <sup>3</sup> W. D. OLLIS and I. O. SUTHERLAND, *Recent Developments in the Chemistry of Natural Phenolic Substances*, Pergamon, Oxford 1961.
- <sup>4</sup> A. B. TURNER, *Quart. Rev.* 18 (1964) 347.
- <sup>5</sup> I. M. CAMPBELL, C. M. CALZADILLA and N. J. MCCORKINDALE, *Tetrahedron Letters* 1966, 5107.
- <sup>6</sup> D. WALKER and J. D. HIEBERT, *Chem. Rev.* 67 (1967) 153.
- <sup>7</sup> G. CARDILLO, R. CRICCHIO and L. MERLINI, *Tetrahedron* 24 (1968) 4825.
- <sup>8</sup> G. CARDILLO, R. CRICCHIO and L. MERLINI, *Tetrahedron* 27 (1971) 1875.
- <sup>9</sup> G. CARDILLO, R. CRICCHIO and L. MERLINI, *Tetrahedron Letters* 1969 907.
- <sup>10</sup> J. KOLC and R. S. BECKER, *J. Phys. Chem.* 71 (1968) 4045; R. HUG, H. J. HANSEN and H. SCHMID, *Chimia* 23 (1969) 108; *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 1675, 1828.
- <sup>11</sup> G. CARDILLO, L. MERLINI and S. SERVI, *Ann. Chim. (Rome)* 60 (1970) 564.
- <sup>12</sup> G. CARDILLO and L. MERLINI, *Tetrahedron Letters* 1967, 2529.
- <sup>13</sup> H. D. BECKER, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 982; 34 (1969) 1198, 1203.
- <sup>14</sup> W. A. WATERS, *J. Chem. Soc. (B)* 1971, 2026.

Summarized by the author



## 5. Internationales Farbensymposium

24. bis 28. September 1973 in Basel (Schweiz)

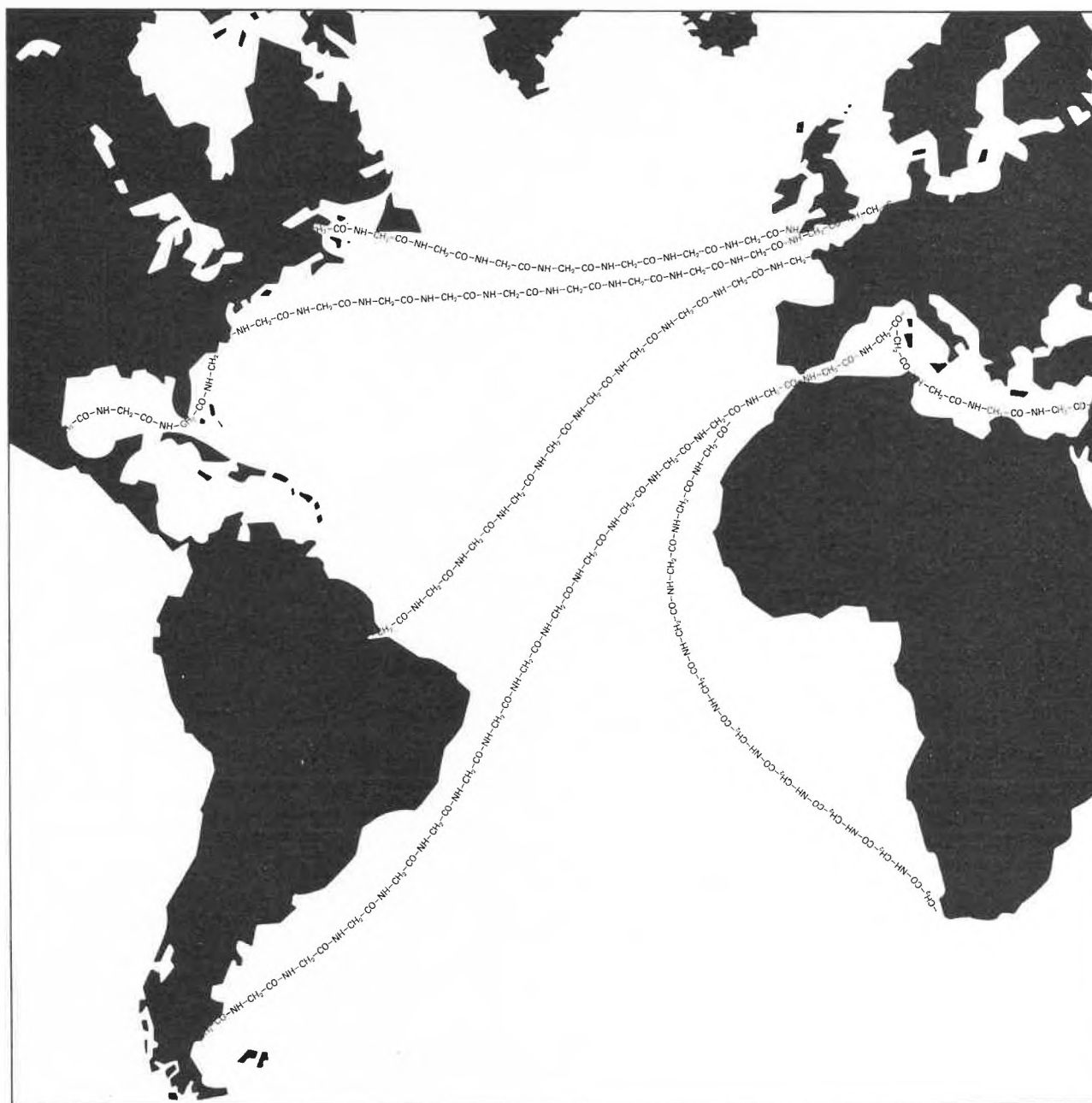
Veranstalter: Schweizerischer Chemiker-Verband (SchV) unter dem Patronat der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft und der Basler Farbenfabriken.

Vorsitzender des Wissenschaftlichen Komitees: Prof. Dr. H. Balli, Institut für Farbenchemie der Universität Basel, St.-Johanns-Vorstadt 10/12.

Hauptreferenten: R. Anliker, CIBA-GEIGY AG, Basel; E. Fischer, Weizmann Institut, Rehovot; F. Kehrler, Sandoz AG, Basel; H. Kuhn, Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen; R. Price, ICI, Manchester; K. H. Schündehütte, Bayer AG, Leverkusen; F. Sondheimer, University College, London; G. Wald, Harvard University, Cambridge, Mass.; R. Zahradnik, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag.

Hauptthematika: Nichtbenzoide Aromaten, Moleküle mit offener Valenzschale, Farbstoffe im biologischen Geschehen, Farbstoffe als Funktionsmodelle, Photochemie organischer Farbstoffe, Fortschrittsberichte über die Farbenchemie.

Interessenten wenden sich an das Sekretariat des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Falkenstrasse 12, CH-8008 Zürich (Tel. 01 32 90 69).



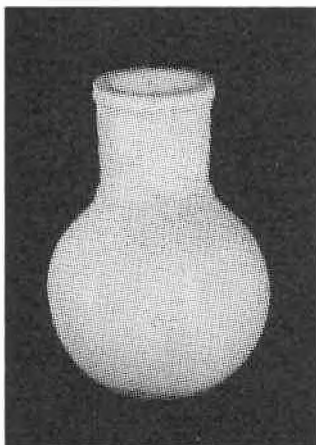
A 9

## Verbindungen

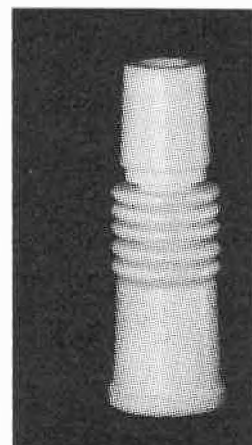
Was unsere 70 000 Mitarbeiter über alle Distanzen, Grenzen und Sprachschranken hinweg verbindet? Ein gemeinsames Ziel und ein gemeinsames Wissen. Wissen um die Bedürfnisse unserer Kunden in aller Welt und um die Leistung unserer Produkte, vom Farbstoff bis zum Heilmittel. Denn chemische Spezialitäten haben ihre eigene Gesetzmässigkeit: ihr Erfolg hängt vom Know-how des Herstellers und von seinem Service ab. Die Verbindung von Produkt und Dienstleistung führt zwischen CIBA-GEIGY und ihren Abnehmern zu einer echten menschlichen Bindung.

**CIBA-GEIGY**

# PTFE (Hostaflon<sup>®</sup> Teflon<sup>®</sup>)



Erlenmeyerkolben, Rundkolben,  
Abdampfschalen, Uhrschaalen,  
Becher mit und ohne Ausguß,  
Zentrifugenrohre, Trichter,  
Faltenbälge, Vollstopfen,  
Übergangsstücke, poröse Membranen  
und Filterplatten sowie Sonder-  
anfertigungen



Verlangen Sie unseren Prospekt.

**O. KLEINER AG** Laborgeräte

**5610 WOHLLEN**

Telefon 057 6 85 86



## Klimameß- und Klimaprüfschränke

Für alle Prüfvorschriften nach:

**DIN ISO MIL IEC DEF ASTM  
AFNOR usw.**

Außerdem liefern wir:

Pflanzenwuchsschränke und -kammern  
Kälte- und Wärmeschränke  
Wechseltemperaturschränke  
Vakuum-Klimaprüfschränke



Begehbare Klima- und Temperaturprüfkammern  
Salzsprüh-Testkammern  
Lüftungs- und Klimageräte  
Befeuchter und Entfeuchter

Kostenlose Beratung durch unsern Ingenieurdienst

**Autofrigor AG, 8052 Zürich** Schaffhauserstraße 473  
Telephon 01 48 15 55

Vertretungen und Servicestellen in:

Baar, Basel, Bern, Biel, Charrat, Chur, Fribourg, Genève, Lausanne, Luzern, Martigny, St. Gallen

## Digitales Photometersystem MPS

von Vitatron im UV- und sichtbaren  
Bereich für Fluorimetrie,  
Photometrie und Elektrophoresen-  
Auswertung.

Verlangen Sie die Dokumentation!

## Radiometer pH-Meter PHM 63,

ein pH-Meßgerät in digitaler  
Ausführung, Pol.-Spannung,  
BCD- und Schreiber-Ausgang und  
mV-Messungen.

Ein Spitzengerät  
zum fairen Preis von  
Fr. 2160.-, inkl. Elektroden.

Verlangen Sie die Dokumentation!

## Lauda- Kältekleinthermostat

mit großer Leistung  
(-30 °C / +100 °C)  
und hoher Regelgenauigkeit  
( $\pm 0,01$  °C), Typ TUK 30.

Verlangen Sie die Dokumentation!



**INSTRUMENTEN –  
GESELLSCHAFT AG**  
8040 ZÜRICH  
Turbinenstrasse 31 A  
Telefon 01/44 03 55

1227 Carouge-Genève  
2. route des Jeunes  
téléphone 022/43 91 60

4000 Basel Service-Stelle  
Dornacherstrasse 45  
Telefon 061/35 20 92

3000 Bern Service-Stelle  
Greizerstrasse 83  
Telefon 031/41 66 27 **VA**

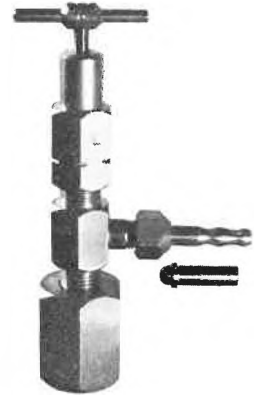
## Mehr Sicherheit muß nicht teurer sein

Blindes Vertrauen auf Sicherheit ist allenfalls gefährlich! In Sachen Hochdruck-Feinregelventil zählen beweiskräftige Fakten – zumindest Maßgaben nach DIN und der Berufsgenossenschaften. Jeder Hersteller weiß das. Beruhigend aber muß jede Maßnahme wirken, die über ein vorgeschriebenes Sicherheitsmaß hinausgeht, zum Beispiel:

Hochdruck-Feinregelventile\* mit präzise gearbeiteter Stopfbüchsen-Packung aus TEFLON (praktisch verschleißfrei).

Großdimensionierte Stopfbüchsen mit Linksgewinde (mit Kennzeichnung) gegen Aufdrehen gesichert.

Kupplung an der Ventil-Ausgangsseite für den wahlweisen Gebrauch von Schlauchstutzen und Einlötnippeln, ohne das Hochdruck - Feinregelventil jeweils vom Flaschenventil entfernen zu müssen.



Geschliffene und polierte Ventilschindel aus 18/8-Stahl mit auswechselbarem Sitz aus Bronze oder 18/8-Stahl.

Wo also die gesetzmäßigen Auflagen bereits weit übertraffen sind, bieten sich dem Benutzer solcher Hochdruck-Feinregelventile bei gleichem Preis weitere recht überlegenswerte Vorteile.

Üblicherweise wird ein Feinregelventil mittels Überwurfmutter an das Absperrventil einer Gasflasche angeschlossen – jede Gasart verlangt demnach ihr zugehöriges Ventil. Nicht so in diesem Fall! Denn hier wird lediglich ein Ventilkörper mit einer der Gasart entsprechenden „Wechselmutter“ benötigt. Wechselmutter gibt es passend für jede vorkommende Gasart und passend zu jedem Ventilkörper. Weil Wechselmutter einerseits ein stets gleiches Anschlußgewinde M 16 für den Ventilkörper haben (Ausnahme: Sauerstoff = M 18) und andererseits das der Gasart entsprechende Anschlußgewinde gegen das Flaschen-Absperrventil. Einfacher und preiswerter geht es wohl nicht, abgesehen davon, daß zusätzliche Sicherheit beruhigt.

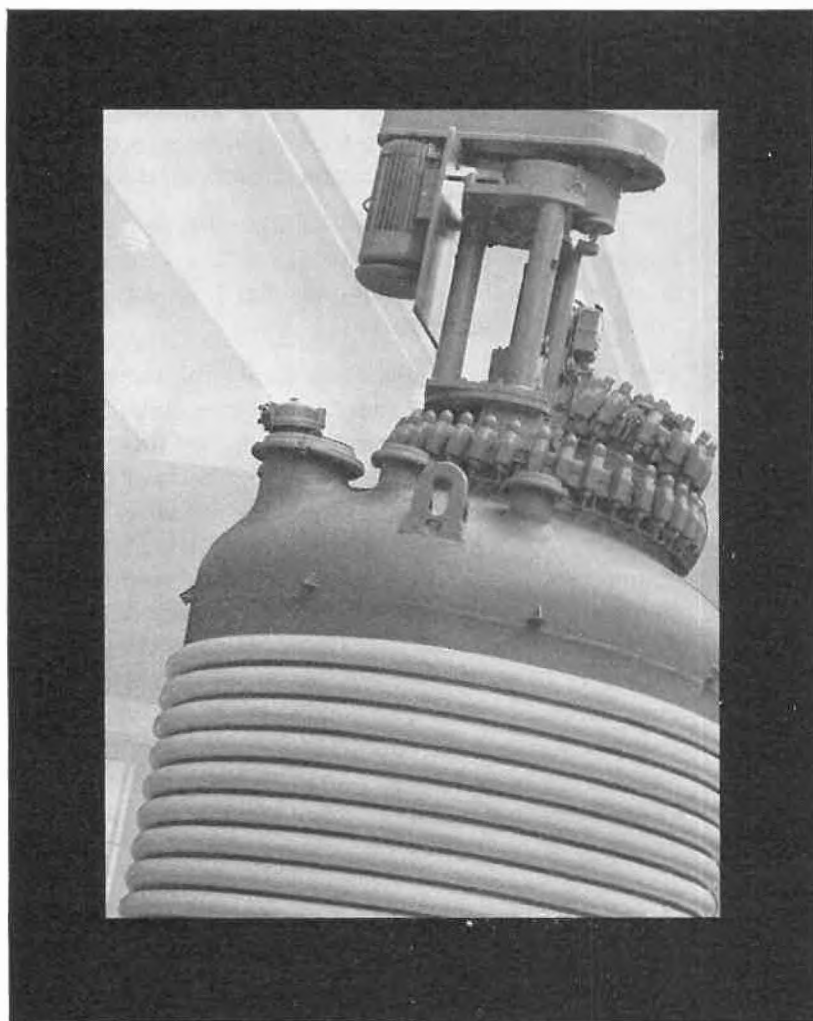
\*

Hergestellt und geliefert wird das Präzisions-Hochdruck-Feinregelventil von der Firma VETTER KG vorm. L. Hormuth, 6908 Wiesloch, Postfach 1348

**Da gibt es  
gar nichts  
zu „bemänteln“**



# Höchste Heizdampfdrücke jetzt auch bei emaillierten Rührbehältern... mit Halbrohrschlangen!



Für Forderungen, die der konventionelle Mantel nicht erfüllen kann. Für hochgespannten Sattdampf bis 30 bar und darüber. Für schnelleres Kühlen mit höheren Strömungsgeschwindigkeiten.

Keine Gefährdung der Rohrschlange durch kritische Materialspannungen. Beim mehrfachen Glühen verliert ein Email-Behälter die Schweißspannungen völlig.

Mit dieser fertigungstechnischen Pionierleistung erweitern sich die Einsatzmöglichkeiten pfaudleremaillierter Reaktoren um wichtige Prozeßtechniken.

Mit Halbrohrschlangen lieferbar sind Pfaudler-Apparate von 1,2 bis 20 m<sup>3</sup> (größere Einheiten auf Anfrage) – in den meisten Fällen porenfrei!

## Informationen:

Sonderblatt	199
Werkstoffe	204/205
Lieferprogramm	200
Allgemein	Pfaudler News

## Pfaudler-Werke AG

D-6830 Schwetzingen  
Postfach 87  
Telefon (06202) 3041  
Telex 466312a



**PFAUDLER**

**Ein Fortschritt bei Pfaudler  
kommt selten allein**

C 322.14

## Praxis Technik Industrie

Der Kampf gegen die chemischen Reaktionen von Metallen und Legierungen unter Bildung von Metallverbindungen und damit Zerstörung der Funktion des Metalls ist ein beständiges Anliegen der Forschung. Die nachfolgenden zwei Arbeiten greifen besondere Probleme heraus und bilden damit einen willkommenen Beitrag zum Thema

### Schutz gegen Korrosion

Die Ausführungen «Einsatzbereich des Verfahreningenieurs» dürften eine Standortbestimmung des verhältnismäßig jungen – mindestens in der Bezeichnung – Tätigkeitsfeldes in der chemischen Industrie sein. Man kann wohl die «Chemische Technologie» als Vorgängerin der «Chemischen Verfahrenstechnik» bezeichnen. Wenn dort der Schwerpunkt auf der Chemie lag, hat er sich nach der Ingenieurseite verlagert. Der Niederschlag dieser noch keineswegs klar abgeschlossenen Wandlung kommt in der Bezeichnung «Chemie-Ingenieur-Wesen» zum Ausdruck. Der Schwerpunkt der Oktober-Nummer wird auf der Arbeit von Prof. Dr. D. Hoegger, Zürich, «Reinhaltung der Luft und Immissionsgrenzwerte», liegen.



### Die Polwechsel-Wirkungstheorie der Anstrichstoffe mit Beispielen modifizierter Phosphatprimer auf Eisen\*

Von G. Meyer \*\*

Es wird ein Überblick gegeben über die Wirkung der Inhibitorpigmente in Schutzanstrichen. Anhand einer neuen Tabelle, die 23 reaktive Pigmente enthält, werden Angaben über ihren Einsatz gemacht. Das Komplexbildungsvermögen von Zinkphosphat und Bleimennige wird erklärt. Auf die hohe Bedeutung des Wasserstoffperoxides – das kathodisch, aus wasser-gelöstem Sauerstoff, entsteht – wird hingewiesen. Ein Reaktionsschema über die Wirkung der Chromatprimer und ein solches über Phosphat/Phosphit-Primer erklären die Polwechsel-Wirkungstheorie. Zahlreiche Beispiele verschiedener Phosphatprimer – mit bis 4jährigen Prüfergebnissen – beweisen die neue Wirkungstheorie.

#### Einleitung

Vor etwa 20 Jahren schrieb A. V. Blom in seinen *Grundlagen der Anstrichwissenschaft*, erschienen 1954:

«Von den anorganischen Pigmenten, die in den letzten Jahrzehnten entdeckt worden sind, seien folgende Rostschutzpigmente erwähnt: Zinkchromat, Bleisilikat, Calciumorthophosphat, Bleicyanamid, Ferroammoniumphosphat.»

Zusammen mit der uralten Bleimennige und dem bleihaltigen Zinkoxid standen also anfangs der fünfziger Jahre ganze 7 Inhibitorpigmente zur Verfügung, davon 5 Bleiderivate.

Doch schon wenige Jahre später war die Inhibitorpigmentauswahl wesentlich angewachsen. Neben dem älteren Kaliumzinkchromat wurden Kaliumbariumchromat, Zinktetraoxichromat, Bariumchromat, Strontiumchromat und Chromphosphat empfohlen.

Ferner haben Bleisilicochromat-Mehrphasenpigmente eine steigende Bedeutung erlangt. Von neueren Pigmenten müssen noch Zinkphosphat, Bariummetaborat, sek. Bariumphosphat, Bleiphosphat und basisches Bleiphosphit erwähnt werden. Daneben werden organische Inhibitoren, in kleinen Mengen, in Schutzanstrichmittel eingebaut; diese

Stoffe dürften in den kommenden Jahren die Entwicklung stark beeinflussen.

Eine Rundfrage 1960 bei mehreren Pigmentherstellern über den Wirkungsmechanismus ihrer reaktiven Pigmente ergab nichts Positives. A. V. Blom schreibt zu diesem Thema in seinem Werk: «Durch Zusatz von Inhibitoren (vermutlich dürften in erster Linie Inhibitorpigmente gemeint sein) sucht man die Rostschutzwirkung eines Anstriches zu erhöhen. Man versteht darunter leicht adsorbierbare Stoffe, die das Auflösungsvermögen von Eisen hemmen, nachdem sie von den aktiven Zentren der Eisenoberfläche selektiv adsorbiert worden sind. Vermutlich werden dadurch die elektrochemischen Vorgänge beeinflusst, sei es durch kathodische Erhöhung der H-Überspannung, sei es durch anodische Potentialverschiebung.»

Die neueren Theorien, mit denen wir uns hier etwas näher befassen müssen um den Wirkungsmechanismus der Schutzanstrichstoffe zu verstehen, kommen eine Generation zu spät! Die wichtigsten Grundlagen chemischer, komplexchemischer und elektrochemischer Natur sind schon Jahrzehnte alt. Es fehlte nur an der richtigen Kombination der vorhandenen Kenntnisse. Daß die an der «Eisenoberfläche selektiv adsorbierten Stoffe» (bei Inhibitorpigmenten) meistens Komplexverbindungen des zweiwertigen Eisens sind – beispielsweise sog. Bleiseifen bei der Bleimennige –, wäre analytisch schon längst feststellbar

\* Vortrag gehalten am 7. Juni 1973 vor der Schweizerischen Vereinigung der Lack- und Farbentechniker in Zürich

\*\* G. Meyer, dipl. Ing.-Chem. ETH, CH-8803 Rüschlikon/Zürich

gewesen. Gute Hinweise darüber stammen aus dem Jahr 1934 oder aus dem Sektor der Phosphatierung 1939 und 1950 (W. Machu, *Die Phosphatierung*, 1950). Die Tatsache, daß Oxidationsmittel (Plumbate, Chromate), ferner Peroxide oder Persalze, das Kathodenpotential steigern, «kathodische Erhöhung der H-Überspannung», ist ebenfalls uralte! Die Bildung von kathodischem Wasserstoffperoxid unter günstigen Bedingungen bei der Wasserelektrolyse wurde schon im letzten Jahrhundert publiziert. Mit einer «Verschiebung des Anodenpotentials» an die ursprünglich kathodischen Bezirke wurde sogar die neueste Erkenntnis, die Polwechsel-Theorie, vorausgesagt!

### Eine Wirkungseinteilung der Inhibitorpigmente

Der Versuch einer ersten Einteilung der Inhibitorpigmente 1966 in solche, die sofort über längere Zeit oder erst spät wirken, hatte in Fachkreisen rasch Anklang gefunden. Die Bedeutung der Wasserlöslichkeit sowie einer hydrolytischen Spaltung in mehreren Fällen wurden gebührend berücksichtigt.

Für die Beurteilung der Schutzwirkung besitzt die Anfangs- oder Startphase die weitaus größte Bedeutung. Ein System mit schlechter Anfangswirkung kann auch bei guter Dauer- und Spätphase keine vorzügliche Gesamtwirkung mehr erzielen; das dürfte bei der Betrachtung sowohl der Inhibitor-Komplexbildung als auch des Polwechsel-Wirkungsschemas sofort klar werden.

Als Richtlinie für die Beurteilung eines Pigmentes mit guter Anfangswirkung kann eine Wasserlöslichkeit von über 0,1 % angesehen werden. Pigmente mit guter Dauerwirkung besitzen eine Löslichkeit zwischen 0,1 % und 0,02 %. Da jedoch die Schutzwirkung nicht nur von der Wasserlöslichkeit abhängt, darf sie nur als einer von vielen Parametern angesehen werden.

In ausgesprochener Industrieluft mit ihrer Rauchgassäure verändert sich natürlich die Löslichkeit; dasselbe gilt auch für Meeresgegenden.

In der Praxis werden meistens möglichst lange Schutzwirkungszeiten angestrebt; eine Ausnahme machen nur die sogenannten Shop-Primer mit Ansprüchen auf Schutzwirkung zwischen 6 und 12 Monaten. Daher soll ein Schutzan-

strichsystem für höhere Ansprüche Komponenten enthalten, die während allen drei Zeitphasen wirken. Einige Pigmente haben ein sehr breites Wirkungsfeld, jedoch mit schwacher Startphase, so daß ein geringer Zusatz eines geeigneten Pigmentes mit sehr guter Anfangswirkung die Qualität des Anstrichstoffes entscheidend verbessern kann. Diese Erkenntnis hat sich in der Praxis außerordentlich gut bewährt.

Leider wissen wir über den Abbau der Schutzanstriche sowie die Möglichkeiten der Nachlieferung von komplexbildenden Anionen noch viel zu wenig Bescheid. Die technische Fachforschung findet hier ein dankbares Betätigungsgebiet. Vor mehreren Jahren wurde versucht, mit Hilfe eines radioaktiven Pigmentes (Löslichkeit 0,05 %) den Auswascheffekt zu ermitteln. Es konnte jedoch lediglich festgestellt werden, daß der Auswascheffekt während eines Bewitterungsjahres in rauchgasreicher Industrieluft ungefähr demjenigen entsprach, der im Salzsprühtest mit 0,5 % NaCl-Lösung nach einem Testmonat gemessen wurde. Leider ergaben spätere Messungen der Radioaktivität des Anstriches so starke Streuungen, daß daraus keine zuverlässigen Schlüsse mehr gezogen werden konnten. Nach groben Schätzungen betrug der Auswascheffekt etwa 10 %. Es konnte somit ein erster Anhaltspunkt erhalten werden dafür, daß Pigmente mit einer Wasserlöslichkeit von etwa 0,05 %, bei einem Anteil von 4 Gewichtsprozenten im Anstrichfilm sowie einer Schichtdicke von 40 bis 50 Mikron im Verlauf von 7 bis 15 Jahren, je nach dem Rauchgasgehalt der Luft, sowie einer eventuellen Bindemittelvernetzung bei kristallwasserhaltigen Pigmenten den Anstrichfilm verlassen. Durch Auftragen einer guten Deckfarbe auf der Grundierung kann der Auswascheffekt nochmals ganz wesentlich vermindert werden.

Die neu zusammengestellte Tabelle 1 über die Wirkung einiger Inhibitorpigmente ergibt gegenüber einer Veröffentlichung aus dem Jahr 1966 einige Änderungen, die aus weiteren Erfahrungen stammen (siehe Tabelle 1).

### Die Inhibitor-Komplexbildung über Kristallwasser

Die wichtige neue Polwechsel-Wirkungstheorie kann nur richtig verstanden werden, falls die Schutzschichtbildung –

Tabelle 1. Hauptwirkungsbereich einiger Inhibitorpigmente in Anstrichen auf Eisen

	Anfangsphase	Dauerphase	Spätphase	anoden- aktiv	kathoden- aktiv	gegen kath. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> aktiv	allein brauchbar
Antimonphosphat	sehr gut	mäßig	–	+	–	+	–
Bariumchromat	schlecht	mäßig	gut	–	+	+	–
Bariummetaborat	gut	mäßig	–	+	–	–	–
Bariumphosphat sek.	mäßig	gut	sehr gut	+	–	–	–
Bariumphosphat mod.	sehr gut	mäßig	–	–	+	+	–
Bleicyanamid	sehr gut	gut	mäßig	+	+	+	+
Bleisilicochromat *	gut	sehr gut	sehr gut	+	+	+	++
Bleiphosphat	mäßig	gut	sehr gut	+	–	+	–
Bleiphosphit	gut	sehr gut	sehr gut	+	+	+	+
Bleimennige	mäßig	sehr gut	sehr gut	+	+	+	++
Calciumplumbat	gut	mäßig	mäßig	+	+	+	+
Calciummolybdat	sehr gut	gut	–	+	?	?	–
Chromphosphat grün	mäßig	sehr gut	sehr gut	+	–	+	–
Chromphosphat violett	sehr gut	sehr gut	gut	+	–	+	–
Mangan <sup>II</sup> phosphat	mäßig	gut	sehr gut	+	–	+	–
Manganphosphit mod.	sehr gut	mäßig	–	–	+	+	–
Molybdatrot	schlecht	mäßig	sehr gut	+	+	+	–
Strontiumchromat m. ZnO	sehr gut	gut	–	+	+	+	+
Silicophosphate *	sehr gut	sehr gut	gut	+	+	+	++
Zinkchromat	sehr gut	gut	–	+	+	+	++
Zinkchromat wasserfest	schlecht	sehr gut	sehr gut	+	+	+	+
Zinkmolybdat	sehr gut	gut	–	+	?	?	–
Zinkphosphat	sehr gut	gut	–	+	–	–	–
Zinktetraoxichromat	mäßig	sehr gut	gut	+	+	+	+

Beurteilungsunterschiede gegenüber der Tabelle vom August 1966 im *Industrie-Lackier-Betrieb* ergaben sich aus eigenen Versuchen mit allen 22 Pigmenten.

meistens über Hydratwasser – aus Pigmentanionen klar erkannt ist. Seit am Fatiepec-Vortrag 1966 nachgewiesen werden konnte, daß die theoretisch gefundenen Inhibitor-komplexe, publiziert in mehreren Veröffentlichungen, in etwas anderer Schreibweise von Prof. Neuhaus und Mitarbeitern aus Phosphatschichten, die aus Phosphatierlösungen stammten, analytisch, mikroskopisch und durch Röntgenuntersuchungen bestätigt wurden, zweifeln nur noch wenige Fachleute an dieser Theorie.

Eine Phosphatierung des Eisenuntergrundes – aus dem Anstrich heraus, der Phosphatpigment enthält – stellt ein Phänomen dar, das nicht nur größte praktische Bedeutung besitzt, sondern die Entwicklung neuer Pigmente stark beeinflusst.

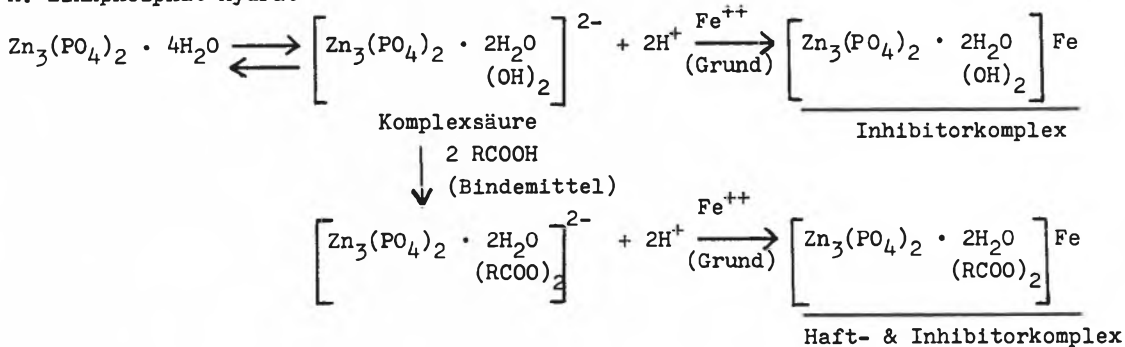
Interessant ist eine Feststellung von Professor Machu. Eine Zinkphosphatierung auf Eisen zeigt, wenn sie einige Zeit auf 120 °C erhitzt wird, eine verbesserte Schutzwirkung; es werden primäre und sekundäre Phosphate in tertiäre (schwerer lösliche) übergeführt. Bei einer längeren Steigerung der Temperatur auf über 300 °C wird Kristallwasser ausgetrieben, und die Zinkphosphatschicht zeigt keine Schutzwirkung mehr!

minium/Magnesiumsilikat-Hydraten, beispielsweise Plastorit Naintsch und Plastoglimmer Naintsch, erreicht werden können. Der sogenannte Plastorit-Effekt – Vernetzungen zwischen vielen Bindemitteln (auch Dispersionen) und der Füllstoffoberfläche über das Hydratwasser – hat die Qualität vieler Anstrichstoffe außerordentlich verbessert!

**Der Einfluß des kathodisch entstehenden Wasserstoffperoxides auf die Schutzwirkung**

Bei Neuentwicklungen in einem wenig bekannten Gebiet erwecken gute Resultate Freude und schlechte regen zum Denken an! Wie ein roter Faden hat ein lange unbekannter Stoff die Resultate bei Schutzanstrichversuchen negativ beeinflusst. Im Juni 1970 – nach dem Fatiepec-Kongreß in Montreux – wurde der Entschluß gefaßt, Perphosphat- und Phosphat/Peroxid-Pigmente herstellen zu lassen und diese zu testen. «Eine Beschäftigung der Kathode (in reinen Phosphatprimern) durch Reduktion des Wasserstoffperoxides dürfte einen tieferen Einblick in die Kathodenreaktion bringen!» Die Versuchsergebnisse waren absolut eindeutig; sowohl der Salzsprühtest als auch die natürliche Bewitte-

**A. Zinkphosphat-Hydrat**



**B. Bleimennige**

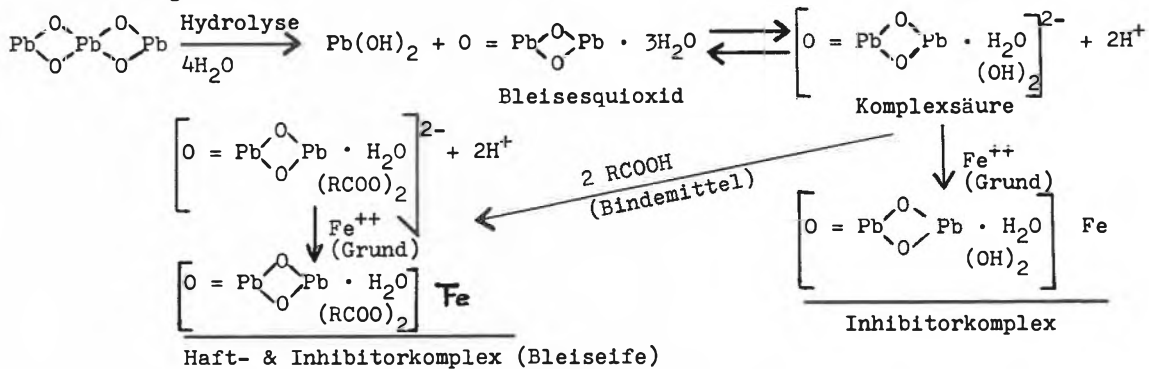


Abb. 1

Anhand zweier Beispiele soll die Inhibitor- und Haftkomplexbildung kurz erklärt werden (siehe Abb. 1).

Die ersten Publikationen über die Inhibitor-komplexbildung mit Hilfe des Kristall- oder Hydratwassers wurden von der Fachwelt mit Skepsis aufgenommen. Es war doch viel zu einfach, ausgerechnet dem Kristallwasser eine so große Bedeutung beizumessen.

Ohne die wichtigen Erkenntnisse, die bei Versuchen und anschließenden Auswertungen mit Inhibitorpigmenten, die Kristallwasser enthielten, gemacht wurden, wären die sehr erfolgreichen Füllstoffarbeiten ausgeblieben. Es soll hier nur an die Erklärungen über die wichtigen Kohäsions- und Adhäsionssteigerungen hingewiesen werden, die mit Alu-

minium/Magnesiumsilikat-Hydraten, beispielsweise Plastorit Naintsch und Plastoglimmer Naintsch, erreicht werden können. Der sogenannte Plastorit-Effekt – Vernetzungen zwischen vielen Bindemitteln (auch Dispersionen) und der Füllstoffoberfläche über das Hydratwasser – hat die Qualität vieler Anstrichstoffe außerordentlich verbessert!

Obwohl schon im verflossenen Jahrhundert bekannt war, daß bei der Wasserelektrolyse – aus gelöstem Sauerstoff – Wasserstoffperoxid an der Kathode entsteht, wurde dieses für Schutzanstriche gefährliche elektrochemische Reaktionsprodukt erst 1972 in den Betrachtungskreis der Schutzanstrich-Entwicklung gezogen. Der Grund für diese riesige «Unterlassungssünde» lag vermutlich darin, daß sowohl Bleimennige als auch Chromate in der Lage sind, das Wasserstoffperoxid ganz oder weitgehend zu vernichten.

Auf die elektrochem. Reaktionen, die zum kathodischen Wasserstoffperoxid führen, wollen wir hier verzichten, sie sind in *Farbe u. Lack* vom März 1972 ausführlich beschrieben. Das Wasserstoffperoxid wird in Anwesenheit von Phosphaten, Boraten, Carbonaten usw. einer kathodischen Zerstörung entzogen und bildet Persalze, oder es entsteht mit gewissen Kationen Peroxide.

Dadurch ergeben sich Kathodenpotentialsteigerungen, die bewirken, daß die kathodischen Oberflächenzentren keine Schutzschicht erhalten und folglich einen schlechten Schutzwert zeigen.

Es ist nun außerordentlich wichtig, daß bei der Zerstörung des Wasserstoffperoxides oder bereits gebildeter Persalze etwas lösliche Verbindungen entstehen, die an die Anode wandern können, um das Potential der Schutzschicht dort zu erhöhen, und nicht etwa als Kation an der Kathode verbleiben.

Mit dem Auffinden des kathodischen Wasserstoffperoxides war eine sehr wichtige neue Erkenntnis gewonnen worden, aber die Frage, wie es möglich ist, daß relativ kleine Mengen einen so großen Einfluß besitzen, konnte noch nicht beantwortet werden.

### Die Polwechsel-Wirkungstheorie

«Nur wenn wir die elektrochemischen Kräfte, die die Korrosion des Eisens bewirken, vollständig in den Dienst des Aufbaues einer Inhibitorschicht – direkt auf der Eisenoberfläche, unter dem Anstrichfilm – einsetzen, werden wir eine gute Schutzwirkung erzielen können!» Dieser Leitgedanke brachte die Entwicklung nochmals einen Schritt vorwärts.

Schon 1934 veröffentlichten K. G. Lewis und R. Evans

Untersuchungen über die inhibierende Wirkung der Bleiverbindungen. Sie fanden, daß schon geringe Mengen der Oxide, die im angreifenden Agens – einer verdünnten Salzlösung – suspendiert sind, die Korrosion unterdrücken. Sie kamen zum Schluß, daß wahrscheinlich die Oxidmoleküle an den anodischen Stellen abgeschieden werden und – über einen Potentialausgleich – die Korrosion zum Stillstand bringen.

J. D'Ans, W. Breckheimer und H. J. Schuster haben 1957 erklärt: «Neben den anodischen Oberflächenzentren müssen auch die kathodischen mit einer Schutzschicht bedeckt sein, wenn eine gute Schutzwirkung erzielt werden soll.» Doch wie das erreicht werden kann, wurde nicht erwähnt.

G. H. Cartledge fand, daß beim Kaliumzinkchromat im Anstrich das sechswertige Chrom an der Kathode zum dreiwertigen reduziert wird; nur wenn diese Reaktion rasch verläuft und an der Anode die Eisen<sup>II</sup>-Ionen sofort gebunden werden, bevor sie gegen die Kathode wandern können, entstehen gute Schutzschichten. Die Passivierung des Eisens durch Oxidationsmittel soll auf dem Aufbau einer Schutzschicht in der Anodenreaktion beruhen. Die Wirkung des Oxidationsmittels entspreche dem Anlegen einer äußeren Spannungsquelle, bei der das Eisen als Anode geschaltet ist. Obschon in dieser Erkenntnis ein wahrer Kern steckt, ist sie ungenau und hat zu einigen Fehlinterpretationen in der Literatur geführt.

Technisches Eisen und Stahl bilden an der Oberfläche unter dem Einfluß der Atmosphärien ein galvanisches Element, das – nach Pourbaix – bei pH-Werten bis 9,5 mit einer Potentialdifferenz von etwa 0,62 Volt arbeitet. Die entsprechenden Eigenpotentiale bei Chromat- und Phosphatprimern dürfte für die Anode ein solches von etwa – 0,57 V und für die Kathode etwa + 0,05 V ergeben.

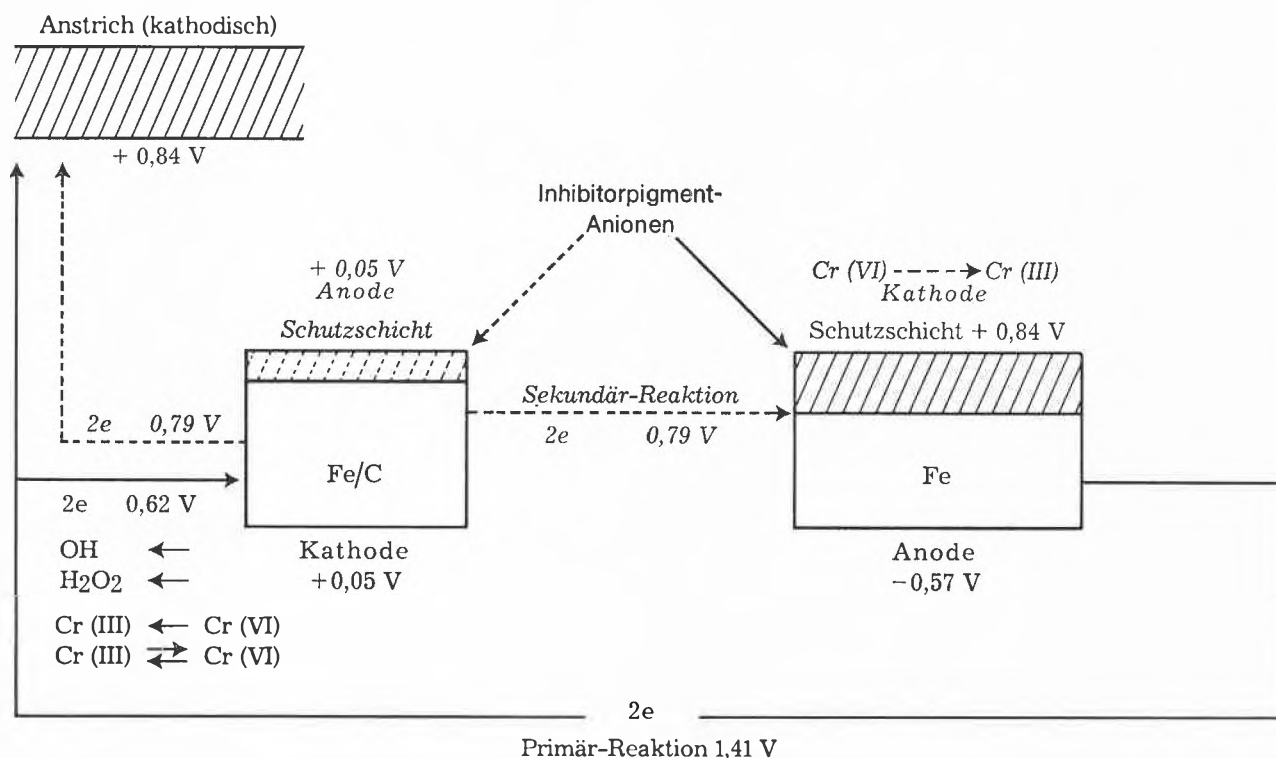
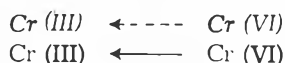


Abb. 2. Chromatprimer, Reaktionsschema

Betrachten wir zuerst das Reaktionsschema der Chromatprimer (Abb. 2).

In der Primärreaktion besteht zwischen der Eisenanode und dem kathodischen Anstrichfilm eine Potentialdifferenz von  $-0,57/+0,84 = 1,41$  V.

Mit dieser Spannung werden Chromatanionen an die Anode getragen und können dort mit den entstehenden  $Fe^{II}$ -Ionen eine Schutzschicht bilden.

Während dieser primären Anodenreaktion entwickeln sich an den kathodischen Zentren  $OH^-$ -Ionen, Wasserstoffperoxid und durch Reduktion der Chromationen Chromionen. Das Wasserstoffperoxid wird im sauren Medium von Chromationen und im alkalischen von Chromiionen zerstört.

Sobald die anodischen Bezirke mit einer Schutzschicht bedeckt sind, erfolgt unter dem Einfluß des Potentials dieser Schutzschicht – oder anders betrachtet durch den Wegfall des passivierenden Potentials der Anode – ein Polwechsel. Die ursprüngliche Kathode ist Anode geworden und umgekehrt. Mit einer Spannung von  $0,79$  V werden nun in der sekundären Reaktion die ehemals kathodischen Bezirke mit der Chromatschutzschicht bedeckt.

Voraussetzung für das Eintreten der Sekundärreaktion und damit einer guten Schutzwirkung ist ein Kathodenpotential, das ein geeignetes Potentialgefälle sicherstellt.

Die bei guten gelben Chromatprimern festgestellten Grünfärbungen des Films entstehen durch kathodische Reduktionen. Dadurch wird die  $OH^-$ -Ionenbildung, die für die Schutzschicht – besonders gleich nach der Entwicklung – schädlich ist, verhindert.

Die kathodischen Reduktionen im Anstrichfilm sind außerordentlich wichtig; das hier entstehende  $Cr^{III}$ -Kation ist in der Lage, kathodisches Wasserstoffperoxid

im alkalischen Medium zu zerstören. Während also das Chromatanion Wasserstoffperoxid im sauren  $pH$ -Wert-Bereich vernichtet, wirkt das Chromkation im selben Sinn im alkalischen Gebiet. In Phosphat/Chromat-Kombinationen mit geringen Anteilen Chromatpigment ist folglich ein Zusatz von  $Cr^{III}$ phosphat vorteilhaft.

Nach den heutigen Erkenntnissen sind daher Vorschriften über einen 50prozentigen Chromatanteil in Primern überholt und sollten durch weniger giftige Rezepturen ersetzt werden.

Das Reaktionsschema der Phosphatprimer, besonders der Phosphat/Phosphit-Kombinationen, die immer bedeutungsvoller werden, zeigt gegenüber den Chromatprimern wesentlich niedrigere Potentialdifferenzen (siehe Abb. 3). Da die normalen, heute eingesetzten Phosphate Potentiale von etwa  $+0,2$  V besitzen, beträgt die Spannung der Primärreaktion nur etwa  $0,77$  V. Damit hängt die geringe Reaktionsfreudigkeit der Phosphatpigmente zusammen. Die Entstehung der Schutzschicht an den anodischen Zentren dauert längere Zeit. Die relativ großen Anionenkomplexe bewegen sich im schwächeren elektrischen Feld langsamer. Das heißt, daß an den kathodischen Eisenbezirken über eine längere Zeitperiode Wasserstoffperoxid und  $OH^-$ -Ionen entstehen können. Die Kationen aus dem Anstrich können an den Kathoden den  $pH$ -Wert wesentlich steigern. Die Peroxidbildung wird gefördert, falls das entstehende Wasserstoffperoxid nicht sofort zerstört wird. Zwischen der anodischen Schutzschicht und den Kathoden besteht nur noch eine sehr geringe Potentialdifferenz von etwa  $0,15$  V, so daß – auch bei völlig freien Kathoden – die Bedeckung nach der Umpolung langsam und in mäßiger Schichtstärke vor sich geht. Schon kleine Potentialsteigerungen an den Kathoden ergeben keine Umpolung mehr, und es resultie-

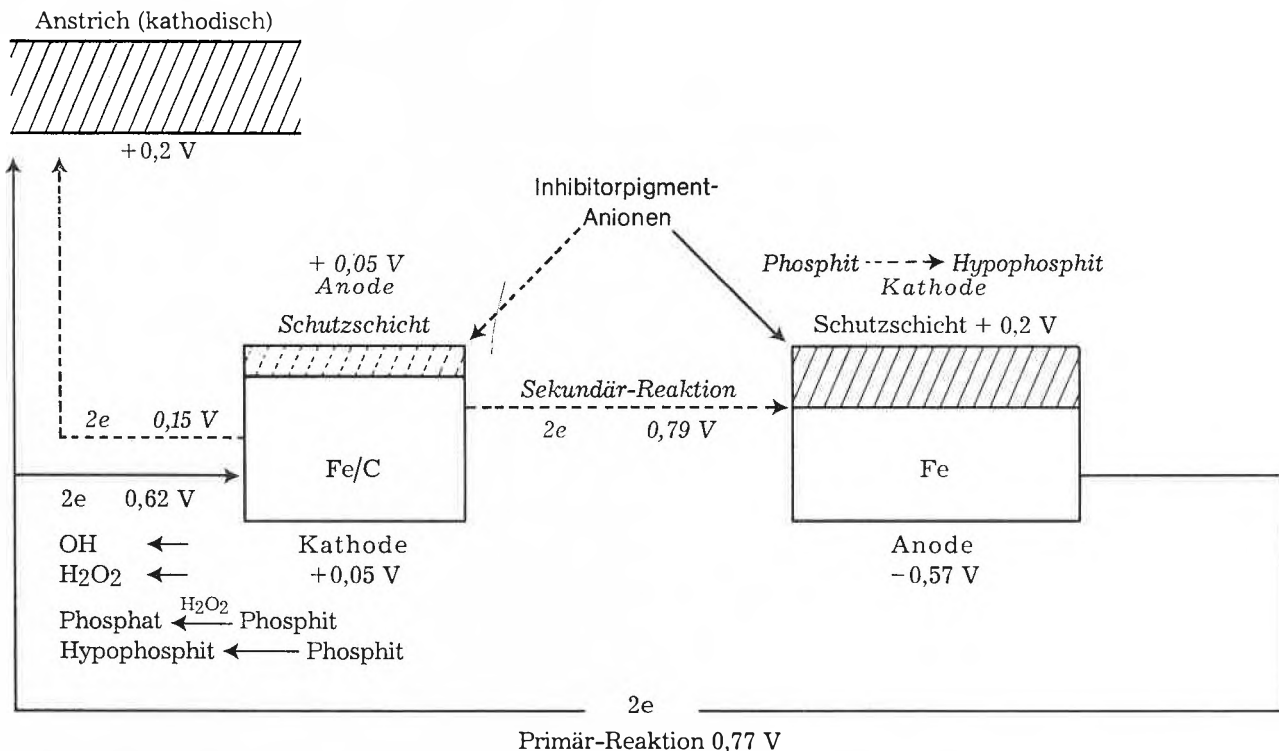
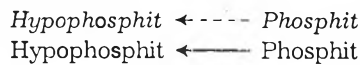


Abb. 3. Phosphat/Phosphit-Primer, Reaktionsschema

Tabelle 2. Verwendete Rezepturen für die Prüfbeispiele

Bezeichnungen der Platten	D 20	D 31	D 42	D 43	301	302	305	306	D 22	C 22
Jägalyd TH 58 N 60 % XyloI	--	--	--	--	--	--	--	--	35.0	35.0
Jägalyd ED-4 50 % XyloI	--	--	--	--	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
Jägalyd Spezial BB 75 % TB	23.0	23.0	23.0	23.0	--	--	--	--	--	--
Desmalykd S-155 50 % TB	23.0	23.0	23.0	23.0	--	--	--	--	--	--
Holzöl/Leinöl-Alkyd	--	--	--	--	30.0	30.0	30.0	30.0	--	--
Jagolien 8	3.0	3.0	3.0	3.0	--	--	--	--	--	--
Antiabsetz-, Antihautmittel	16.0	16.0	16.0	16.0	24.0	25.0	25.0	25.0	15.0	15.0
Sikkative, Lösungsmittel	10.5	10.5	--	4.0	--	3.5	10.5	10.5	12.0	8.0
Zinkphosphat	7.0	7.0	--	--	3.5	3.5	5.25	5.25	5.0	4.0
Sek. Bariumphosphat	--	--	--	--	--	--	--	--	--	3.0
Chromphosphat grün	--	--	--	--	3.5	--	--	--	--	--
Chromphosphat violett	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Kaliumzinkchromat	--	--	17.5	17.5	--	--	--	--	--	--
Strontiumchromat	--	--	--	--	--	--	1.75	1.75	--	2.0
Bariumphosphit P	--	--	--	--	3.5	--	--	--	--	--
Manganphosphit P	--	--	--	--	--	3.5	--	--	--	--
Zinkoxid (bleihaltig)	3.5	1.5	--	--	2.0	2.0	3.5	--	4.0	4.0
Millicarb	3.5	2.0	3.5	2.0	1.5	1.5	--	--	4.0	4.0
Kaolin ASP 400	5.25	3.5	3.5	3.5	--	--	--	--	4.0	4.0
Kaolin M 100	--	--	--	--	3.0	2.0	--	--	--	--
Mistron Talk	5.25	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Rutil-TiO <sub>2</sub>	--	--	--	--	3.5	3.5	--	3.5	--	--
Sillit N und Z	--	--	--	--	3.5	3.5	7.0	7.0	4.0	4.0
Plastorit Naintsch 0000	--	10.5	10.5	8.0	--	--	--	--	--	--
Plastoglimmer Naintsch	--	--	--	--	12.0	12.0	7.0	7.0	7.0	7.0
Inhibitor M 2	--	--	--	--	--	--	--	--	2.0	2.0
	100.00	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.00	100.00	102.0	102.0

ren schlechte Schutzresultate der Primer. Verglichen mit Chromatprimern oder gar mit der Bleimennige mit einem Eigenpotential von + 1,8 V würden – auf den ersten Blick – die modifizierten Phosphatprimer gar keine Chancen besitzen. Die Tatsachen beweisen jedoch, daß modifizierte Phosphat/Phosphit-Primer in der Schutzwirkung hervorragende Resultate ergeben können. Das mag damit zusammenhängen, daß nicht nur die Aufbau-, sondern auch die Abbaupotentiale klein sind! Die besondere Schwerlöslichkeit und das gute Isoliervermögen richtig aufgebauter Phosphatschichten dürften die heute üblichen Schutzanstrichmittel sogar übertreffen. Es laufen eine größere Anzahl von Versuchsreihen mit teilweise gänzlich neuen Pigmenten und organischen Inhibitoren, die die Phosphatprimer modifizieren und auf den neuesten Erkenntnissen basieren.

Am Fatiepec-Kongreß 1974 soll über den Stand der Phosphatprimer-Entwicklung wieder berichtet werden.

Nachdem wir etwas viel Theorie getrieben haben, soll nun anhand einiger geprüfter Beispiele auch die Praxis zu ihrem Recht kommen (siehe Tab. 2).

#### Praktische Prüfbeispiele von Phosphatprimern

Die Beurteilung der Schutzwirkung erfolgte meistens anhand des X-Einschnittes unter teilweiser Ablösung eines Primerstückes. Die Schichtdicken betragen durchwegs 40 bis 50 Mikron.

##### Reine Phosphatprimer D 20 und D 31 –

13 Monate in Industrieluft bewittert. Beide Kombinationen zeigen unbefriedigende Schutzwerte. Durch den Plastorit-Naintsch-Zusatz – anstelle des Talkes – zeigt D 31 ein wesentlich besseres Ergebnis als D 20. Der Anteil an Inhibitorpigmenten, Zinkphosphat und sek. Bariumphosphat ist in beiden Kombinationen gleich. Die Prüfplatte D 20 zeigt typische Rostporen – das sind ungeschützte kathodische Eisenzentren!

##### Zwei Chromatprimer D 42 und D 43,

zur gleichen Zeit wie die vorher besprochenen Beispiele hergestellt und ebenfalls 13 Monate in Industrieluft bewit-

tert. Beim D 42 handelt es sich um einen sogenannten SBB-Primer mit 50 % Kaliumzinkchromat. D 43 hat zusätzlich 4 % Zinkphosphat. Das Resultat ist eindeutig – obschon es auch schon angezweifelt wurde; ein Zinkphosphatzusatz verbessert die Schutzwirkung, da Zinkphosphat der bessere Komplexbildner ist als Kaliumzinkchromat. Die Praxis hat diese Erkenntnis – die vor 8 Jahren gemacht wurde – vielfach bestätigt.

Als Vergleich über die Wirkung der Phosphatprimer soll neben dem vorher gezeigten Chromatprimer eine *Bleimennige* – wie sie handelsüblich ist –, 16 Monate in Industrieluft bewittert, betrachtet werden. Daneben ist die Kombination 301 Si (Si = Bindemittelvariante), ein Phosphat/Phosphit-Primer mit guter, jedoch nicht hervorragender Schutzwirkung. Bemerkenswert ist die gute Adhäsion von 301 Si – im Gegensatz zur Bleimennige – in dieser Anwendung.

##### Zwei mit Strontiumchromat modifizierte Phosphatprimer 305 und 306

Diese beiden Prüfplatten, nach einjähriger Bewitterung im Frühjahr 1969 erhalten, waren für zahlreiche Fachleute eine große Überraschung. Herr Dr. Ruf hat die Beobachtung über den Einfluß eines Zinkoxidzusatzes in seiner Fatiepec-Arbeit 1970 an 2 Strontiumchromat-Grundierungen in dankenswerter Weise bestätigt. Die Kombination 305 unterscheidet sich von 306 nur dadurch, daß 305 einen geringen Zinkoxidzusatz enthalten hat, der bei 306 durch Rutil-TiO<sub>2</sub> ersetzt war.

Die Kombination 305 nach 4 Jahren Bewitterung in ländlicher Atmosphäre zeigt eine gute Schutzwirkung bei nicht vollkommen blankem Grund, was mit dem Zinkphosphatgehalt zusammenhängt! Die Prüfplatte wird noch weiter exponiert, um zu erfahren, ob die Schutzwirkung plötzlich abnimmt.

Kombination 306 – ohne Zinkoxid – zeigt nach 4 Jahren Bewitterung deutliche Rostporen. Die kathodischen Zentren des Eisenuntergrundes waren ungeschützt; trotz des Gehaltes an Strontiumchromat unterscheidet sich die Schutzwirkung wenig von reinen Phosphatprimern, z. B. D 20.

Diese Versuchsergebnisse waren eine der Grundlagen, die zur Polwechsel-Wirkungstheorie führten.

**Zwei Phosphat/Phosphit-Kombinationen**

301 und 302 werden nach einjähriger Bewitterung in Industrieluft in ihrer Wirkung verglichen mit 305, dem Strontiumchromatmodifizierten Phosphatprimer. Die Schutzwirkung der Phosphat/Phosphit-Kombinationen muß als ausgezeichnet bezeichnet werden. 301 ist eine Chromphosphat-, sek. Bariumphosphat- und Bariumphosphit-Kombination, 302 eine solche von Zinkphosphat, sek. Bariumphosphat und Manganphosphit. Doch dürfte es interessieren, wie diese Primer nach einer Bewitterung über 4 Jahre aussehen.

Der Primer 302 hat sich ähnlich verhalten wie 305. Sehr gute Schutzwirkung bei nicht vollkommen blankem Grund (Phosphatierung durch Zinkphosphat).

Die Kombination 301 zeigt nach 4jähriger Bewitterung ein Spitzenresultat! Einen vollkommen blanken Untergrund und eine Korrosionszone am X-Einschnitt, die geringer ist als bei der Prüfplatte mit Bleimennige. Es ist folglich möglich, gänzlich ohne Blei und Chromat, Phosphat/Phosphit-Primer mit hervorragender Schutzwirkung herzustellen.

Leider hat diese Entwicklung einen Haken! Das in der Kombination 301 verwendete Bariumphosphit – eine Probe der Firma Pierrefitte – konnte nicht mehr erhalten werden. Ebenso war bisher 302, ohne das Manganphosphit der Firma Pierrefitte, noch nicht vollkommen reproduzierbar.

Auch diese Versuchsergebnisse waren eine der Grundlagen, die zur Polwechsel-Wirkungstheorie führten. Mit chemisch reinen Ba- und Mn-Phosphitpigmenten konnte bisher nur in einem Fall eine genügende Umpolung in einem Phosphat/Phosphit-Primer erzielt werden.

**Zwei Phosphatprimer D und C**

einjährige Bewitterung in Industrieluft. D ist ein reiner Phosphatprimer mit Zinkphosphat und sek. Bariumphosphat als Inhibitorpigmente. Die Kombination C enthält zusätzlich Chromphosphat und 2 % Strontiumchromat.

Die Schutzwirkung beider Primer ist mäßig; allerdings besser als in der Kombination B ohne Inhibitorpigmente und besser als 20 oder 31, da ein geeigneteres Bindemittel eingesetzt wurde.

**Die Kombinationen D 22 und C 22**

sind die Kombinationen D und C mit 2 % Zusatz des organischen Inhibitors M2, der Phosphitgruppen enthält. Die Kombinationen D 22 und C 22 sind drei Jahre in ländlicher Atmosphäre bewittert worden. Während D 22 zwar kein schlechtes Resultat zeigt, genügen doch die Phosphitgruppen des Inhibitors nicht zur vollkommenen Zerstörung des kathodischen Wasserstoffperoxides.

Dafür ist C 22 wiederum ein Spitzenresultat. Vollkommen blanker Untergrund und praktisch keine Korrosionszone am X-Einschnitt.

**Versuchsreihe «Lindgens» mit Phosphat/Phosphit-Primern, exponiert nach Kesternich, nach ASTM-Salzsprühbad und 28 Monate in Industrieluft**

Zur Feststellung der Wirkungsunterschiede zwischen hellfarbigen Primern, die nur Phosphatpigmente, und solchen, die Phosphitzusätze enthalten, wurde eine Versuchsserie bei 8 bis 24 Zyklen im Kesternich-Test (nach DIN 50018 bei 40 °C) und dieselbe im Salzsprühtest (nach ASTM B 117-64 bis 35 °) geprüft. Die Beurteilung der Prüfplatten erfolgte nach DIN 53210 (0 = rostfrei, 5 = höchster Rostgrad). Der Einbezug von zwei bleihaltigen Kombinationen sollte zeigen, ob ein relativ geringer Bleianteil (3,3 %) wesentliche

Vorteile bringen würde. Auf eine Bewitterung der Phosphatprimer, die nur Phosphatpigmente enthielten, wurde verzichtet. Die Versuchsreihe wurde in den Laboratorien der Firma Lindgens & Söhne, Köln-Mülheim, von den Herren Dr. Breckheimer und Nagel durchgeführt (siehe Tabellen 3, 4, 5).

**Tabelle 3**

Basis-Rezeptur	Gewichts-%
Jägalyd TH 38 60 %ig Xylol	27.00
Jägalyd ED-4 50 %ig Xylol	10.00
Sikkativierung Ca 4 %ig	0.25
Co 6 %ig	0.25
Pb 24 %ig	0.50
Antihautmittel	0.50
Antiabsetzmittel	0.40
Xylol	10.60
Butanol	10.50
Pigment/Füllstoff-Kombination	40.00
	100.00

**Tabelle 4. Pigment/Füllstoff-Kombination**

Prüfplatte Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Sek. Bariumphosphat	12.0		8.0	-	8.0	-	8.0	-
Zinkphosphat	-	12.0		8.0	-	8.0	-	8.0
Bariumphosphit L	-	-	4.0	4.0	-	-	-	-
Manganphosphit L	-	-	-	-	4.0	4.0	-	-
2 bas. Bleiphosphit	-	-	-	-	-	-	4.0	4.0
Zinkoxid	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Millcarb	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Rutil TiO <sub>2</sub>	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Kaolin ASP 400	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
Plastoglimmer Naintsch	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0

**Tabelle 5. Prüfergebnisse der «Lindgens»-Serie**

Prüfplatten Nr.	1	2	3	4	4A	5	6	7	8
<b>I. Kesternich-Test 40 °C nach DIN 50018</b>									
8 Zyklen	2	1-2	0	1	-	1	1	0	0-1
16 Zyklen	3-4	3	1-2	2-3	-	2-3	1-2	1	1-2
24 Zyklen	5	5	2-3	4	-	5	4	3-4	3-4
<b>II. Salzsprühtest nach ASTM B 117-64 bei 35 °C</b>									
200 Std.	5	5	0-1	4	-	4	2-3	2-3	2
400 Std.	-	-	2	5	-	5	4	4	3
600 Std.	-	-	3	-	-	-	5	5	3-4
<b>III. Bewitterungsergebnisse 28 Monate in Industrieluft in Köln-Mülheim</b>									
Beurteilung des 50 bis 60 Mikronteiles der Prüfplatten									
	-	-	2-3	2	2	1	3	3	0-1

0 = rostfrei      5 = höchster Rostgrad

Zur Beurteilung der Schutzwirkung der Phosphat/Phosphit-Primer eignen sich weder der Kesternich-Test noch der ASTM-Salzsprühtest. Daß die Kombination 6 – ohne Ba (oder Pb) – in Industrieluft unbefriedigend ausfallen würde, war zu erwarten; sie ist jedoch nicht schlechter als Nr. 7 mit Bleiphosphit und sek. Bariumphosphat. Versuch 7 zeigt eindeutig, daß es nicht genügt, Blei oder Phosphite einzu-

setzen; sie müssen auch geeignete Wirkungsbedingungen vorfinden!

Die beiden Kombinationen 4 und 4 A sind gut, jedoch nicht hervorragend.

Die Kombination 3 – die im Kesternichtest und im ASTM-Salzsprühtest ausgezeichnet abschnitt – ist am Wetter in Industrieluft nur als mäßig zu beurteilen!

Eine Überraschung brachte die Kombination Nr. 5 – mit sek. Bariumphosphat und Manganphosphit – mit dem besten Prüfergebnis ohne Blei!

Das Resultat mit Zinkphosphat und Bleiphosphit Nr. 8 ist ausgezeichnet und zeigt, daß es möglich ist, hervorragend wirkende Phosphatprimer zu entwickeln.

Die interessante Lindgens-Versuchsreihe bringt neue Erkenntnisse über die Wirkung der reinen Phosphitpigmente:

1. *Bariumphosphit rein*, wirkt im alkalischen Medium schlecht, dagegen im *stark sauren* gut!
2. *Manganphosphit rein*, wirkt im neutralen *bis schwach sauren* Medium gut!
3. *Bleiphosphit* (2 basisch) wirkt im alkalischen Medium schlecht, im *stark sauren* gut!

Diese Versuchsergebnisse – erzielt mit Jägalyd TH 38, einem Holzöl-Tallölkalyd – können zur Klärung der Prüfergebnisse der Versuche 301<sup>1</sup> und 302<sup>1</sup> (*Farbe u. Lack 79* [April 1973] 298) herangezogen werden; die frühere Erklärung muß abgeändert werden, da das gute Ergebnis der Kombination 3 (Bariumphosphit plus sek. Bariumphosphat) im Salzsprüh- und Kesternich-Test zu falschen Schlüssen führte. Die entsprechenden Bewitterungsergebnisse der «Lindgens»-Serie wurden leider erst anfangs März 1973 erhalten (siehe Tabelle 6).

Wir stellen folgende Prüfergebnisse – 16 Monate in Industrielatmosphäre bewittert – einander gegenüber:

Tabelle 6

		Bewertung	Medium (hypothetisch)
Si 301 <sup>1</sup>	(BaHPO <sub>3</sub> )	gut	stark sauer
Si 302 <sup>1</sup>	(MnHPO <sub>3</sub> )	schlecht	stark sauer
TH 301 <sup>1</sup>	(BaHPO <sub>3</sub> )	schlecht	neutral bis schwach alkalisch
TH 302 <sup>1</sup>	(MnHPO <sub>3</sub> )	fast gut	praktisch neutral

Wie kommen diese Mediumunterschiede mit denselben Pigment/Füllstoff-Kombinationen zustande?

Das Holzöl-Leinöl-Alkydharz Si nimmt mehr Kationen auf als das Bindemittel «TH» (= Jägalyd TH 58 N).

Folglich erhalten wir beim Alkydharz Si ein stark saures Medium, im Gegensatz zu den TH-58-N-Kombinationen. Entsprechende Beobachtungen über die Entfernung größerer Mengen Kationen durch harzreiche Alkyde liegen schon längere Zeit vor. Über den Wirkungsmechanismus der Phosphat/Phosphit-Kombinationen wird später wieder berichtet werden, wenn die Auswertung größerer Versuchsreihen für den Fatipec-Kongreß 1974 vorliegt.

### Zusammenfassung und Folgerungen

Die zusammengestellte Tabelle über die Wirkung einiger wichtiger Inhibitorpigmente soll dem Praktiker den Einsatz erleichtern. Die Inhibitor- und Haftkomplexbildung – über das Kristallwasser – ist an den Beispielen Zinkphosphat und Bleimennige kurz erklärt worden. Ferner wurde die Bedeutung des kathodischen Wasserstoffperoxides, das aus wassergelöstem Sauerstoff entsteht, erklärt. Die Frage, wieso diese sehr geringen Mengen Wasserstoffperoxid eine entscheidende Bedeutung haben können, führte zur Pol-

wechsel-Wirkungstheorie. Die anodische Schutzschicht, die auf dem Eisenuntergrund aus Inhibitor-Anionen entsteht, wird in zwei Stufen gebildet. Dabei führt die EMK zwischen Anstrich und Eisenanode zur Bedeckung der anodischen Oberflächenzentren. Sind diese bedeckt, erfolgt eine Umpolung der Eisenkathoden.

Nur wenn zwischen dem Anstrich und den Kathoden ein merkliches Potentialgefälle herrscht, werden auch die ursprünglich kathodischen Oberflächenbezirke mit einer anodischen Schutzschicht bedeckt.

Nach Prof. D'Ans und Mitarbeitern wurde schon 1957 publiziert, daß nur in dem Fall, da anodische *und* kathodische Oberflächenzentren mit einer Schutzschicht – direkt auf dem Eisen unter dem Anstrich – bedeckt sind, eine gute Schutzwirkung zu erzielen sei! Doch wie das erreicht werden kann, war damals noch glänzlich unbekannt.

Da die kathodischen Oberflächenbezirke einige Procente bis 0,5 % ausmachen, genügen schon geringste Spuren von kathodischem Wasserstoffperoxid, um das Kathodenpotential so stark zu erhöhen, daß kein Polwechsel mehr möglich wird. Daher ist die Zerstörung dieses Wasserstoffperoxides außerordentlich wichtig.

Als schönstes Beispiel wurden an der Prüfplatte 306 – nach 4jähriger Bewitterung – die Rostporen, d. h. die unbedeckten kathodischen Zentren, sichtbar. Anhand der Prüfergebnisse mit zwei verschiedenen Bindemitteln und denselben Pigment/Füllstoff-Kombinationen konnte die hohe Bedeutung des pH-Wertes bewiesen werden. Es ist für den Praktiker sehr wichtig, daß er den Einfluß des Bindemittels, der Füllstoffe und der Hilfsmittel streng beachtet. Daß praktisch alle geprüften modifizierten Phosphatprimer Plastorit Naintsch oder Plastoglimmer Naintsch als Füllstoffe enthalten, hat seinen tieferen Sinn. Diese Typen zeigen einen pH-Wert um 7; das Schutzsystem wird dadurch leichtbeweglich und kann sich vorzüglich den Inhibitorpigmenten anpassen.

Wie aus mehreren Beispielen hervorgeht, ist bei Folgerungen aus Schnelltests größte Vorsicht geboten! Es ist eben ein grundsätzlicher Unterschied, ob die Schutzschichten auf den Kathoden – wie bei der Bleimennige – mit einer Potentialdifferenz von fast 2 Volt oder nur 0,15 V aufgetragen werden.

Die Reaktionsschemata zeigen, daß kationische Lackhilfsmittel nachteilige Einflüsse auf die Schutzwirkung bringen können, falls sie einer günstigen Vernichtung des Wasserstoffperoxides entgegenwirken.

Es sei noch an die günstige Wirkung des organischen Inhibitors M2 (mit Phosphitgruppen) erinnert. Die reine Phosphatkombination D zeigt, mit nur 1 % Inhibitor (fest) versehen, nach dreijähriger Bewitterung als D 22 ein gutes Verhalten. Das heißt, daß nur geringe Zusatzmengen reduzierbarer und auf Wasserstoffperoxid zerstörend wirkende Substanzen notwendig sind, um die Phosphatprimer in ihrer Schutzwirkung enorm zu verbessern. Auch die Kombination 305 mit nur 1,75 % Strontiumchromat (neben 3,5 % Zinkoxid) weist in die gleiche Richtung.

Wohl zum erstenmal konnten mehrere langjährig bewitterte Prüfplatten mit Phosphatprimern erhalten werden, die einwandfrei beweisen, daß eine Phosphatierung des Eisenuntergrundes – aus dem Anstrichfilm heraus – stattfindet. Besonders an gewissen Kombinationen, die ein geeignetes Zinkphosphatpigment enthalten, sind die festgestellten Phosphatschutzschichten bemerkenswert.

Die Entwicklung modifizierter Phosphatprimer steht erst am Anfang. Dennoch zeigen die bisher (auch in der Praxis) erzielten Resultate, daß ein neuer, sehr aussichtsreicher Weg zur Herstellung höchstwertiger Schutzanstrichstoffe aufgefunden worden ist. Das einzigartige Komplexbildungsvermögen des Phosphatanions, seine Ungiftigkeit und

Farblosigkeit, die ausgezeichnete Stabilität der Phosphatkomplexe sowie der relativ günstige Preis der Phosphorsäure, sind Eigenschaften, die seinerzeit zu ersten Versuchen reizten.

Es war für die Praxis naheliegend, verschiedene Chromatpigmente als Modifizierungsmittel zu versuchen. Sowohl Chromatprimer mit Phosphatpigmentzusatz als auch Phosphatprimer mit Chromatpigmentzusatz sind mit bestem Erfolg im Einsatz. Es bleibt abzuwarten, ob als Zusätze besonders eingestellte Phosphitpigmente oder organische Inhibitoren (z. B. mit Phosphitgruppen) wirkungsmäßig und preislich ein Optimum bringen werden.

Zum Schluß soll noch erwähnt werden, daß bereits eine bleifreie Silicophosphattype, Silcorphos 00, als sog. Mehrphasenpigment im Handel erhältlich ist. Es handelt sich dabei um eine chromatmodifizierte Kombination von Barium- und Chrom<sup>III</sup>phosphat, auf einem Silikatkern aufgebracht, mit guten Eigenschaften.

#### Anmerkung

Allen den über 25 Mitarbeitern sei für ihre tatkräftige Unterstützung des mehr als zehnjährigen Forschungsprogramms der beste Dank ausgesprochen. Der Dank gilt auch der Direktion der Firma Lindgens & Söhne, Köln-Mülheim, für die Erlaubnis zur Publikation der aufschlußreichen Versuchsserie mit reinen Phosphitpigmenten in Phosphatprimern.

#### Literatur

- W. Machu, *Die Phosphatierung*, 1950, 61.  
 A. V. Blom, *Grundlagen der Anstrichwissenschaft*, 1954.  
 J. D'Ans, W. Breckheimer und H. J. Schuster, *Werkstoffe u. Korros.* 8 (1957) 11, 677.  
 G. Meyer, *Fatipec-Kongreßbuch* 1966, S. 359, und 1970, S. 471.  
 J. Ruf, *Korrosion – Schutz durch Lacke und Pigmente* 1972, Pourbaix-Diagramm, S. 42.  
 G. Meyer, *Farbe u. Lack* 3 (1972) 227; 4 (1973) 293.  
 Pigment-Informationen: Silcorphos 20, 02, 00 der Firma G. Siegle & Co. GmbH, Stuttgart 30.



## Neuere Korrosionsschutzpigmente – Eigenschaften und Gesichtspunkte einer zweckmäßigen Anwendung\*

Von J. Ruf\*\*

Auf dem Gebiet der Lack- und Pulverbeschichtung wurden in den letzten Jahren bedeutende Fortschritte erzielt. Die Entwicklung neuer Rohstoffe und auch die Verbesserung bekannter Produkte waren Voraussetzung für diesen Leistungsanstieg. Dies gilt auch für den Sektor der Korrosionsschutzpigmente. Die Palette dieser Pigmente wurde durch spezifische Forderungen stark erweitert. Selbst für den Lackfachmann ist es schwierig, die Übersicht zu behalten.

Korrosionsschutzpigmente sollen dem Korrosionsvorgang entgegenwirken. Dies geschieht durch elektrochemische, chemische und physikalische Eigenschaften. Bei der elektrochemischen Wirkung sind anodische und kathodische Tätigkeit gleichermaßen bedeutend. Bei Chromat- und Molybdationen ist eine pH-Stabilität wichtig.

Für den Anstrichfilmaufbau bestimmend ist die Wahl der Lackrohstoffe, deren physikalisches und chemisches Verhalten, nicht zuletzt aber die PVK sowie die Wechselwirkung Pigment-Bindemittel.

Hauptpartner in der flüssigen Phase und in der Lack- bzw. Kunststoffschicht sind die Bindemittel. Die Wechselwirkung Bindemittel/Pigment ist sowohl aus chemischer Sicht als auch aus physikalischer Sicht für den Filmaufbau und für den Filmabbau entscheidend.

In der flüssigen Phase wird ein Optimum an Benetzbarkeit, d. h. gute Dispergiereigenschaft und geringe Sedimentation, gewünscht. Es wird Viskositätskonstanz vorausgesetzt, die bei verschiedenen aktiven Korrosionsschutzpigmenten problematisch sein kann.

In der festen Phase ist ein Optimum an Haftung von wesentlicher Bedeutung für den Schutzwert. Dies gilt für die Grenzfläche Substrat/Lackschicht genau so wie für Pigment/Bindemittel. Chemische Reaktionen sind von Vorteil für den Film (z. B. Seifenbildung innerhalb der Lackschicht) und wirken stabilisierend.

Die beste Schutzwirkung ist dann zu erwarten, wenn eine Schutzschicht optimale Haftung auf einem metallisch-

blanken Untergrund aufweist. Diese Haftung ist in erster Linie von der Polarität des Bindemittels abhängig. Metalloberflächen haben aufgrund ihrer oxidischen Oberflächenschicht im allgemeinen hydrophilen Charakter. Dies wirkt dahingehend aus, daß die Haftfestigkeit praktisch aller Anstriche bei Wasserdiffusion durch den Anstrichfilm abnimmt. Der Haftungsverlust selbst gut haftender Kunstharze kann über 50% betragen. Da der Schutzwert durch den Haftungsverlust beeinträchtigt wird und die Metalloberfläche durch Stimulatoren attackiert werden kann, werden stabilisierende Maßnahmen notwendig. Hierzu gehört der Einsatz von Korrosionsschutzpigmenten.

Nachstehend soll zunächst versucht werden, einen Überblick der in der Praxis bedeutenden Korrosionsschutzpigmente zu geben. Es werden folgende Korrosionsschutzpigment-Gruppen angesprochen:

- Bleihaltige Korrosionsschutzpigmente
- Chromatpigmente
- Molybdätigmente
- Phosphatpigmente

Die einzelnen Pigmente werden in ihrem Wirkungsmechanismus charakterisiert, wobei neben der chemischen und elektrochemischen Wirkung besonders auch die physikalischen Eigenschaften in die Betrachtung einbezogen werden.

In einem zusammenfassenden Überblick wird dann auf die zweckmäßige Auswahl von Korrosionsschutzpigmenten unter Berücksichtigung verschiedenartiger Bindemittelsysteme und spezifische Anforderungen eingegangen.

\* Vortrag gehalten am 7. Juni 1973 auf der 72. Gesamtarbeitsstagung «Korrosionsschutz» der Schweizerischen Vereinigung der Lack- und Farbenchemiker in Zürich.

\*\* Dr. J. Ruf

BASF Farben + Fasern AG – Bereich Siegle-Farben, Stuttgart

## A. Bleihaltige Korrosionsschutzpigmente

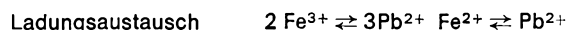
### Bleimennige

Neueste grundlegende Untersuchungen an bleihaltigen Korrosionsschutzpigmenten stehen im Einklang mit den praktischen Erfahrungen.

Die elektrochemische Wirkung der Bleimennige beruht auf der 2- und 4-Wertigkeit des Pb im Bleiorthoplumbat. Besonders deutlich wird die elektrochemische Schutzwirkung der Bleimennige in der Arbeit von D'Ans und Mitarbeitern [1] zum Ausdruck gebracht. Die Autoren kamen aufgrund von Untersuchungen an wäßrigen Dispersionen von Bleioxiden sowie an in Wasser gelagerten Bleimennige-Leinölfilmern zu der Schlußfolgerung, daß die korrosionshemmende Wirkung der Bleimennige dem Blei-(IV)-Anteil zukommt. (Reduktion  $Pb^{IV} \rightarrow Pb^{II}$  an der Kathode).

Die Ergebnisse der Praxis sowie ältere und neueste Untersuchungen an bleihaltigen Korrosionsschutzpigmenten zeigen außerdem immer wieder die Bedeutung des Bleies als kationische Komponente in einem Korrosionsschutzpigment. Substanzen, die inhibierende Gruppen enthalten und gleichzeitig Blei als Bestandteil aufweisen, sind anderen Korrosionsschutzpigmenten gegenüber im Vorteil. Dies ist ein eindeutiger Hinweis auf die Reaktion des Bleies mit Chlorid und Sulfat. Diese chemische Reaktion der Bleimennige wurde neuerdings von Lincke [2] eingehend untersucht. Dabei konnte nachgewiesen werden, daß bei Zusatz von Eisensulfat und Eisenchlorid zu Bleimennige  $Fe^{2+}$  und  $Fe^{3+}$  unter Austausch von  $Pb^{2+}$  in das Bleimennigegitter eingebaut werden. Diese Reaktion verläuft in stöchiometrischen Verhältnissen. Als Reaktionsprodukt entsteht unlösliches  $PbSO_4$  bzw.  $PbCl_2$ .

Der Umsatz von Fe (III)- und Fe(II)-Sulfat mit Mennige läßt sich wegen der linearen Gewichtszunahme auch stöchiometrisch formulieren:



$$\text{Steigung der Geraden} = \frac{\sum G_1 - \sum G_2}{G}$$

Darin bedeuten:

$G$  = Gewicht des umgesetzten Eisensulfats

$G_1$  = Gewicht der unlöslichen entstehenden Stoffe

$G_2$  = Gewicht der unlöslichen eingesetzten Stoffe

Andere Korrosionsschutzpigmente des Bleies geben ähnliche Reaktionen mit Eisen(III)- und Eisen(II)-Salzen, d. h. sie reagieren mennigeanalog, trotz großer chemischer Unterschiede.

Durch die basischen Eigenschaften ist auch eine puffernde, d. h. stabilisierende Wirkung im Anstrichfilm gegeben, die sich bei Einwirkung saurer, aggressiver Stoffe vorteilhaft für den Korrosionsschutz auswirkt.

Vorteilhaft für die Schutzwirkung ist die Bleiseifenbildung, die bereits beim Anpasten zwischen den Fettsäuren des trocknenden Öles und dem basisch reagierenden Mennigepigment einsetzt. Diese spielen in der streichfertigen Mennige und im Anstrichfilm eine wichtige Rolle. Bleiseifen, welche in lamellenartiger Struktur den Film durchziehen, erhöhen im Laufe der Zeit seine mechanische Festigkeit, die Wasserbeständigkeit und die Haftung am Eisenuntergrund.

Die Wirkung von Metallseifen, besonders der Bleiseifen hinsichtlich Korrosionsschutzeigenschaften, wurde von Mayne [3] genauer untersucht.

### Calciumplumbat $Ca_2PbO_4$

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften ergeben im Vergleich zur Bleimennige praktisch keine Schutzwirkung. Als Hydrolyseprodukt entsteht das stark basische

$Ca(OH)_2$ . Aufgrund der starken Basizität darf angenommen werden, daß die kathodische Tätigkeit gestört ist und keine anionische Komponente, wie bei der Bleimennige, wirksam werden kann. Die Qualität der sich bildenden Calciumseifen entspricht nicht der von Bleiseifen, wie von Mayne [4] nachgewiesen werden konnte.

Daß dem Calciumplumbat keine chemische Schutzwirkung zukommt, bestätigen auch die Untersuchungsergebnisse einer Freibewitterung, bei der Calciumplumbat im Vergleich zu Bleimennige auf den Korrosionsschutzwert geprüft wurde. Im Gegensatz zur Bleimennige führt bei Calciumplumbat die chemische Reaktion zu  $CaSO_4$  bzw.  $CaCl_2$ , die beide die Korrosion fördern.

Die Prüftafel einer zweijährigen Freibewitterung zeigt, daß sämtliche Bleimennigeschichten noch vollkommen unversehrt sind, die Calciumplumbat-Beschichtung dagegen selbst mit einem Deckanstrich stark korrodiert ist.

Diese Untersuchungsergebnisse sind eine Bestätigung dafür, daß der Korrosionsschutzwert des Calciumplumbats weitgehend auf den alkalischen pH-Wert zurückzuführen ist. Bei der Permeation von Feuchtigkeit durch eine calciumplumbat-haltige Grundierung stellt sich im Bereich der Metalloberfläche ein pH-Wert ein, der um 11 bis 12 liegt. Dieser pH-Wert liegt im sog. Immunitätsbereich, in dem eine Korrosion des Eisens nicht stattfindet.

Die Erfahrungen mit anderen basischen Pigmenten (Bariummetaborat, Zement) hat gezeigt, daß bei genügend hohem  $OH^-$ -Depot guter Korrosionsschutz gegeben ist. Beim Verbrauch der Hydroxylionen durch Carbonatisierung des  $CO_2$  der Luft und durch  $SO_2$  sowie Abfall des pH-Wertes unter 9 setzt sehr rasch Korrosion ein.

Der Haupteinsatz von Calciumplumbat erfolgt als Grundierung auf verzinktem Untergrund.

### Bleisilicochromat $4(PbCrO_4) \cdot PbO + 3(SiO_2 \cdot 4PbO)$

Mit Bleisilicochromat hat eine neue Art von Pigmenten Eingang in die Praxis gefunden. Es sind dies die Kernpigmente, bei denen ein Silikatkern von der eigentlichen Pigmentsubstanz umhüllt ist. Neben technischen Vorteilen hat diese Präparation auch wirtschaftliche Bedeutung.

Der Wirkungsmechanismus dieses Pigmentes ist in den Einzelheiten noch nicht exakt untersucht. Es ist aber bekannt, daß bestimmte Typen von Bleichromaten in Kombination mit geeigneten Füllstoffen einen sehr guten Korrosionsschutzwert ergeben (siehe Anmerkung). Im Falle des Bleisilicochromates darf angenommen werden, daß es bei der Entwicklung dieses Pigmentes gelungen ist, die Resistenz bleihaltiger Korrosionsschutzpigmente gegenüber den aggressiven Stoffen der Industrielatmosphäre mit den passivierenden Eigenschaften aktiver Chromatpigmente zu vereinigen. Aus dieser Kombination resultieren neben elektrochemischen auch physikalische Effekte, wobei durch Teilchenform und Teilchengröße Packungsdichte und Adhäsionseigenschaften auf Metalloberflächen vorteilhaft beeinflußt werden.

Es darf angenommen werden, daß ähnlich wie bei der Bleimennige ein ausgeprägter chemischer und elektrochemischer Wirkungsmechanismus gegeben ist. Durch Gegenwart geringer Mengen Chromationen ist die Möglichkeit der Oxydation des 2wertigen zu 4wertigem Blei gegeben, woraus eine Doppelwirkung von  $Cr^{VI}$  und  $Pb^{IV}$  in kathodischen Bereichen abgeleitet werden kann. Außerdem dürfte über das Chromation und über Bleiverbindungen ausreichende Anodenreaktion gegeben sein.

*Anmerkung:* Kombinationen verschiedener silikathaltiger Kernpigmente mit basischen (Talkum)- und sauren (Alusilikat)-Füllstoffen haben gezeigt, daß nur durch eine basische Einstellung brauchbare Korrosionsschutzwerte zu erzielen sind.

**Bleipulver**

Die korrosionsschützende Wirkung des Bleipulvers beruht auf dessen chemischen und physikalischen Eigenschaften.

Es darf als sicher gelten, daß sich beim Einsatz von Bleipulver in ölhaltigen Bindemitteln und Alkydharzen geringe Mengen Bleiseifen bilden, die sich auf Filmbildung und Korrosionsschutzwert positiv auswirken. Ob die Ausbildung dieser Bleiseifen in direkter Reaktion mit dem Pb oder über PbO entstehen, ist noch nicht genau bekannt und abhängig vom Herstellungsverfahren des Bleipulvers.

Es wird auch eine kathodische Wirkung des met. Bleies diskutiert. Im wesentlichen dürfte aber auch hier die chemische Wirkung des Pb<sup>2+</sup>-Ions in Erscheinung treten.

**Bleicoat D 4**

Die Firma G. Siegle & Co. hat unter der Bezeichnung Bleicoat D 4 im Jahre 1970 ein Bleipulver auf den Markt gebracht, bei dem auf einen leichten inerten Kern Blei gecoatet ist. Durch die weitgehende Umhüllung des Kerns entspricht dieses Bleipigment in den anwendungstechnischen Eigenschaften, d. h. im Korrosionsschutzwert, dem Bleipulver der Dichte etwa 11. Bleicoat D 4 dagegen hat eine Dichte von etwa 4,0, woraus wirtschaftliche Vorteile resultieren.

Die Kennzahlen sind:

Dichte g/ml	etwa 4,0
Ölzahl g/100 g	16
Siebrückstand %	0,09
16 900 Maschen	

**B. Chromatpigmente, Molybdatpigmente**

Über die passivierende und inhibierende Wirkung aktiver Chromatpigmente wurde in vielen Veröffentlichungen berichtet. Es sind dies Arbeiten von D'Ans [5], Evans [6], Mayne [7], Rosenfeld [8], Uhlig [9].

Die passivierende Wirkung beruht in elektrochemischen Vorgängen, in kathodischen und anodischen Bereichen sowie chemischen Reaktionen unter Ausbildung von Chromatschichten, die zu einer Oberflächenveredlung der Metalle führen. Diese Vorgänge sind aus folgendem Schema zu ersehen:

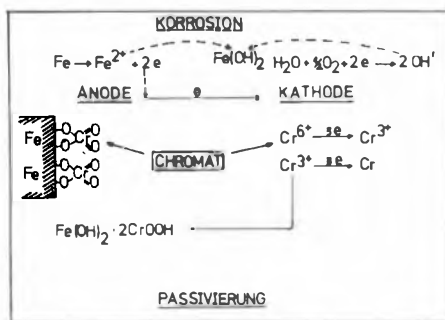


Abb. 1. Korrosionsvorgang des Eisens bei Passivierungsvorgang durch Chromatpigmente, schematisch dargestellt (Ruf)

Die elektrochemische Reaktion in Gegenwart von Chromationen wird nach Cartledge [10] in ihrem Ablauf dadurch bestimmt, wie schnell das Chromat an kathodischen Stellen reduziert wird. Läuft diese Reaktion schneller ab als sich in anodischen Bereichen Eisenionen aus dem Gitterverband lösen, so ist die Möglichkeit einer Passivierung gegeben.

Die Zusammensetzung der sich bildenden Schutzschichten ist bereits öfter Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Cohen und Beck [11] haben nachgewiesen, daß die entstehenden Mischoxide aus einem Eisen (II)-Chrom(III)-oxid besteht.

Nach den heutigen Kenntnissen werden die passivierenden Eigenschaften dieser Pigmente, wie Zinkkaliumchromat (Zinkgelb) und Strontiumchromat, hinsichtlich der Korrosionsschutzwirkung insgesamt durch folgende Faktoren bestimmt:

1. Vom Anteil an wasserlöslichem Chromat.
2. Vom Verhältnis wasserlösliches Chromat zum Elektrolytgehalt.
3. Durch die pH-stabilisierende Wirkung des Zn(OH)<sub>2</sub> im Zinkkaliumchromat.
4. Von den Dispergierungseigenschaften.
5. Von der Lage der Einfriertemperatur des Bindemittels (osmotische Effekte).

Diese Parameter gelten grundsätzlich für alle schwach wasserlöslichen Korrosionsschutzpigmente, d. h. auch für Molybdatpigmente (Zinkmolybdat, Calciummolybdat).

**Bedeutung des Anteils an wasserlöslichem Chromat**

Der Anteil an wasserlöslichem Chromat sollte groß, aber nur so groß sein, daß andere anwendungstechnische Eigenschaften einer Grundierung nicht nachteilig beeinflusst werden. Die Feuchtigkeitsmenge, bei der es zur Korrosion kommt, genügt, um ein ausreichendes Quantum an Chromationen zu mobilisieren. Bei einem zu hohen Gehalt an wasserlöslichen Substanzen, z. B. bei Calciumchromat und Bariumkaliumchromat, wird die Qualität des Anstrichfilms durch Erweichung und Blasenbildung beeinträchtigt.

Nach neuesten Untersuchungen, über die Ruf [12] auf dem Fatipec-Kongreß 1970 in Montreux berichtet hat, sind für die Löslichkeit aktiver Chromatpigmente im Anstrichfilm folgende Parameter bestimmend:

- PVK
- Teilchengröße, Teilchenform
- Packungsdichte
- osmotische Effekte.

**Bedeutung des Verhältnisses wasserlösliches Chromat zu Elektrolytgehalt**

Hinsichtlich des Korrosionsschutzwertes ist der Elektrolytgehalt der aktiven Chromatpigmente von Bedeutung. Wie sich ein ansteigender Chlorid- und Sulfatgehalt bei verschiedenen Zinkkaliumchromatpigmenten auf den Korrosionsschutzwert (KW) [13] auswirkt, ist aus der folgenden Tabelle zu ersehen:

Tabelle 1: Potentialwerte von Extrakten verschiedener handelsüblicher Zinkkaliumchromat-Pigmente bei galvanostatischer Polarisation im Vergleich zu den Verunreinigungen und den Korrosionsschutzwerten (% KW)

Nr.	g CrO <sub>3</sub> i. 100 ml Extrakt	SO <sub>4</sub> %	Cl %	+ Polaris. mV	+ Polaris. * mV	KW %
1	0,08	0,01	0,001	+ 1090	+ 280	55
2	0,08	0,01	0,004	+ 1100	+ 80	55
3	0,07	0,01	0,004	+ 1070	- 50	52
4	0,085	0,02	0,01	+ 1080	+ 80	55
5	0,09	0,02	0,001	+ 1080	+ 10	58
6	0,08	0,03	0,01	+ 1090	- 70	52
7	0,08	0,01	0,01	+ 1090	- 105	48
8	0,075	0,03	0,03	- 100	- 260	42
9	0,09	0,01	0,05	- 200	- 200	40

\* Zusätzliche Gabe von 0,02 % SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> + 0,02 % Cl<sup>-</sup> + 0,02 % NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

Aus der Tabelle 1 ist zu ersehen, daß die einzelnen Zinkkaliumchromate sich im Gehalt an wasserlöslichem Chromat nur geringfügig unterscheiden. Es ist eindeutig, daß zwischen Elektrolytgehalt und Korrosionsschutzwert (% KW) ein Zusammenhang besteht. Die Zinkkaliumchromate Nr. 1 und 7 sind als Spitzenprodukte zu bezeichnen,

die Typen 8 und 9 fallen im Korrosionsschutzwert ab. Es ist unverkennbar, daß mit einer Zunahme des Chloridgehaltes der Pigmente die passivierende Wirkung mindestens in der Anfangsphase des Korrosionsschutzes beeinträchtigt wird.

Die korrosionsaktive Wirkung der Elektrolyte kann auch durch wissenschaftlich exakte Methoden, z. B. elektrochemische Untersuchungen, nachgewiesen werden.

Die Tabelle 1 gibt auch eine Übersicht über die elektrochemischen Reihenuntersuchungen an denselben Zinkkaliumchromaten Nr. 1 bis 9 des Kurzzeittestes. Ein Vergleich der analytisch bestimmten Verunreinigungen mit den +Polarisationswerten, sowohl der ursprünglichen Extrakte als auch mit zusätzlichen Verunreinigungen, zeigen eindeutig Parallelen. Pigmente Nr. 8 und 9 geben bereits in der Ausgangslösung negative Werte. Die Zugabe von 0,02 % Sulfat, Chlorid und Nitrat differenziert die einzelnen Produkte noch mehr.

Das folgende Diagramm zeigt die Potential/Zeit-Kurven der Polarisation von Zinkkaliumchromat-Pigmentextrakten aus p. a.-Substanzen (1), einer Handelstyp (2) \* sowie einer  $K_2CrO_4$  (p. a.-)Lösung (3) desselben pH-Wertes und derselben Chromatkonzentration.

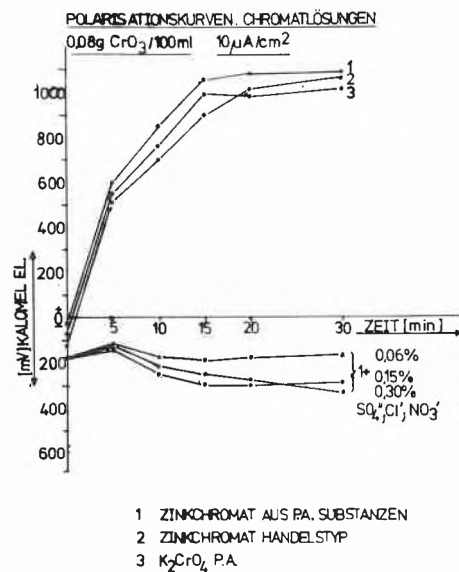


Abb. 2. Potential/Zeit-Kurven verschiedener Zinkkaliumchromat-Pigmentextrakte bei galvanostatischer Polarisation (Ruf)

Aus dem Verlauf der Potentialkurven ist zu ersehen, daß zwischen den einzelnen Chromatlösungen kein Unterschied besteht. Hieraus darf geschlossen werden, daß qualitativ hochwertige Handelsprodukte in der Korrosionsschutzwirkung Zinkkaliumchromaten gleichzusetzen sind, die aus p. a.-Substanzen hergestellt und besonders intensiv gereinigt wurden.

Besondere Bedeutung kommt nach neuesten Erkenntnissen dem  $Zn(OH)_2$  hinsichtlich der pH-Pufferung der kathodischen Tätigkeit des Chromations zu, wie von Meyer [14] und Ruf [15] in Sekundärreaktionen gezeigt werden konnte. Die kathodische Tätigkeit des Chromates ist in Gegenwart von  $Zn(OH)_2$ , besonders ausgeprägt. Das  $Zn(OH)_2$  zeigt hier hinsichtlich einer pH-Stabilisierung dieselbe Wirkung wie das  $PbO$  in der Bleimennige.

Beim Einsatz von Strontiumchromat ist eine pH-stabilisierende und die kathodische Tätigkeit regulierende Komponente in Form von  $Zn(OH)_2$  oder  $PbO$  nicht gegeben. Aus diesem Grunde ist eine Kombination mit  $Zn(OH)_2$  zu empfehlen.

#### Bedeutung der Lage der Einfriertemperatur des Bindemittels

Von Funke [16] wurde mehrfach über die verschiedenen Arten von Quellungserscheinungen im Bereich Pigment/Bindemittel berichtet und auf deren Bedeutung in Lackfilmen hingewiesen.

Von Ruf [17] wurde neuerdings nachgewiesen, daß das Quellverhalten der Bindemittel von großem Einfluß auf die Schutzwirkung chromathaltiger Lackfilme ist. Neben der chemischen und elektrochemischen Wirkung der Chromationen kommen osmotische Effekte dann zur Wirkung, wenn die Beanspruchungstemperatur in stark feuchtem oder flüssigem Medium über der Einfriertemperatur des Lackfilmes liegt. Dies trifft für oxydativ trocknende und viele physikalisch trocknende Bindemittel zu.

Bei vernetzten Bindemitteln liegt die Einfriertemperatur meist über der Beanspruchungstemperatur (d. h. zwischen 30 und 60 °C), so daß osmotische Effekte sich nur teilweise auswirken. Diese Untersuchungen geben wichtige Hinweise hinsichtlich der praktischen Bedeutung der Osmose in chromathaltigen Grundierungen, besonders in bezug auf Steigerung der Korrosionsschutzwirkung, ein Effekt, der immer dann in Erscheinung tritt, wenn beim Einsatz von aktiven Chromatpigmenten die Beanspruchungstemperatur über der Einfriertemperatur des Lackfilmes liegt. Bei anwendungstechnischen Betrachtungen der Korrosionsschutzwirkung von Grundierungen wurde dieser Tatsache bisher kaum Beachtung geschenkt. Bei einer Beanspruchung in Wasser, Salzsprühatmosfera, in Meerwasser oder anderen salzhaltigen Lösungen kann eine durch Osmose bewirkte Wasseraufnahme eine Art Filterwirkung erzeugen, die eine Permeationsverzögerung für aggressive Stoffe zur Folge hat. Dies steht in Einklang mit den Arbeiten von Bartoň und Mitarbeitern [18], welche die Ionendurchlässigkeit von Lackschichten bestimmt haben. Nach Erreichen einer Grenzschicht wird durch den osmotischen Druck ein weiterer Durchtritt von Ionen durch einen Lackfilm gebremst. In diesem Zusammenhang ist auch auf eine Arbeit von Mayne [19] hinzuweisen, wonach der Durchtritt verschiedener Ionenarten durch Aufladung des Bindemittels unterdrückt werden kann. Eine negative Aufladung bedeutet eine Permeationsverzögerung für negative Ionen.

Aus der Chromatlöslichkeit in oxydativ trocknenden Bindemitteln darf geschlossen werden, daß bei osmotischen Effekten die Chromatkonzentration in der Grenzfläche Pigment/Bindemittel sich entsprechend dem Löslichkeitsprodukt der aktiven Chromatpigmente einstellt, wobei ein Herauslösen aus dem Anstrichfilm sehr gering ist. Liegt die Beanspruchungstemperatur unter der Einfriertemperatur, so ist die Dehnbarkeit des Bindemittels sehr gering, und nach dem Aufbruch der Bindemittelhülle geht bei hohem Feuchtigkeitsgehalt Chromat in verstärktem Umfang in Lösung.

#### Zinkkaliumchromat (Zinkgelb), $K_2CrO_4 \cdot 3 ZnCrO_4 \cdot Zn(OH)_2 \cdot 2 H_2O$

Die lückenfreie Ausbildung einer passivierenden Chromatschicht auf Metallen ist nur dann gegeben, wenn das Verhältnis von Chromationen zu gelöster Verunreinigung überwiegend beim Chromat liegt. In diesem Zusammenhang kann der vom Pigment her vorhandene Gehalt an Verunreinigungen bereits von Bedeutung für die Korrosionsschutzwirkung des Pigmentes sein, wie dies in dem vorausgegangenen Kapitel anhand von Kurzprüfungen und elektrochemischen Untersuchungen nachgewiesen wurde. In DIN 55 902 (Zinkchromatpigmente) und 55 903 (Stron-

\* Zinkchromat KSH/SM der Firma G. Siegle & Co.

tiumchromatpigmente) sind deshalb für Verunreinigungen wie Sulfat, Chlorid und Nitrat Höchstwerte festgelegt.

#### Zinktetrahydroxichromat, $ZnCrO_4 \cdot 4 Zn(OH)_2$

Während für die üblichen Grundierungen auf Basis Zinkkaliumchromat und Strontiumchromat ein in entsprechenden Grenzen gehaltener Anteil an wasserlöslichen Chromationen für die antikorrosive Wirkung unerlässlich ist, wird für die klassischen Wash-Primer ein basisches Zinkchromat, das Zinktetrahydroxichromat, eingesetzt.

Die Wirkungsweise derartiger Primer, die eine blanke Metalloberfläche voraussetzen, beruht auf der Wechselwirkung zwischen basischem Zinkchromat/Phosphorsäure/Metall, wobei zusätzlich auch das Bindemittel, sofern es sich um Polyvinylbutyral handelt, in die Reaktion mit einbezogen ist. Da Zinktetrahydroxichromat eine Mischverbindung aus Zinkchromat und Zinkhydroxid darstellt, reagiert die Phosphorsäure auch mit dem Zinkhydroxid unter Bildung von Zinkphosphat, das seinerseits komplexbildende Eigenschaften aufweist. Freie und komplexgebundene Phosphorsäure wirkt ätzend auf die Metalloberfläche und begünstigt das Haftvermögen.

Im Gegensatz zu Rostumwandlern, die ebenfalls freie Phosphorsäure enthalten, wird die Phosphorsäure bei Wash-Primern in eine bereits im «Topf» beginnende, gesteuerte, chemische Reaktion einbezogen. Es bleiben hier keine sauren und keine wasserlöslichen Bestandteile zurück, die eine Korrosion begünstigen könnten. Die Phosphorsäure in den Rostumwandlern dagegen hat als Reaktionspartner nur einen verunreinigten, rostigen Untergrund, so daß die chemische Umsetzung dem Zufall überlassen bleibt. Eine Rostumwandlung tritt nicht ein, und die im Rost enthaltenen Salze (Sulfate, Chloride) bleiben außerdem zurück.

#### Strontiumchromat, $SrCrO_4$

Strontiumchromat wirkt als Korrosionsschutzpigment auf zweifache Art. Zunächst durch die Chromationen, wobei der Anteil an wasserlöslichem Chromat mit etwa 0,05 g  $CrO_3/100$  ml Extrakt etwa die Hälfte der Zinkkaliumchromate beträgt.

Die höhere Löslichkeit von Strontiumchromat im Vergleich zu Zinkkaliumchromat im Lackfilm (bei gleicher PVK) ist auf die verschiedenartige Pigmentstruktur zurückzuführen. Die geringere Packungsdichte bei Strontiumchromat als Folge der Pigmentstruktur führt zu einer dünneren Bindemittelhülle, vor allem an den Kanten der ausgeprägt nadelförmigen Produkte. Der geringe Radius an diesen Stellen bewirkt die Ausbildung eines stärkeren hydrostatischen Druckes als bei dem kugelförmigen Zinkkaliumchromat, was ein schnelleres Aufbrechen der Bindemittelhülle zur Folge hat. Weiterhin dürften unterschiedliche Haftungskräfte im Bereich Pigmentoberfläche/Bindemittel für die unterschiedliche Löslichkeit bestimmend sein.

Neben der inhibierenden Wirkung durch Chromationen kommt dem Strontiumchromat auch deshalb besondere Bedeutung zu, weil der adäquate Anteil an Strontiumionen in der Lage ist, bereits im Anstrichfilm Sulfationen abzufangen und als korrosionsfördernde Substanz auszuschalten.

#### Untersuchungen über Mindest- und optimalen Chromatpigment-Anteil in Korrosionsschutz-Grundierungen [20]

Im Zusammenhang mit einer früheren Arbeit [21] waren folgende Themen für die Praxis von besonderem Interesse:

1. Definitive Aussagen über den Pigmentierungsgrad chromatpigmenthaltiger Grundierungen, d.h. Angaben über Mindest- und optimalen Chromatpigment-Anteil in Grundierungen.

Der Anteil an aktivem Pigment in allen Korrosionsschutz-Grundierungen ist von wesentlicher Bedeutung für deren Schutzwirkung. Es ist bekannt, daß mit Bleimennige- und Zinkstaubgrundierungen ein optimaler Korrosionsschutzwert dann erzielt wird, wenn das Pigment unverschnitten Anwendung findet. Mindestmengen bei Bleimennige-Grundierungen sind jedoch etwa 45 Vol.-% bzw. etwa 95 Vol.-% bei Zinkstaubgrundierungen, bezogen auf den Gesamtpigment/Füllstoffanteil.

Um Angaben über Mindest- und optimale Mengen Chromatpigment in Grundierungen machen zu können, wurden Pigment/Füllstoff-Kombinationen im Verhältnis 5 : 95, 10 : 90, 20 : 80, 30 : 70, 40 : 60 hergestellt. Die PVK wurde zwischen 25, 30, 35 und 40 variiert.

2. Einfluß der Füllstoffe auf die Korrosionsschutzwirkung chromatpigmenthaltiger Grundierungen.

Zinkchromat KSH/SM wurde mit Magnesiumsilikat/Carbonat, Aluminiumsilikat, Schwespat EWO sowie Calcit kombiniert. Verkollerungen der Pigment/Füllstoff-Mischungen 70 : 30, 50 : 50 und 30 : 70 wurden in Grundierungen verschiedenartiger Bindemittel, d.h. unterschiedlicher Einfriertemperatur, auf das Korrosionsschutzverhalten geprüft. In langöligen Alkydharzbindemittel ( $TQ > TG$ )\* wurde festgestellt, daß die Art der Füllstoffe auf den Korrosionsschutzwert keinen wesentlichen Einfluß nimmt. Durch eine optimale Kornverteilung kann der Korrosionsschutzwert verbessert werden.

In vernetzten Bindemitteln, z. B. einem Alkyd/Melaminharz-System ( $TQ < TG$ )\* wurden unterschiedliche Korrosionsschutzwerte erhalten. Dieses Verhalten der Füllstoffe in den vernetzten Bindemitteln ist in erster Linie auf physikalische Eigenschaften zurückzuführen.

Der Korrosionsschutzwert stellt bekanntlich eine Summierung positiver und negativer chemischer, elektrochemischer und physikalischer Einzeleffekte dar. In einer vernetzten Lackschicht scheinen physikalische Effekte, wie z. B. Haftungsänderungen, die chemische und elektrochemische Wirkung der Korrosionsschutzpigmente stärker zu beeinflussen.

Die Bindemittel hatten folgende Zusammensetzung:

Langöliges Alkydharz TG etwa  $-5^\circ C$

Alkydharz/Melaminharz-Kombination TG etwa  $+60^\circ C$ .

Die Ergebnisse der Kurzprüfung (Salzprühtest nach ASTM B 117-64) in Abhängigkeit der Zeit in Alkydharz-Bindemittel sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

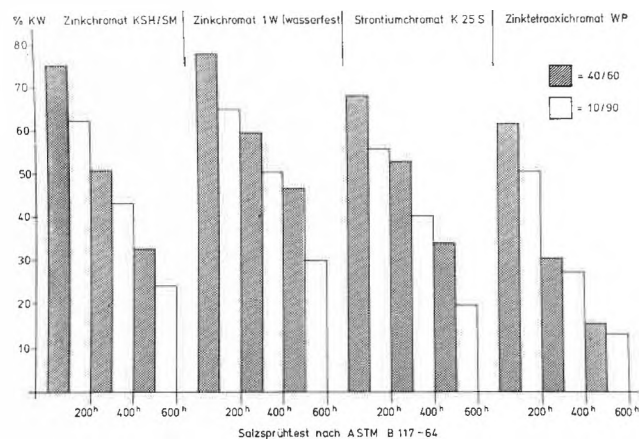


Abb. 3. Korrosionsschutzwerte verschiedener Chromatpigmente mit abgestuftem Pigment/Füllstoff-Verhältnis in Abhängigkeit der PVK. (Schnitt PVK 40) Bindemittel  $TQ > TG$

\*  $TQ$  = Beanspruchungstemperatur (Salzprühtest).  
 $TG$  = Glasetemperatur.

Die ermittelten Korrosionsschutzwerte (% KW) der einzelnen Chromatpigmente sind aus den Säulendiagrammen zu ersehen. Diese Darstellung entspricht der PVK 40. Sie gilt auch für die übrigen PVK-Werte. Die Korrosionsschutzwerte nach 200, 400 und 600 Std. werden jeweils in 2 Säulen gezeigt. Die schraffierte Säule stellt den aus dem Pigment/Füllstoff-Verhältnis (20/80, 30/70 und 40/60) gemittelten Wert dar, die rechte Säule den aus der Kombination 5/95 und 10/90 gemittelten Wert.

Die Kombinationen mit geringem Chromatpigmentanteil fallen im Korrosionsschutzwert stark ab. Zinkchromat wasserfest bringt in diesem Bindemittel mindestens den gleichen Wert wie das normale Zinkchromat.

Strontiumchromat und besonders Zinktetraoxichromat liegen wesentlich niedriger und fallen mit zunehmender Beanspruchung stärker ab als die beiden Zinkchromat-typen. In Bindemitteln TQ > TG ist eine ausreichende Korrosionsschutzwirkung, d.h. eine genügende Depotwirkung nur dann gegeben, wenn der Anteil an Chromatpigment mindestens etwa 20 Vol.-%, bezogen auf den Gesamtpigment/Füllstoff-Anteil, beträgt. Der optimale Anteil liegt um 40 Vol.-%.

Die Ergebnisse der Korrosionsschutzprüfung in vernetzten Bindemitteln sind aus den folgenden Diagrammen zu ersehen.

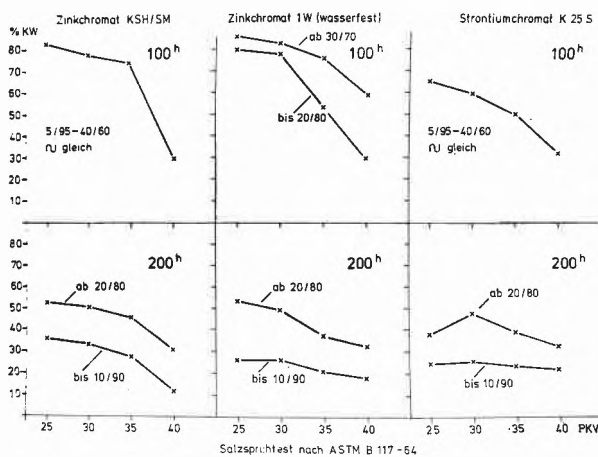


Abb. 4. Korrosionsschutzwerte verschiedener Chromatpigmente mit abgestuftem Pigment/Füllstoff-Verhältnis in Abhängigkeit der PVK (Bindemittel TQ < TG)

Bei 100 Std. Salzsprühbeanspruchung zeigen alle Pigmente weitgehend unabhängig von der Pigment/Füllstoff-Mischung hohe Korrosionsschutzwerte, die dann aber im Gegensatz zum Alkydharz-Bindemittel im Bereich der PVK etwa 30 bis 35 stark abfallen. Bei Zinkchromat wasserfest wurde im Bereich der Mischungsverhältnisse 30/70 und 40/60 ein geringer Abfall im Korrosionsschutzwert festgestellt.

Nach 200 Std. Beanspruchung liegen die Mittelwerte der Mischungen 5/95 und 10/90 wesentlich niedriger als die Korrosionsschutzwerte der Mischungen 20/80 bis 40/60. Es ist eindeutig, daß der Korrosionsschutzwert im Gegensatz zu Bindemitteln (TQ > TG) mit steigender PVK abnimmt.

Der Mindestpigmentanteil an aktivem Chromatpigment in einem vernetzten Bindemittel sollte ebenfalls etwa 20 Vol.-% betragen.

Zusammenfassend ergibt sich, daß Grundierungen mit einem Anteil an aktivem Chromatpigment unter 20 Vol.-%, das sind etwa 10 Gewichtsteile in handelsüblichen Grundierungen, im Schutzwert gegenüber einem höheren Pigmentanteil abfallen.

Das Optimum an Schutzwirkung liegt im Bereich von 40 Vol.-% aktives Chromatpigment, bezogen auf den Gesamtpigment/Füllstoff-Anteil.

Untersuchungen der Organic Coatings Division, South Africa Bureau of Standards [22], haben zu dem Ergebnis geführt, daß bei einer Freibewitterung von 15 Jahren die Anstrichsysteme mit Zinkchromat-Grundierungen unversehrt geblieben sind, deren Gehalt an Zinkchromat mindestens 40 Vol.-% betragen hatte. Die PVK dieser Grundierungen lag bei 35 bis 40%. Das Ergebnis dieser Untersuchungen deckt sich auch weitgehend mit den Technischen Lieferbedingungen der Deutschen Bundesbahn für verschiedene zinkchromathaltige Grundanstriche (TI 918 303, 918 341, 918 361, 918 362).

Hinsichtlich des Mindest- und optimalen Pigmentgehaltes bestehen zwischen Bindemitteln hoher und niedriger Einfriertemperatur keine grundsätzlichen Unterschiede.

Die optimale PVK liegt bei oxydativ trocknenden Bindemitteln näher an der KPVK als bei vernetzten Bindemitteln.

Zinkchromatpigmente sind den übrigen Chromatpigmenten im Korrosionsschutzwert überlegen. Wasserfeste Zinkchromate sind in oxydativ trocknenden Bindemitteln im Korrosionsschutzwert den normalen Zinkchromaten mindestens gleichwertig.

#### Molybdatpigmente \*

Überlegungen über das physiologische Verhalten schwachlöslicher Chromatpigmente führten zu dem Entschluß, grundsätzliche Untersuchungen an  $\text{MeO}_4^{2-}$ -Verbindungen, besonders  $\text{MoO}_4^{2-}$ - und  $\text{WO}_4^{2-}$ -Ionen, durchzuführen.

Unterschiede bestehen zwischen den Chromationen einerseits und den Molybdat- und Wolframationen andererseits im Redoxverhalten und, in Abhängigkeit vom pH-Wert, hinsichtlich der Bildung von Polysäuren.

Die kathodische Reduktion des Chromates ( $\text{Cr}^{6+} + 3e \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ ), die sehr leicht abläuft, muß als Primärreaktion bei der Korrosionsinhibierung angesehen werden. Bei Molybdat- und Wolframationen ist eine kathodische Tätigkeit durch das fehlende Redoxvermögen nicht vorhanden, aber eine Aktivität im anodischen Bereich, die zu Analogie-betrachtungen mit den Phosphationen führt. Außerdem zeigen Molybdat- und Wolframationen bei  $\text{pH} < 7$  erhöhte Neigung zur Bildung von Polyverbindungen.

Untersucht wurde das Inhibierungsverhalten von  $\text{MeO}_4^{2-}$ -Ionen der VI. Nebengruppe des PSE in Abhängigkeit des Fremdelektrolytgehaltes und des pH-Wertes. Als Modellsubstanzen wurden  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  verwendet. Durch Potentialmessungen an unbelasteten Eisenelektroden sowie galvanostatischen Messungen wurde auch eine Korrelation zwischen den elektrochemischen Ergebnissen und den Ergebnissen von Kurzbeiwitterungen gesucht.

Neben den potentiometrischen Messungen mit einem Präzisionspotentiometer wurde galvanisch polarisiert und die Potentialänderung in Abhängigkeit der Zeit bestimmt.

An Eisenelektroden definierter Zusammensetzung und gleicher Vorbehandlung wurden Potentialmessungen in Chromat-, Molybdat- und Wolfram-Lösungen (Konzentration  $10^{-1}$  bis  $10^{-3} n$ ) bei  $\text{pH} < 7$  durchgeführt. Die Kurven für Potentialwerte-Abhängigkeit von der Konzentration verliefen bei allen drei Verbindungen parallel. Das Potential/Zeit-Diagramm, das durch anodische galvanostatische Polarisationmessung erhalten wurde, spricht für hohe Oberflächenveredlung.

\* Anmerkung: Siehe Vortrag Dr. J. Ruf, G. Siegle & Co. GmbH, anlässlich des Interfinish-Kongresses vom 5. bis 9. September 1972 in Basel, sowie Vortrag anlässlich der 39. GDCH-Fachgruppentagung «Anstrichstoffe und Pigmente» zum Thema «Unbunte Korrosionsschutzpigmente».

Durch Zusatz eines Anteils von Stimulatoren (Chlorid, Sulfat) zu den entsprechenden Lösungen (Konzentration 0,1 n) stellten sich bei Molybdat- und Wolframationen edlere Potentiale ein als bei Chromaten (Abb. 5). Selbst hohe Anteile von Fremdelektrolyt bewirken kaum ein Ansteigen der Potentialwerte. Chloridionen sind korrosionsaktiver als Sulfationen.

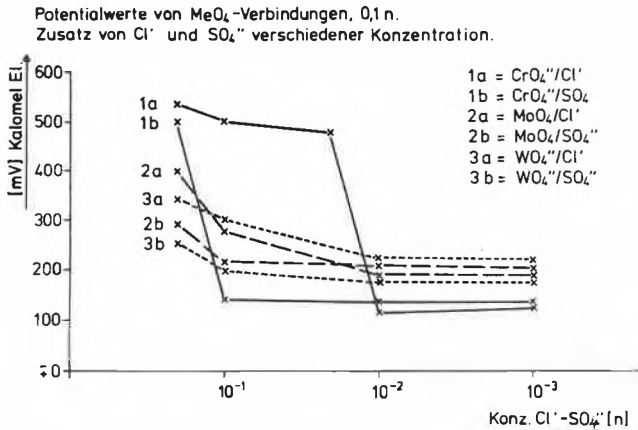


Abb. 5. Potentialwerte von Chromat-, Molybdat- und Wolframatlösungen (0,1 n, pH 7) in Abhängigkeit des Fremdelektrolytgehaltes (Chlorid, Sulfat)

Auch durch anodische Polarisation konnte bestätigt werden, daß in Gegenwart der beiden Stimulatoren die Chromatkurve schon nach kurzer Zeit in den unedlen Bereich abfällt, während der passivierende Effekt von Molybdat- und Wolframationen nicht wesentlich zu negativeren Potentialwerten verschoben wird (Abb. 6).

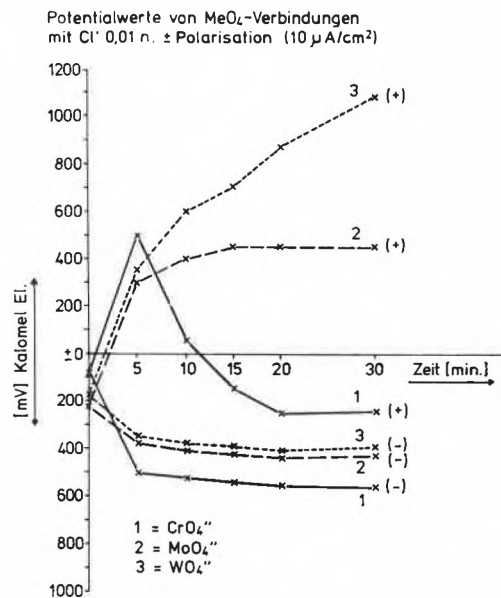


Abb. 6. Potential/Zeit-Kurven bei galvanostatischer Polarisation von Chromat-, Molybdat- und Wolframatlösungen gleicher Konzentration (0,1 n, pH 7) bei Fremdelektrolytzusatz ( $Cl^-$  0,01 n)

Neben den bisher dargestellten Versuchen bei konstantem pH-Wert wurden entsprechende Untersuchungen in Abhängigkeit des pH-Wertes gemacht, die besonders durch die Fähigkeit der Wolframate und Molybdate zur Ausbildung von Polyverbindungen interessant waren. Die potentiometrischen Messungen von  $MeO_4^-$ -Ionen gleicher

Konzentration im pH-Bereich 5 bis 12 ergaben im Bereich von  $pH > 7$  parallele Kurven bei allen drei Ionen. Bei  $pH < 7$  verlief die Chromatkurve fast linear zu positiveren Werten, während die Kurven der Molybdat- und Wolframat-Ionen einen scharfen Knick machten und sehr steil zu negativeren Werten verliefen, bedingt durch die bei pH 7 eintretende Polykondensatbildung.

In bezug auf die Gegenwart von Korrosionsstimulatoren besteht bei Chromationen ein kritisches Mengenverhältnis, nämlich Chromat/Chlorid 5 : 1, Chromat/Sulfat etwa 2 : 1. Molybdate und Wolframate zeigen selbst bei einem Verhältnis von 1 : 1 keine Störung der passivierenden Eigenschaften. Die Stabilität der gebildeten Deckschichten kann mit der von Phosphatdeckschichten verglichen werden.

Die elektrochemischen Untersuchungen an Lösungen aktiver Chromatpigmente zeigten, daß eine optimale Schutzwirkung in einem bestimmten pH-Bereich gegeben ist. Auch Korrosionsschutz-Kurzprüfungen ergaben, daß für die optimale Wirkung des Chromations eine pH-Stabilisierung von wesentlicher Bedeutung ist.

Ausbildung und Stabilität einer passivierenden Deckschicht aus unlöslichen Molybdaten hoher Konzentration im gesamten Bereich  $pH > 7$  ist im Vergleich zur Abhängigkeit von Chromatschichten von wesentlicher Bedeutung.

Im Korrosionsschutz allgemein, ganz besonders aber bei Untergründen, die von Korrosionsstimulatoren befallen sind, können von der Schutzwirkung schwachlöslicher Molybdat- und Wolframatpigmente Vorteile erwartet werden. Diese Erwartungen wurden durch entsprechende Korrosionsschutzprüfungen bestätigt. Eine Zinkmolybdatgründierung ist mit und ohne Deckschicht der Zinkchromatgründierung überlegen.

Weitere Gesichtspunkte, die für die Verwendung der Molybdate und Wolframate in Korrosionsschutzpigmenten sprechen, sind die bereits erwähnte, geringere physiologische Bedenklichkeit und die Möglichkeit, unbunte Pigmente herzustellen.

### C. Phosphatpigmente

Die Inhibierung durch Phosphatpigmente kommt dadurch zustande, daß diese unter Einwirkung von Feuchtigkeit geringere Mengen an Hydrolyseprodukten bilden. Die dabei entstandenen sek. Phosphationen vermögen Schutzschichten bevorzugt in anodischen Bereichen zu bilden. Dies ist auch aus dem folgenden Schema für Zinkphosphat zu ersehen.

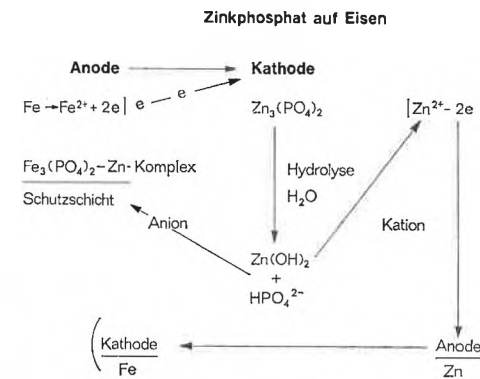


Abb. 7. Chemischer und elektrochemischer Wirkungsmechanismus von Zinkphosphat (G. Meyer)

Phosphationen können auf Eisen Schutzschichten bilden, die aus basischem Eisen (III)-Phosphat besteht. Eine

elektrochemische Fähigkeit in kathodischen Bereichen ist nicht gegeben.

Phosphationen schwach-löslicher Phosphatpigmente haben eine zusätzliche Wirkung, wenn diese mit Chromatpigmenten kombiniert werden. Diese besteht in der Mobilisierung von Chromationen aus schwerlöslichen Chromatpigmenten sowie in der Verbesserung der Beständigkeit besonders chromathaltiger Passivierungsschichten.

Von D'Ans [23] wurden Kombinationen untersucht. Eine Mischphase aus Phosphat- und Chromatschicht erweist sich besonders vorteilhaft gegen die schädliche Wirkung von Chlor- und Sulfationen. Die aus einem dreidimensionalen Netzwerk von Eisen(II)-Chrom(II)-Oxid bestehende, am Grundmetall festhaftende Deckschicht lagert sich beim Altern um und gibt dann Teile der Oberfläche der Korrosion frei. Diese Lücken müssen durch Chromationen immer wieder geschlossen werden. Chlor- und Sulfationen z. B. schneiden an einzelnen Stellen Maschen des Netzwerkes auf, werden dort gebunden und beschleunigen so den Zerfall der Deckschicht. Die dreiwertigen Phosphationen geben schwer-lösliche basische Phosphate mit den Oxyhydraten der Metalle, verbessern durch Einbau die Haltbarkeit des Netzwerkes und verwehren somit den Chlor- und Sulfationen den Angriff.

*Anwendung der Phosphatpigmente*

Von den Phosphatpigmenten haben Zinkphosphat (z. B. Zinkphosphat ZNP/S) und Chromatphosphat (z. B. Chromphosphat FW) praktische Bedeutung. Kombinationsmöglichkeit ist mit den meisten Bindemitteln gegeben. Aufgrund der Einsatzgebiete dieser Phosphatpigmente kommen bevorzugt physikalisch trocknende Bindemittel in Frage. Wegen des fast weißen, d.h. neutralen Farbtones

eignet sich Zinkphosphat für den Einsatz in Einschicht-lackierungen.

Chromphosphat ist ein typisches Pigment für die Dauer- und Spätphase eines Schutzsystems. Wegen der geringen Löslichkeitseigenschaften erfordert der Einsatz zur Ausbildung von Schutzkomplexen zusätzliche Verwendung passivierender Anionen. Daher ist Verwendung zusammen mit Strontiumchromat angezeigt.

Chromphosphat wird in sogenannten Eintopf-Primern eingesetzt. Es handelt sich um Haftungsgrundierungen, bei denen im Vergleich zu den Wash-Primern nur mit wenig Phosphorsäure gearbeitet wird, die der Lackfarbe gleich zuzusetzen ist. Mit den Eintopf-Primern auf Basis Chromphosphat, meist in Kombination mit Strontiumchromat und Phosphorsäure, wird zwar nicht ganz die Haftung eines Wash-Primers erzielt.

Neuerdings sind sogenannte Mehrphasenpigmente (Silcorphos 20, 02 00) der Firma Siegle & Co. im Handel [24]. Hier sind die aktiven Phasen Chromat/Phosphat zusammen mit Blei auf einem Silikatkern präpariert. Diese Pigmente unter der Bezeichnung Silcorphos stellen ein Optimum an Schutzwert dar.

**D. Anwendungstechnische Parameter von Korrosionsschutzpigmenten**

Unter Berücksichtigung verschiedener anwendungstechnischer Gesichtspunkte lassen sich die Korrosionsschutzpigmente hinsichtlich Verträglichkeit und Kombinationsmöglichkeit entsprechend nachstehender Tabelle einordnen.

Aus Tabelle 2 ist der Mindestpigmentanteil an Korrosionsschutzpigment zu ersehen, der für den Korrosions-

Tabelle 2. Verhalten von Korrosionsschutzpigmenten mit Bindemitteln verschiedenartiger anwendungstechnischer Parameter

Korrosionsschutzpigment	Obl. Kombination mit Bindemitteln 1)			Mind. Pigmentanteil 2)		Untergrundbeschaffenheit 3)		Verarbeitung 4)		Beanspruchung Medium 5)			Korrosionsschutzwert 6)	
	Ltr.	Phtr.	Rtr.	Vol. % Pi/F	Gew. % Lack	Bl.	RR.	Spr. Tauen	Ges. Aufl.	Ind. At.	Ch. At.	UW.	Bl.	RR.
Bleimennige	///	///	///	45	60	+	+	+	ja	+	+	+	8	6
Bleisilicochromat Silcor O, EC	///	///	///	30	22	+	+	+	ja	+	(+)	+	8	5
Zinkkaliumchromat KSH/SM, 1 W	///	///	///	20	8	+	-	+	nein	+	(+)	+	9	3
Zinktetrahydroxichromat WP	///	///	///	20	*	+	-	+	nein	+	(+)	+	6	3
Strontiumchromat AK	///	///	///	20	8	+	-	+	nein	+	(+)	(+)	7	3
Bariumchromat 840 SV	///	///	///	40	18	+	-	+	nein	+	(+)	+	6	3
Zinkphosphat LD-ZNP/S	///	///	///	35	20	+	-	+	nein	+	(+)	(+)	6	1
Chromphosphat FW	///	///	///	(35)	(20)	+	-	+	nein	+	(+)	(+)	5	1
Bleipulver Bleicoat D 4	///	///	///	100	50	+	+	+	ja	+	+	+	9	7
Zinkstaub	///	///	///	95	90	+	-	+	nein	+	-	+	9	3
Silcorphos 20	///	///	///	20	10	+	+	+	ja/** nein	+	(+)	+	9	6

\* Bei der klassischen Wash-Primer-Rezeptur etwa 7 Gew. Tl.

\*\* Beim Einsatz von 10 Gew. Tl. Bleigehalt unter 2%, d. h. keine gesetzlichen Auflagen.

schutzwert einer Grundierung von wesentlicher Bedeutung ist. Der Überblick einer Kombination der verschiedenen Korrosionsschutzpigmente mit Bindemitteln auf Basis verschiedenartiger Kunstharze kann in diesem Rahmen nur das grundsätzliche Verhalten erfassen. Es ist zu ersehen, daß die Korrosionsschutzpigmente weitgehend mit in der Praxis üblichen Bindemitteln verträglich sind. Weitere Hinweise sind aus folgendem Schlüssel für die Tabelle zu entnehmen.

1. Diese Spalte soll einen allgemeinen Überblick der Anwendungsmöglichkeit in verschiedenartigem Bindemittel geben. Die Größe der schraffierten Fläche gibt die Bedeutung wieder.

Ltr. = lufttrocknende Bindemittel

Phtr. = physikalisch trocknende Bindemittel

Rtr. = 2-Komponenten-Bindemittel bzw. Bindemittel, deren Filmbildung über eine Polymerisation-Polyaddition-Polykondensation verläuft.

2. Der Mindestpigmentanteil stellt die Menge Korrosionsschutzpigment dar, die erforderlich ist, um einen befriedigenden Korrosionsschutzwert zu erzielen.

Vol.-% Pi/F = bezogen auf 100 Vol.-% Pigment + Füllstoff

Gew.-% Lack = bezogen auf flüssigen Lack.

3. Die Untergrundbeschaffenheit ist von wesentlicher Bedeutung für die Auswahl des Korrosionsschutzpigmentes.

Bl. = metallisch-blanker Untergrund ist Voraussetzung

RR. = Einsatz bei Restrost.

4. Spr. = Applikation in den verschiedenartigen Spritzverfahren.

Tauchen = Applikation in den verschiedenartigen Tauchverfahren.

Ges. Auflg. = Bei der Applikation spielt die Verordnung über Verarbeitung bleihaltiger Anstrichstoffe eine Rolle. Über 2% Blei sind behördliche Auflagen zu beachten.

5. Beim Beanspruchungsmedium wurde unterschieden zwischen

Ind. At. = Industriebatmosphäre

Ch. At. = chemisch-aggressive Atmosphäre

UW = Unterwasserbeanspruchung bzw. Beanspruchung durch hohen Feuchtigkeitsgehalt.

6. Der im Optimalfall zu erzielende Korrosionsschutzwert entspricht der Stufe 10. Es wird unterschieden zwischen Korrosionsschutzwert auf metallisch-blankem Untergrund (Bl.) sowie Untergrund mit Restrost (RR).

#### Literatur

- [1] J. D'Ans, W. Breckheimer und H. J. Schuster, *Werkstoffe u. Korr.* 8 (1957) 677; J. D'Ans und H. J. Schuster, *Farbe u. Lack* 61 (1955) 453.  
 [2] G. Lincke, *Farbe u. Lack* 77 (1971) 443.  
 [3] J. E. O. Mayne, *Farbe u. Lack* 76 (1970) 243.  
 [4] Siehe [3].  
 [5] J. D'Ans und V. Groope, *Dtsch. Farben-Z.* 15 (1961) 51, 69.  
 [6] U. R. Evans, *J. Chem. Soc.* 1927, 1020.  
 [7] J. E. O. Mayne, *J. Chem. Soc. (London)* 1948, 1931.  
 [8] J. L. Rosenfeld, *Lakokras Mat.* 1961, 50.  
 [9] H. H. Uhlig, *Chem. Eng. News* 1946, 3154.  
 [10] G. H. Cartledge, *Corrosion* 18 (1962) 316.  
 [11] M. Cohen und F. Beck, *J. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physikal. Chem.* 61 (1958) 696.  
 [12] J. Ruf, *Fatipec-Kongreßbuch* 1970, S. 459.  
 [13] J. Ruf, *Farbe u. Lack* 75 (1969) 943.  
 [14] G. Meyer, *Fatipec-Kongreßbuch* 1970, S. 471.  
 [15] Siehe [12].  
 [16] W. Funke, *Werkstoffe u. Korr.* 20 (1969) 12; *J. Dis. Col. Chem. Assoc.* 50 (1967) 942.  
 [17] Siehe [12].  
 [18] K. D. Barton, Cermaková und E. Beránek, *Corrosion* 12 (1960) 161.  
 [19] J. E. O. Mayne, *JOCCA* 40 (1957) 183.  
 [20] J. Ruf, *Fatipec-Kongreßbuch* 1972, S. 395.  
 [21] J. Ruf, siehe [12].  
 [22] J. E. Fulard, *JOCCA* 51 (1969) 34.  
 [23] J. D'Ans und C. Groope, *Dtsch. Farben-Z.* 15 (1961) 94.  
 [24] *Farbe u. Lack* 78 (1972) 391.



## Einsatzbereich des Verfahreningenieurs

Von P. Graßmann \*

### ACHEMA und Hochschulausbildung

Die größte Ausstellungstagung auf dem Gebiete des chemischen Apparatewesens, die alle drei Jahre in Frankfurt stattfindendeACHEMA, ermöglicht nicht nur dem Käufer und Verkäufer, sich über den neuesten Stand der Entwicklung zu informieren, sondern stellt auch dem Hochschullehrer die zwingende Frage, wie weit sein Unterricht den modernsten Anforderungen gerecht wird. Er wird stauend der quantitativen Ausweitung und wachsenden Vielfalt des Gebietes der Stoffwandlungstechnik gewahr, wo-

bei in diesem Jahr die zunehmende Bedeutung des Umweltschutzes besonders in die Augen sprang, sieht die durch Ingenieurschaften gestalteten Apparate und Anlagen und könnte, überwältigt von der Vielfalt der Ausführungsformen, daran verzweifeln, diese Stofffülle in den etwa zwei Jahren, die für die eigentliche Ausbildung in Verfahrenstechnik verfügbar sind, den Studenten zu übermitteln. Dann aber wird er erleichtert feststellen, daß alle diese Vielfalt beherrscht wird von wenigen Grundgesetzen der Physik und der technischen Wissenschaften. So betrachtet läßt sich, aufbauend auf gediegenen Kenntnissen dieser Grundlagen, das Gesamtgebiet zwar keinesfalls erschöpfend, aber nach logischen Gesichtspunkten geordnet darstellen.

\* Prof. Dr. phil. Dr.-Ing. E. h. P. Graßmann  
 Institut für Verfahrens- und Kältetechnik  
 der ETH Zürich, Abteilung Maschineningenieurwesen

Gleichzeitig drängt sich aber die Erkenntnis auf, daß überall da, wo nicht nur die Beherrschung der Grundlagen, sondern auch viele praktische Einzelerfahrungen zählen – wo wäre das heute nicht so –, die Probleme nur durch Universalgenies oder durch die Zusammenarbeit vieler zu meistern sind.

### Zusammenarbeit

Die Auslegung größerer Anlagen geht um so schneller voran, je gediegener die Kenntnisse jedes Mitarbeiters auf dem von ihm vertretenen Gebiete sind. Daneben sollte aber jeder auch über die Nachbargebiete soweit Bescheid wissen, daß er die Schwierigkeit der Erfüllung seiner Forderungen für den betroffenen Sachbearbeiter erkennen und die Arbeit aller anderen Mitglieder des «Teams» würdigen kann.

Natürlich stellt sich die Frage, ob diese durch menschliche Probleme manchmal belastete Zusammenarbeit nicht erleichtert würde, wenn den Mitarbeitern bereits an der Hochschule grundlegende Kenntnisse auf mehreren Gebieten vermittelt würden. Dazu ist zu sagen:

- 1) Die Teamarbeit läßt sich nie vermeiden, da die Arbeitslast für einen einzelnen viel zu groß und er fachlich überfordert wäre.
- 2) Man kann zwar Studienpläne entwerfen, die den Anschein erwecken, daß mehrere Gebiete grundlegend behandelt werden. Der Engpaß ist aber nicht der Studienplan, sondern die Aufnahmefähigkeit der Studenten.

Aus diesen Gründen ist man in der Hochschulausbildung meist dazu übergegangen, die Studenten sehr sorgfältig in das jeweilige Kerngebiet einzuführen und Übersichten auf einigen wenigen Nachbargebieten zu übermitteln. Damit ist die Aufnahmefähigkeit in den vier Hochschuljahren meistens erschöpft. Wenn von den Vertretern der Naturwissenschaften ein größeres Pensum als erreichbar angesehen wird, so dürfte dies an einer Unterschätzung der Ingenieurwissenschaften liegen. Der Verfasser darf hiezu aus eigener Erfahrung beitragen: Er benötigte von Beginn des Hochschulstudiums 5 Jahre und 2 Monate, um den Dr. phil. der Universität München zu erwerben, aber rund 20 Jahre intensiven Selbststudiums neben der Berufsarbeit, um sich auch mit den Ingenieurwissenschaften vertraut zu machen.

Man könnte einwenden, daß die Vereinigung zweier Nachbargebiete oft großen Gewinn an Erkenntnissen gebracht hat, und als Beispiele die Physikalische Chemie und die Biochemie nennen. Die Physikalische Chemie ist aber aus der Erkenntnis erwachsen, daß die Erscheinungen der Chemie letzten Endes auf physikalische Gesetze zurückgeführt werden können. Sie stellt also eine logische Einheit zwischen beiden Gebieten her. Ähnliches gilt von der Biochemie.

Gleiches gilt aber nicht für die Chemie und das Ingenieurwesen. Sie sind nicht logisch miteinander verknüpft, sondern nur dadurch verbunden, daß Chemie *und* Ingenieurwesen *und* noch viele Erkenntnisse auf ganz anderen Gebieten benötigt werden, z. B. um eine chemische Anlage zu verwirklichen.

Ausnahmen von dieser Abstützung auf ein Kerngebiet müssen da gemacht werden, wo der Betreffende im späteren Beruf ganz auf sich selbst gestellt handeln muß, wie etwa der Landarzt oder der Astronaut. Der an den schweizerischen Hochschulen für eine spätere Tätigkeit in der chemischen und Nahrungsmittelindustrie, im Apparatebau und Umweltschutz Ausgebildete wird aber vornehmlich im Team arbeiten. Es wird ihm im allgemeinen am meisten nützen, wenn sein Schwerpunkt *entweder* auf dem Gebiet der Chemie *oder* des Ingenieurwesens liegt.

### Umweltschutz und «recycling»

Bei der Entwicklung eines neuen Verfahrens geht der Chemiker häufig vom Laborversuch aus und versucht, durch Vergrößerung («scaling up») zu einer technisch brauchbaren Anlage zu gelangen. Der Ingenieur aber denkt von vorneherein an die zu bauende Großanlage. So werden von Anfang an alle Möglichkeiten der Energierückgewinnung («recycling») in die Planung miteinbezogen. Die Verfahren der Brüdenverdichtung und der Eindampfung in Mehrkörperapparaten sind frühe Beispiele dafür.

Erst neuerdings scheint sich der Grundsatz mehr und mehr durchzusetzen, daß nicht die Anlage selbst, sondern Anlage *einschließlich* der durch sie bedingten Umweltschutzmaßnahmen zu optimieren sind. Leider unterläßt man es aber fast immer noch, den für den Umweltschutz verantwortlichen Ingenieur gleich zu Beginn in die Planung miteinzubeziehen. Er mag späterhin sehen, wie er mit den Abfallstoffen fertig wird! Oft hätten kleine Änderungen des Verfahrens Menge und Schädlichkeit der Abfälle wesentlich verringert.

### Grundlagen der Ingenieur Tätigkeit

Die Rolle der Mathematik in den Ingenieurwissenschaften ist so unbestritten, daß es sich erübrigt, hier auf ihre Wichtigkeit einzugehen.

Es wäre oberflächlich, das Gewicht der Physik in einem Ausbildungsgang durch die Zahl der Lehrveranstaltungen in «Physik» zu messen. Dem Maschinen- und damit auch dem in den ersten vier Semestern in gleicher Weise ausgebildeten Verfahreningenieur werden nämlich die für ihn wichtigsten Grundlagen der Physik in den drei Fächern Mechanik, Strömungslehre und Thermodynamik vermittelt. Dementsprechend werden in der auf den Maschineningenieur zugeschnittenen Vorlesung «Physik» diese drei Gebiete weitgehend ausgeklammert, um dafür andere Gebiete um so nachdrücklicher zu behandeln. Da in der Schweiz die Grundlagen der höheren Mathematik beim Eintritt in die Hochschule nicht allgemein in der nötigen Vollständigkeit als bekannt vorausgesetzt werden dürfen, haben sich alle Abteilungen der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich mit Ausnahme der Abteilung I (Architektur) und Abteilung IV (Chemie) dazu entschlossen, mit Physik nicht im ersten Semester zu beginnen. Nur so ist es möglich, den hohen didaktischen Wert der Physik, nämlich die Verknüpfung der ideellen Gedankenwelt der Mathematik mit der Welt der physischen Erscheinungen, voll auszuschöpfen.

In der Mechanik lernt der Student erstmals in «Modellen» zu denken. Der «Massenpunkt», der «starre Körper», der «Angriffspunkt einer Kraft» sind solche Gedankenmodelle. Sie sind zwar nicht in Wirklichkeit realisierbar, nähern diese aber doch so gut an, daß die daraus mit Hilfe der Mathematik abgeleiteten Folgerungen weitgehend den Tatsachen entsprechen. Damit wird die Grundlage gelegt, um die meist sehr komplexen Vorgänge der Verfahrenstechnik ebenfalls durch Modelle abzubilden, die einfach genug sind, um eine mathematische Behandlung – heute natürlich fast immer mit dem Computer – zu ermöglichen, aber doch die jeweils wesentlichen Züge der Erscheinungen mit ausreichender Genauigkeit erfassen.

Kenntnisse in Mechanik sind zudem für eine optimale Ausnutzung der Werkstoffe erforderlich, die mit wachsender Verknappung der Rohstoffe immer zwingender wird. Je besser die Kenntnisse des Konstrukteurs, desto niedriger darf, ohne daß dabei die Sicherheit in Frage gestellt wird, die Wandstärke eines Apparates gewählt werden.

Keine Firma wird das Risiko auf sich nehmen, in komplizierten Fällen die Wandstärke einer Apparatur von

einem Mitarbeiter berechnen zu lassen, der nicht über Begriffe wie Elastizitätsmodul, Spannungs-Dehnungs-Kennlinie, Bruchfestigkeit und erforderliche Sicherheitsfaktoren Bescheid weiß. Es genügt nicht, wenn in der Physikvorlesung kurz die Definition des Elastizitätsmoduls erwähnt wird, sondern man muß gelernt haben, mit diesen Begriffen zu arbeiten.

Die Berechnung von Wandstärken ist aber auch für die wirtschaftliche Optimierung eines Apparates unerlässlich, ist unter sonst gleichen Verhältnissen doch das Gewicht annähernd proportional der Wandstärke. Der Preis der Apparatur hängt aber in hohem Masse vom Gewicht ab. Begnügt man sich also nicht damit, Listenpreise oder Faustregeln einzusetzen – was man auch ohne Hochschulbildung tun könnte –, so steht eine wirtschaftliche Optimierung ohne Kenntnisse der Mechanik und Werkstoffkunde auf schwachen, neuzeitlichen Anforderungen nicht genügenden Grundlagen.

Nach einem Gang durch dieACHEMA zweifelt niemand an der großen Bedeutung der Strömungslehre für die Verfahrenstechnik, sieht er es doch überall strömen, blasen und rieseln. Dem Verfahreningenieur ist aber nicht mit einigen Kenntnissen über Strömungen in Rohrleitungen gedient. Die Berechnung von Druckabfällen in Rohrleitungen wird er im allgemeinen einem HTL-Ingenieur oder besser einem wohlprogrammierten Computer überlassen. Seiner warten schwierigere Aufgaben (pneumatische und hydraulische Förderung, Abscheidung in Zyklonen und Filtern, Strömung in Bunkern, Bewegung von Blasen und Tropfen, überkritische und Zweiphasenströmungen, Luftströmung im Trockner, Bewegung der Feuchtigkeit im Trockengut). Sie lassen sich nur ausgehend von der eingehenden Behandlung der Strömungslehre, wie sie dem Maschineningenieur vermittelt werden, meistern. Selbst der Ingenieur, der für den Betrieb von Anlagen verantwortlich ist, muß sich über das grundsätzlich andere Betriebsverhalten von dynamisch und statisch fördernden Maschinen (Kreisell- und Kolbenpumpen) im klaren zu sein.

In der Vorlesung «Thermodynamik I und II» werden dem Maschineningenieur zwar manche Kenntnisse vermittelt, die der Chemiker in der Vorlesung «Physikalische Chemie» erhält. Darüber hinaus führt sie ihn aber vor allem in die Lehre der technischen Kreisprozesse ein. Man kann sie missen, solange – wie etwa bei der Herstellung hochveredelter Produkte der organischen Chemie – der Energieverbrauch eine untergeordnete Rolle spielt oder, wie in der Pionierzeit, hohe Energiekosten ohne weiteres auf den Kunden abgewälzt und riesige Abfallwärmern unbekümmert um die Umweltschädigung an die Flüsse abgeführt werden konnten. Heute ist aber die Einsparung an Energie ein Gebot der Stunde! Dies zwingt zu einer Analyse der thermodynamischen Verluste einer Anlage aufgrund von Exergiebilanzen und darauf aufbauend zu einer sorgfältigen energetischen Auslegung der Prozesse («Kraft»-Wärme-Kupplung, Abwärmeverwertung, Kälteerzeugung aus Abwärme mit Hilfe von Absorptionsprozessen, usw.).

### Grundlagen der Verfahrenstechnik

Aufbauend auf diesen Grundlagen des Maschineningenieurwesens werden die allgemeinen Grundlagen der Verfahrenstechnik vom Studenten in vergleichsweise kurzer Zeit verstanden. Es sind dies:

- 1) Stoff- und Energiebilanzen
- 2) Dimensionslose Kennzahlen, Modellgesetze und Anlagenvergrößerung («scaling up»)
- 3) Verweilzeit und Verweilzeitspektren
- 4) Optimierung

Die für die Aufstellung von Energiebilanzen bei Mehrstoffgemischen erforderlichen Enthalpie-Zusammensetzungsdiagramme lassen sich aufbauend auf die dem Maschineningenieur vertrauten Enthalpie-Temperatur- oder Enthalpie-Entropie-Diagramme vergleichsweise einfach erläutern. (Weniger geeignet sind hierfür die in der Physikalischen Chemie viel verwendeten Temperatur-Zusammensetzungsdiagramme, da ihr Informationsinhalt für den Maschinen- und Verfahreningenieur viel zu dürftig ist.)

Die Behandlung der dimensionslosen Kennzahlen läßt sich abstützen auf die in der Strömungslehre bereits eingeführten Kennzahlen, wie die von Reynolds, Froude und Euler sowie auf die ebenfalls dort ausführlich behandelte Navier-Stokessche Differentialgleichung. Der Student begrüßt es, anschließend in der Verfahrenstechnik mit einer sehr allgemein gehaltenen und systematisch auf das Buckingham-Theorem abgestützte Behandlung der dimensionslosen Kennzahlen bekannt zu werden.

Optimierungen sind ein integrierender Bestandteil jeder Ingenieurarbeit. Deshalb werden sie nicht in einer besonderen Vorlesung behandelt, sondern sind in alle Vorlesungen dieses Faches integriert. Es gibt kaum eine Semesterarbeit, in der nicht ein oder mehrere Optimierungsprobleme zu behandeln wären. Dabei muß es sich durchaus nicht immer um eine wirtschaftliche Optimierung handeln. Minimierung der Umweltschädigung oder der «Drecksarbeit» kann ebenso wichtig sein!

### Chemie und Physikalische Chemie

Beim Durchwandern derACHEMA könnte man ein unzutreffendes Bild von der Bedeutung von Chemie und Physikalischer Chemie im chemischen Apparatewesen erhalten, denn das, was man sieht, sind die in Metall, Kunststoff oder Glas geformten Gehäuse für die Stoffwandlung, also Werke des Ingenieurs. Um sie aber optimal zu gestalten, war es zunächst erforderlich, die in ihrem Innern ablaufenden Prozesse zu analysieren. Soweit es sich hierbei um chemische Prozesse handelt, ist darin die Arbeit des Chemikers oder Physiko-Chemikers verborgen, die zunächst die Gleichgewichte und die Kinetik ergründen mußten. Gehäuse und die Vorgänge im Innern sind aber aufeinander abzustimmen. Der Verfahreningenieur muß also soviel von Chemie wissen, um die Sprache des Chemikers zu verstehen und seine Anliegen zu würdigen.

Diesem Bedarf wird wie folgt Rechnung getragen:

- 4 Vorlesungs- und 2 Übungsstunden pro Woche «Chemie für Ingenieure», im 1. und 2. Semester zusammen mit den anderen Maschineningenieuren
- 4 Vorlesungs-, 2 Übungs- und 4 Praktikastunden pro Woche «Chemie für Verfahreningenieure» im 5. und 6. Semester
- 3 Vorlesungs- und 4 Praktikastunden pro Woche in «Physikalischer Chemie» ebenfalls im 5. und 6. Semester

Weiter steht der Verfahreningenieur immer wieder vor der Aufgabe, Stoffgrößen (Viskosität, Dichte, Siedepunkte, Verdampfungswärmen usw.) vorzuberechnen. Hiefür stellt die physikalische Chemie eine willkommene Grundlage dar, auf der aufbauend in der Vorlesung «Berechnung von Stoffdaten» (Professor A. Buck) die Berechnung dieser Größen im einzelnen dargestellt wird.

### Konstruktive Ausbildung und Maschinenelemente

Wenn auch der Verfahreningenieur im späteren Beruf wohl kaum vor einem Reißbrett stehen wird, muß er doch eine gewisse konstruktive Ausbildung erhalten. Dies aus folgenden Gründen:

- 1) Er muß Konstruktionen auch hinsichtlich ihrer maschinentechnischen Eignung und ihrer voraussichtlichen Schwachstellen (z. B. bewegliche Durchführungen) beurteilen können, und zwar sowohl auf dem Reißbrett wie auch auf einer Ausstellung.
- 2) Er muß HTL-Ingenieure überwachen können.
- 3) Er muß gewisse Kenntnisse über Materialauswahl, Bearbeitungsmöglichkeiten, Verbindungsarten (Schweißen) und Oberflächenschutz besitzen. Gerade hierfür ist ihm seine obligatorische Industriepraxis (sechs Wochen Grundkurs plus zwölf Wochen «freie Praxis») von großem Vorteil.

Diese Kenntnisse stellen eine der Grundlagen dar, um in den Semesterarbeiten des 7. und 8. Semesters die Berechnung, Auslegung und teilweise auch die konstruktive Gestaltung von Anlagen der Verfahrenstechnik zu bewältigen. Eine solche Arbeit beginnt häufig mit Untersuchungen im Labor, wobei z. B. die für die Filtration wichtigsten Eigenschaften der betreffenden Suspension gemessen werden. Im 7. Semester wird als Aufgabe meist die Auslegung eines einzelnen Apparates gestellt, während es im 8. Semester darauf ankommt, eine ganze Anlage sinngemäß zu komponieren. Dem Studenten ist es dabei freigestellt, ob er die aus vielen Überlegungen und Diskussionen hervorgegangene Anordnung durch eine Zeichnung oder ein Modell, wofür ihm die entsprechenden Bauteile natürlich zur Verfügung gestellt werden, darstellt.

#### Ziel der Ausbildung

Wie schon früher in dieser Zeitschrift angeführt\*, wurden für die schwierige Frage der Gewichtung der einzelnen Fächer die Ergebnisse eines Fragebogens herangezogen, der vornehmlich an *jüngere*, in der Praxis tätige Inge-

nieure versandt wurde. Dem lag der Gedanke zugrunde, daß die in den Jahren des Studiums erworbenen Kenntnisse vor allem für die ersten Jahre der Praxis als geistiges Kapital zu dienen habe. Fähige und strebsame Bewerber – und nur diese sollten für höhere Posten in Betracht gezogen werden – finden heute immer noch genügend Möglichkeiten, sich beispielsweise in den Aufgabenbereich eines Direktors einzuarbeiten. Die Laufbahn in der Praxis beginnt ja meist nicht mit einem Gutachten über ein 10-Millionen-Projekt zuhanden des Verwaltungsrates. Würde man sich an der Hochschule zu sehr den Aufgaben zuwenden, die in den höchsten Entscheidungsgremien zu lösen sind, so wären alle die vielen, die nicht bis dahin aufrücken, enttäuscht. (Übrigens haben sich bei dieser Umfrage rund 90% gegen einen gemeinsamen Ausbildungsgang – etwa dem «chemical engineering» entsprechend – ausgesprochen.)

Normalerweise wird das Studium durch die mündliche Schlußdiplomprüfung am Anfang des 9. Semesters und die nachfolgende schriftliche, auf 6 Wochen beschränkte Diplomarbeit abgeschlossen. Es ist oft erstaunlich, was in diesen 6 Wochen intensiver Arbeit geleistet wird. Die kürzlich hier veröffentlichte Arbeit von Plüß\* mag als Beispiel dienen.

Natürlich ist den tüchtigsten und begabtesten Ingenieuren die Möglichkeit der Dissertation zu bieten, um so in selbständiger wissenschaftlicher Arbeit zur Erkenntnis der Grundlagen der Verfahrenstechnik oder zur Entwicklung neuer Verfahren beizutragen. Um aber den Dr.-Titel nicht zu entwerten, wird – der Tradition des Institutes folgend – diese Möglichkeit nur den Studenten geboten, die etwa zum besten Viertel der Diplomanden zu zählen sind.

Die vielen Stellenangebote für «Verfahreningenieure» in den Tageszeitungen zeigen zur Genüge die große Nachfrage nach Ingenieuren dieses Ausbildungsganges.

\* P. Graßmann, Hochschulausbildung in Verfahrenstechnik, *Chimia* 23 (1969) 345–51.

\* R. Plüß, Optimierung einer Rektifizierkolonne bezüglich Rücklaufverhältnis und Enthalpie des Zulaufs, *Chimia* 27 (1973) 330–5.

## Die Schweiz und die Kernenergie im Jahre 1972\*

### Kernenergie in der öffentlichen Diskussion

Die öffentliche Auseinandersetzung um den Bau von Kernkraftwerken wird vehement geführt. Dabei benützt die aktive Gegnerschaft leider immer mehr emotionelle Argumente, die eine sachliche Diskussion erschweren, wenn nicht überhaupt verunmöglichen.

In erster Linie berichten Presse, Radio und Fernsehen über die Opposition gegen einzelne Kernkraftwerkprojekte, wie das Projekt Kaiseraugst, aber auch diejenigen von Leibstadt, Rüthi, Gösgen, Graben und Verbois geraten unter zunehmenden Beschuß.

Früher hatte unter anderem das Problem der Flußwassererwärmung die Gemüter bewegt. Doch seit der Bundesrat aus Gründen des Gewässerschutzes an Aare und Rhein die direkte Flußwasserkühlung nicht mehr erlaubt, richten sich die Proteste gegen die Kühltürme. Daneben werden von seiten der Gegner Argumente im Zusammenhang mit der Sicherheit, der Strahlung, radioaktiven Abfällen usw. gegen die Kernenergie vorgebracht. Die meisten dieser Argumente sind unfundiert und von fachlichen Autoritäten immer und immer wieder richtiggestellt worden. Trotz allem

verschwinden sie nicht, sondern werden stets von neuem wiederholt. Einen Höhepunkt der Verketzerung der Kernenergie bildete die Veröffentlichung eines Buches von Ralph Graeb unter dem Titel *Die sanften Mörder – Atomkraftwerke demaskiert*, das breite Publizität erhielt.

Kantonale und eidgenössische Behörden erhielten von Privatpersonen und zum Teil *ad hoc* gebildeten Gruppen zahlreiche Eingaben zum Thema Kernenergie, deren Beantwortung viel Zeit und Geduld erforderte. Der Bundesrat selbst hatte zu 19 parlamentarischen Vorstößen Stellung zu nehmen.

Die verantwortlichen Behörden, allen voran das Eidgenössische Amt für Energiewirtschaft, nahmen mit ihren Spitzenfachleuten an zahlreichen Orientierungsveranstaltungen teil, um die Bevölkerung objektiv über die Kernenergie aufzuklären. Dies trug ihnen aber oft den Vorwurf ein, nicht neutral zu sein und nur die Belange der Befürworter zu vertreten. Der Vorsteher des Eidgenössischen Verkehrs- und Energiewirtschaftsdepartementes, Bundesrat Bonvin, nahm sich sogar persönlich den Belangen der Information über die Kernenergie an, aber selbst die Unabhängigkeit dieses hohen Magistraten wurde in Zweifel gezogen. Wichtige und positive Verlautbarungen von zwei eidgenössischen Kommissionen mit Experten ersten Ranges hätten in der Öffentlichkeit eine stärkere Verbreitung

\* Die Ausführungen sind dem kürzlich erschienenen Jahresbericht 1972 der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie (SVA) entnommen.

verdient. So stellte die Eidgenössische Kommission für Strahlenschutz nach ihrer Jahressitzung in Basel fest, von einer Strahlenbelastung der Bevölkerung durch Atomanlagen könne nirgends die Rede sein. Im 15. Bericht der Eidgenössischen Kommission zur Überwachung der Radioaktivität für das Jahr 1971 zuhanden des Bundesrates stand unter anderem zu lesen: «Diese Messungen führen zum Schluß, daß die für Reaktoranlagen vorgeschriebenen Sicherheitsmaßnahmen im normalen Betrieb eine Gefährdung der Bevölkerung betreffend Radioaktivität in der Umgebung ausschließen. 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.»

Neben den offiziellen Stellen bemühte sich unter anderem die Schweizerische Vereinigung für Atomenergie (SVA) – in welcher breiteste Kreise von Wirtschaft und Wissenschaft vertreten sind – um die Versachlichung der Diskussion. So wurde eine von der SVA ausgearbeitete populäre Aufklärungsbroschüre unter dem Titel *Kernenergie: sicher, sauber, unentbehrlich, unerschöpflich* durch die Elektrizitätswerke in über 700 000 Exemplaren an die Bevölkerung verteilt. Die Gegner bezeichneten die Schrift als raffiniertes Propagandamittel, ohne jedoch zu deren Inhalt sachlich fundierte Einwände machen zu können. Andererseits zeigten zahlreiche Reaktionen aus der Öffentlichkeit, daß mit der SVA-Broschüre offenbar ein Weg zur leichtverständlichen Information über die komplexe Materie der Kernenergie gefunden werden konnte.

Im Laufe des Jahres 1972 verlagerte sich die Nuklearkontroverse im übrigen in zunehmendem Maße auf die Probleme der «Grenzen des Wachstums». Es wurden Stimmen laut, die eine Einschränkung des Elektrizitätsverbrauchs forderten. Eigenartig ist dabei nur, daß nicht auch von der Verbrauchseinschränkung der fossilen Brennstoffe gesprochen wird, die heute gut 80 % des schweizerischen Energiebedarfs decken. Von Elektrizitätswirtschaft und Behörden wurde immer wieder darauf aufmerksam gemacht, daß sich im Falle eines plötzlichen Verzichts auf den Bau neuer Kernkraftwerke nur eine noch größere Verlagerung auf die fossilen Brennstoffe ergeben müßte, was weder vom Gesichtspunkt der Versorgungssicherheit noch von demjenigen des Umweltschutzes wünschbar wäre. Die Notwendigkeit der Planung einer Energiekonzeption als langfristiges Postulat, die sich nicht nur auf die Elektrizität beschränken darf, sondern auch die weit wichtigeren Energieträger, die fossilen Brennstoffe, umfassen muß, wird von der Elektrizitätswirtschaft durchaus anerkannt. Dagegen wurde nachdrücklich vor den Folgen einer Verhinderung der Erstellung weiterer Kernkraftwerke gewarnt. Sie wäre ein gewaltsamer Schritt in eine wirtschaftliche Krisensituation; denn es darf nicht übersehen werden, daß das Wachstum der Bevölkerung, die Förderung des Wohnungsbaus, die Rationalisierung in der Wirtschaft, ja selbst der Umweltschutz mit seinen Anlagen zur Wasserreinigung, Kehrichtverbrennung und Wiedergewinnung gebrauchter Rohmaterialien immer mehr elektrische Energie erfordern.

Auf der einen Seite die Warner vor den Gefahren der Kernenergie und des Wachstums des Elektrizitätsverbrauchs – auf der andern Seite diejenigen, die von den Folgen einer weiteren Verzögerung des Baus von Kernkraftwerken warnen! Und wo steht die breite Öffentlichkeit? Ist sie sich der vollen Tragweite des Problems schon bewußt geworden? Oder müssen vorher die einschnei-

denden und kaum vorstellbaren Auswirkungen einer allfälligen Elektrizitätsverknappung auf das Leben in unserem Lande für jeden einzelnen Bürger fühlbar werden? Emotionell motivierte Maßnahmen zur Wachstumsbremsung durch die Begrenzung der Energieerzeugung könnten in ihrer letzten Konsequenz bis zur Zerstörung der Grundlagen unserer technischen Zivilisation führen.

### Kernkraftwerke

Auch 1972 konnte kein Baubeschluß für ein neues Kernkraftwerk gefaßt werden. Der im Vorjahr erfolgte Entscheid der Bundesbehörden, daß die Kühlung bei weiteren Kernkraftwerken an Aare und Rhein nicht mehr mit Flußwasser erfolgen dürfe, hat bei allen Projekten Verzögerungen gebracht. Die Bewilligungsverfahren wurden bedeutend aufwendiger und komplexer, was zudem zu einer Vermehrung der Einsprachemöglichkeiten führte.

Nachfolgend sei auf die wichtigsten im Berichtsjahr eingetretenen Entwicklungen bei den einzelnen Projekten hingewiesen:

- Kaiseraugst: Am 23. März 1972 ist die Eidgenössische Kühlturmkommission einstimmig zur Auffassung gelangt, daß unter dem Gesichtspunkt des Umweltschutzes keine Gründe bestehen, die eine Ablehnung der Kühltürme erfordern würden. Am 15. Juni sprach sich die Gemeindeversammlung bei einer konsultativen Abstimmung mit 279 Nein zu 88 Ja gegen das Projekt aus. Als von Kühltürmen noch nicht die Rede war, hatten die Kaiseraugster seinerzeit der industriellen Einzonung des Kraftwerkareals noch zugestimmt. Nach der konsultativen Abstimmung lehnte der Gemeinderat von Kaiseraugst das Baugesuch aus politischen Gründen ab, obschon er lediglich bezüglich der baupolizeilichen Aspekte zuständig war. Das unter der Leitung von Motor Columbus stehende Studienkonsortium Kaiseraugst erhob dagegen eine Beschwerde beim Regierungsrat des Kantons Aargau, welche von diesem im November gutgeheißen wurde. Inzwischen wurde das Verfahren durch die Gegner vor das aargauische Verwaltungsgericht weitergezogen.
- Leibstadt: Im Juni empfahl die Eidgenössische Kühlturmkommission einstimmig den Bau eines Kühlturmes zur Genehmigung. Am 7. Dezember stimmte eine überwältigende Mehrheit der Stimmbürger von Leibstadt für die Ausscheidung einer Industriezone am vorgesehenen Kraftwerkstandort. Einen Tag darauf traf das unter der Führung von Elektro-Watt stehende Studienkonsortium Kernkraftwerk Leibstadt die Wahl des Lieferantenkonsortiums für die 942-MW-Anlage, welche auf Brown Boveri/General Electric fiel. Sofort danach wurde das Verfahren vor dem Gemeinderat über die Erteilung der Baubewilligung aufgenommen.
- Gösgen-Däniken: Im Herbst wurde vom Eidgenössischen Verkehrs- und Energiewirtschaftsdepartement die nukleare Standortbewilligung erteilt, kurz nachdem sich die Kühlturmkommission bezüglich des Kühlturmes positiv ausgesprochen hatte. Die Baukommission der Gemeinde Däniken erteilte darauf die Baubewilligung. Inzwischen hat der Gemeinderat Einsprachen gegen den Entscheid seiner Baukommission abgelehnt. Alle Anzeichen deuten darauf hin, daß es zeitlich vor Kaiseraugst und Leibstadt realisiert werden kann. Der Auftrag für das Kraftwerk von 906 MW wurde im Januar 1973 von dem unter der Führung der Aare-Tessin AG für Elektrizität stehenden Studienkonsortium an die deutsche Kraftwerk Union vergeben und seither ist auch die Bau- und Betriebsgesellschaft Kernkraftwerk Gösgen-Däniken AG gegründet worden.

- Rütli: Das Projekt der Nordostschweizerischen Kraftwerke AG (NOK) wurde in gutem Einvernehmen mit dem Regierungsrat des Kantons St. Gallen und dem Gemeinderat Rütli weiter gefördert. Im Frühjahr wurden die Ausschreibungsunterlagen an die potentiellen Lieferanten herausgegeben. Rütli stieß jedoch im Verlaufe des Jahres auf Opposition aus dem benachbarten Lande Vorarlberg, was auf Regierungsebene zu österreichisch-schweizerischen Expertengesprächen führte, die bis Jahresende nicht abgeschlossen werden konnten. Dadurch ergab sich eine erhebliche Verzögerung in der Durchführung des Bewilligungsverfahrens.
- Graben: Das Kernkraftwerkprojekt Graben der Bernischen Kraftwerke AG erhielt im Herbst gleichzeitig mit Gösgen die nukleare Standortbewilligung und grünes Licht für die Kühltürme. Die Vorarbeiten für die Angebotsausschreibung traten in eine konkrete Phase.
- Verbois: Im Oktober orientierte das Eidgenössische Verkehrs- und Energiewirtschaftsdepartement die S. A. L'Energie de l'Ouest-Suisse (EOS), daß der Standort von Verbois vom Gesichtspunkt der nuklearen Sicherheit für den Bau eines Kernkraftwerkes geeignet sei. Für die eigentliche Standortbewilligung fehlten jedoch bis Jahresende weitere behördliche Stellungnahmen, unter anderem bezüglich Natur- und Heimatschutz.
- Inwil: Die Centralschweizerische Kraftwerke AG (CKW) unternahm Abklärung, ob ein Standort in der Gemeinde Inwil (LU) für den Bau eines Kernkraftwerkes in Frage komme. Ein konkretes Projekt dafür liegt jedoch noch nicht vor.

Über die drei ersten schweizerischen Kernkraftwerke gibt es für das Jahr 1972 die folgenden Hauptpunkte zu erwähnen:

- Beznau I: Am 18. Mai wurde die 350-MW-Anlage der NOK nach einem Stillstand von 139 Tagen wieder in Betrieb genommen. Die Stilllegung war erfolgt, um Undichtheiten an den Wärmeübergangsrohren der Dampferzeuger infolge Korrosionserscheinungen zu untersuchen und die notwendigen Reparaturen vorzunehmen. Die Leistung wurde nach der Wiederinbetriebnahme vorläufig auf 75 % beschränkt, um die Dampferzeuger zu schonen. Das Kraftwerk hielt sich ausgezeichnet. Vom 18. Mai bis Jahresende wurde eine Verfügbarkeit von über 94 % erreicht (im letzten Vierteljahr 1972 betrug sie sogar 99 %). Am 24. September war die Marke von 5 Milliarden produzierten Kilowattstunden überschritten worden.
- Beznau II: Der kommerzielle Betrieb des Kernkraftwerkes wurde am 15. März 1972 aufgenommen nach erfolgreichem Abschluß des Probetriebes. Die Verfügbarkeit der Anlage lag während der ersten neun Monate des kommerziellen Betriebes über 80 % und im letzten Vier-

teljahr sogar bei 99 %. Am 27. September überschritt die Produktion 2 Milliarden kWh.

- Mühleberg: Beim Kernkraftwerk Mühleberg der Bernischen Kraftwerke AG war am 28. Juli 1971 während der Inbetriebsetzung im Maschinenhaus an der Turbine B infolge Defekts an einer Kraftölleitung ein Großbrand aufgetreten, der einen Sachschaden von rund 22 Mio Franken anrichtete. Die Reparaturarbeiten wurden dermassen vorangetrieben, daß gegen Ende März 1972 mit der Inbetriebsetzungsphase wieder begonnen werden konnte. Am 27. August wurde erstmals die volle Nettoleistung von 306 MW erreicht, worauf der reguläre Probebetrieb einsetzte. Am 6. November 1972 übernahm die BWK das Kraftwerk vom Herstellerkonsortium BBC/GETSCO. Von diesem Zeitpunkt an bis Jahresende wurde eine Verfügbarkeit von 90 % erreicht. Ende Dezember lag die Gesamterzeugung seit der Inbetriebnahme bei 884 Mio kWh. Am 3. April 1973 wurde das Kraftwerk offiziell eingeweiht.

Infolge der Verzögerung des Baus der nächsten Kraftwerke in unserem Lande war die schweizerische Elektrizitätswirtschaft gezwungen, sich Strom aus dem Ausland zu sichern. Dies geschah unter anderem dadurch, daß sich 1972 zwei Gruppen von Elektrizitätswerken an französischen Kernkraftwerken beteiligten; die eine zu einem Drittel an Fessenheim, die andere zu je 17,5 % an Bugey-2 und 3. Es versteht sich von selbst, daß es dabei nicht um mehr als temporäre Überbrückungsmaßnahmen geht, da unsere Umweltprobleme nicht einfach auf das Ausland abgeschoben werden können.

#### NAGRA

Ursprünglich hatte ein Projekt dafür bestanden, die Kavernen der ehemaligen Versuchsanlage von Lucens nach der Demontage des Reaktors als Zwischenlager für radioaktive Abfälle zu benützen. Diese Lösung konnte jedoch vorläufig wegen des Widerstandes der Gemeindebehörden von Lucens nicht realisiert werden. Aus diesem Grunde und auch im Hinblick auf langfristige Lösungen muß nach andern Möglichkeiten gesucht werden. So wurde im Dezember in Bern die «Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle» (NAGRA) gegründet. Sie bezweckt als Selbsthilfeorganisation der Partner die Errichtung und den Betrieb von Lagern für radioaktive Abfälle und der dazu notwendigen Anlagen. Die NAGRA fördert die nationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Beseitigung der radioaktiven Abfälle. Die Erzielung eines Gewinnes ist nicht beabsichtigt. Die Genossenschaft kann sich an andern Unternehmungen, die ähnliche Zwecke verfolgen, beteiligen . . .

## Curiosity Cracks, a Chemical Barrier

By R. Lewin \*

Chemists at Reading University have taken out patents on a new type of silver, discovered fortuitously, which may transform the industrial manufacture of ethylene oxide, an important base material in the chemical industry.

An entirely new type of silver with qualities as important as those of any discovery made in chemistry during the past half century has been created at Reading University (southern England).

It could have a tremendous impact on the industrial production of ethylene oxide—a chemical used extensively

\* Dr Roger Lewin, life science editor, *New Scientist*, London

in the formation of polymers such as Terylene—which is worth many hundreds of millions of pounds every year.

At the moment ethylene oxide is manufactured by reacting ethylene (a light gas) with oxygen from the air in a carefully controlled way. Left to their own devices ethylene and oxygen simply explode, giving carbon dioxide and water as the only products.

### Chemical Persuader

But by using a catalyst—a compound that persuades chemical reactions to go faster or more specifically than is the chemicals' normal inclination—only a relatively small quantity of carbon dioxide and water are formed. The rest of the ethylene is converted to the desired ethylene oxide.

The catalyst currently in use for industrial production of ethylene oxide is a form of silver metal made according to a formula developed by Shell Chemicals. The new type of silver developed at Reading is claimed to be 300% more efficient at converting ethylene to ethylene oxide than the Shell catalyst.

In the situation were 7000 million pounds (3175 million kg) of the oxide are manufactured in the world each year, an increase in catalytic efficient of just one percent is enough to make the industrial chemist swoon with delight.

Over the past ten years catalysts have assumed a prominent position in the chemical industry. Every year billions of tons of chemicals stream through industrial plants but it is the comparatively minute amounts of catalyst in the reaction chambers that is really important.

### Much more Expensive

Without these catalysts many chemical reactions would take much longer to occur. Some would produce dangerous impurities with the main product, others simply wouldn't happen at all, making many common and important chemicals vastly more expensive than they are today.

Consequently a great deal of research effort in the chemical industry goes into designing new and better catalysts. But the trouble with catalysts is that no one really knows exactly how they work.

There are no really good rules to guide researchers to the discovery of new catalysts; much of it is done by inspired guesswork. And it was clever guesswork spiced by a large portion of good luck that gave Professor Bryce-Smith and his colleagues at Reading their remarkable new silver catalyst.

They were actually looking for oxidation catalysts of the type that would convert ethylene to its oxide but thinking in terms widely different from what the final product turned out to be.

### Curious Compound

Bryce-Smith was toying about with a number of silver ions (silver atoms with positive charges) when he came across



Fig. 1. Professor Bryce-Smith (centre) of Reading University and two members of his team, Dr Ernest Blues (left) and Dr Andrew Gilbert, looking at a molecular model of one of the silver base catalysts

a curious yellow silver compound which, quite unexpectedly, had strong oxidative properties.

With the help of high power analysis from researchers at Kodak Ltd, Bryce-Smith showed the substance to be silver ketenide, a small compound pregnant with surprises. It turned out that the small silver ketenide molecules assembled themselves into a layered structure quite unlike anything seen in other silver compounds.

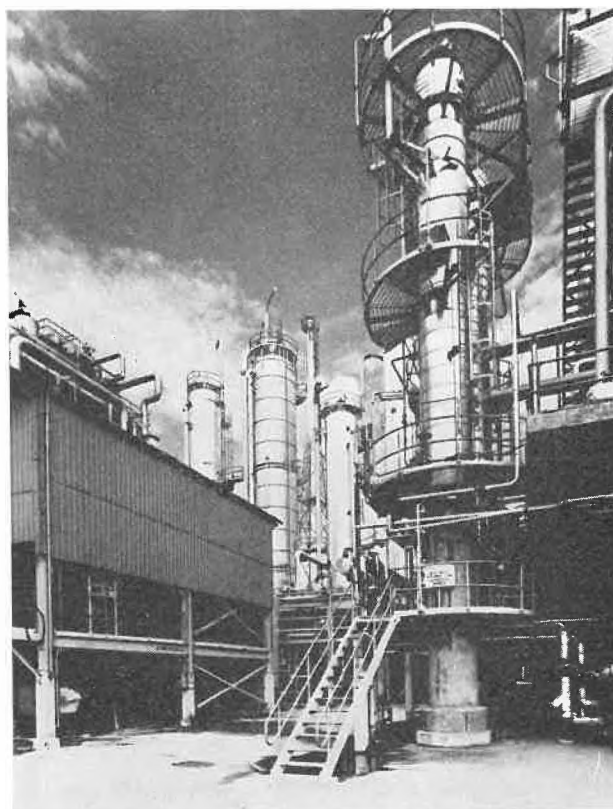


Fig. 2. An ethylene oxide plant at the Carrington (north west England) plant of Shell Chemicals UK Ltd. This is a general view of the ethylene oxide purification section

The Reading chemists concluded that the impressive oxidative properties of silver ketenides resulted from its layered structure. They wondered whether silver metal derived from it might retain some of the curious arrangement and so have the special oxidative catalytic properties.

By careful processing Bryce-Smith and his co-workers managed to drive off the ketenide residues and to their delight they discovered that the layer formation was indeed present in the metal.

### Impressive Performance

The next step was to test its catalytic qualities and in industrial tests carried out so far it has notched up the impressive performance mentioned earlier.

It is possible the new metal will not stand up to the heavy handling inflicted on catalysts in industrial environments by Bryce-Smith is clearly hopeful. He has taken out an unprecedented "composition of matter patent" that covers all possible uses of the ketenides and their derivatives.

If all goes well this new catalyst could transform the industrial manufacture of ethylene oxide both in Britain and the rest of the world.

## Wirtschaft

### Das erste Halbjahr 1973 brachte Ungewißheit für die schweizerische chemische Industrie

Als Folge der internationalen Währungskrise ist in der schweizerischen chemischen Industrie nach Ablauf des ersten Semesters 1973 eine Ungewißheit festzustellen, die in einer merklichen Verlangsamung der Wachstumsrate zum Ausdruck kommt. So ist zum zweiten Mal im laufenden Jahr gegenüber 1972 ein Rückgang im Chemie-Export zu verzeichnen: Im Juni betrug die Ausfuhr im Sektor Chemie 514 Mio. Franken (– 2,3%), während die Einfuhr 318,5 Mio. Franken erreichte (+ 7,7%).

Dennoch haben die Exporte im ersten Semester 1973 mit total 3,185 Milliarden gegenüber 1972 leicht zugenommen (+ 7,8%, während die Zunahme im ersten Semester 1972 gegenüber 1971 + 14,1% betragen hatte); im gleichen Halbjahr (1973) bezifferte sich die Einfuhr auf total 1,868 Milliarden. Aus diesen Zahlen ergibt sich für die Handelsbilanz, Sektor Chemie, ein Aktivsaldo von 1,317 Milliarden zugunsten der Schweiz (1,238 Milliarden im Jahre 1972).

Wie aus nachstehender Zusammenfassung ersichtlich ist, blieb der Anteil der einzelnen Produkte relativ konstant: Organische und Zwischenprodukte 35,1%, Farbstoffe und Pigmente 22,8%, konditionierte pharmazeutische Produkte 17,6%, «diverse» Erzeugnisse inkl. agrochemische Produkte 7,8%, Kunststoffe 6,1%.

Allmählich beginnen sich die Folgen der Währungskrise auf die geographische Verteilung unseres Chemie-Exportes, namentlich nach Kontinenten, auszuwirken: Europa 64,7% (+ 0,3%), Amerika 15,5% (– 2,5%), Asien 13% (+ 2,1%), Afrika 5,2% (+ 0,2%), Australien und Ozeanien 1,6% (– 0,1%).

Im ersten Semester 1973 blieben die neun wichtigsten Abnehmerländer der schweizerischen chemischen Industrie die selben wie 1972; es ist lediglich eine Änderung im Anteil der einzelnen Länder zu verzeichnen: Bundesrepublik Deutschland 11% (– 0,4%), Frankreich 10,9% (– 0,3%), Italien 6,4% (+ 1,4%), Großbritannien 6,7% (– 0,6%), USA 5,7% (+ 0,1%), Japan 5,3% (+ 0,7%), Österreich 3,5% (unverändert), Spanien 3,4% (+ 0,3%), Schweden 2,1% (– 0,8%).

Diese Verschiebungen geben erste Hinweise auf die Folgen der Währungskrise, die bis Ende des Jahres noch deutlicher in Erscheinung treten werden. Diese Voraussage wird illustriert durch den Zwischenbericht der Sandoz AG, Basel, der für die Gesamtheit der schweizerischen chemischen Industrie – sowohl für die großen Gesellschaften wie auch für die kleineren und mittleren Unternehmen – Gültigkeit haben dürfte. (Die Sandoz AG ist übrigens das einzige Schweizer Unternehmen, welches einen Halbjahres-Lagebericht herausgibt). Wir zitieren daraus:

«Als Folge der Währungskrise hat der Konzernumsatz auf Schweizer Franken zurückgerechnet eine deutlich abgeschwächte Zuwachsrate aufzuweisen, von der sämtliche Sparten betroffen sind. Zur Information wurden die Verkäufe zu den im 1. Semester des Vorjahres geltenden Wechselkursen umgerechnet. Auf dieser Basis würde sich eine Zunahme von insgesamt rund 17% gegen 5% ergeben. In Franken ausgedrückt, beträgt der kursbedingte Umsatzausfall für den Konzern rund 200 Millionen Franken. Durch die Aufwertung des Schweizer Frankens und die Abwertung des Dollars wurden vor allem die Verkäufe der amerikanischen Tochtergesellschaften in Mitleidenschaft gezogen, obwohl in Landeswährung wiederum erfreuliche Fortschritte in den USA zu verzeichnen sind.»

«Auf unsere Ertragslage wird die Währungskrise einen fühlbaren Einfluß haben. Der Konzerngewinn dürfte gegenüber dem Vorjahr infolge geringerer Erlöse und einmaliger Bewertungsverluste zurückgehen. Im Stammhaus wird es, vorausgesetzt, daß ein weiterer Kurszerfall des Dollars aufgehalten werden kann, möglich sein, diese Verluste unter Berücksichtigung der hierfür geschaffenen Reserven zu decken.»

Infochemie

## Notizen

### Filme für Lehr- und Forschungszwecke

#### Wer ist die SGHF?

Die Schweizerische Gemeinschaft für den Hochschul- und Forschungsfilm.

Eine Institution, welche die Vermittlung von wissenschaftlichen Filmdokumentationen an alle interessierten Kreise aus Schule, Wissenschaft und Industrie bezweckt. Heute sind ihr 45 Mitglieder aus Universitäts- und Industriekreisen angeschlossen.

#### Was bietet die SGHF ihren Mitgliedern?

1. Kostenloser Verleih sämtlicher Filme aus dem eigenen Filmarchiv.
2. Haltung eines Filmarchivs mit z. Z. über 100 wissenschaftlichen 16-mm-Filmen aus den verschiedensten Fachgebieten wie Biologie, Botanik, Chemie, Ethnologie, Human- und Veterinärmedizin, Zoologie u. a., mit laufenden Bestandesergänzungen.  
Kostenlose Vorführung von Filmkopien im Atelier unseres Sekretariats.
3. Förderung wissenschaftlicher Filmproduktion für Forschung und Lehre in Instituten und Laboratorien mit Anpassung der Themen dieser Filme an sich stellende Forschungs- und Lehraufgaben.

In diesem Zusammenhang:

4. Filmtechnischer Beratungs- und Vermittlungsdienst.
5. Herstellung von Filmen in eigener Produktion nach sorgfältiger Budgetierung.

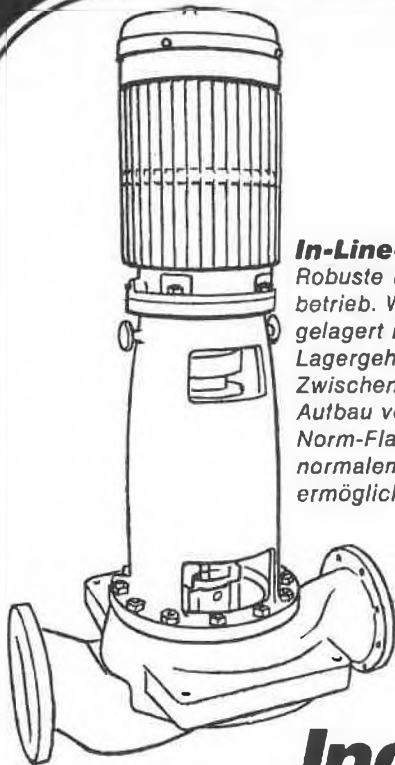
#### Wie wird man Mitglied?

Die Mitgliedschaft kann grundsätzlich von jedermann erworben werden. Der Jahresbeitrag ist Fr. 50.– für Einzelmitglieder und Fr. 500.– für Handels- und Industrieunternehmen.

#### Wo erhält man weitere Informationen?

Beim Sekretariat der SGHF, Filmatelier Fred Hufschmid, Kapellenstraße 33, 4052 Basel (Tel. 061 42 11 99), von dem Sie auf Wunsch hin gerne auch eine Liste über den derzeitigen Filmbestand und ein Anmeldeformular erhalten.

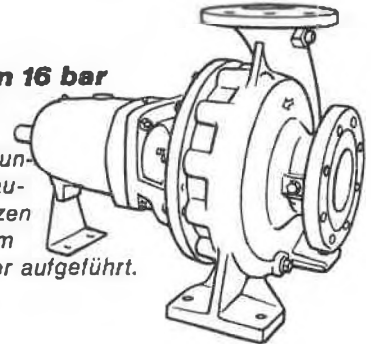
Prof. R. Geigy  
Präsident der SGHF



**In-Line-Pumpen**  
 Robuste Bauart für Dauerbetrieb. Welle zweifach gelagert in vertikalem Lagergehäuse, das über Zwischenflansche den Aufbau verschiedener Norm-Flanschmotoren mit normalem Wellenende ermöglicht.

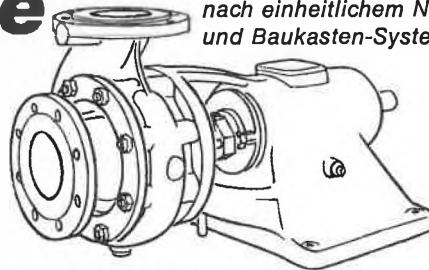
**Werkstoff-Ausführungen:** In Anpassung an das Fördermedium und die Betriebsbedingungen können die Pumpen in folgenden Werkstoff-Ausführungen geliefert werden:  
 Grauguss, Sphäroguss, Stahlguss, warmfester Stahlguss, nichtrostende Stähle verschiedener Legierung, Hastelloy, Monel, Titan und weitere Speziallegierungen.

**ISO-Norm-Pumpen 16 bar**  
 Zur Vermeidung hoher Reibungsverluste in Armaturen und Rohrleitungen sind bei einigen Baugrößen die Druckstutzen gegenüber der Norm um eine Nennweite grösser aufgeführt.

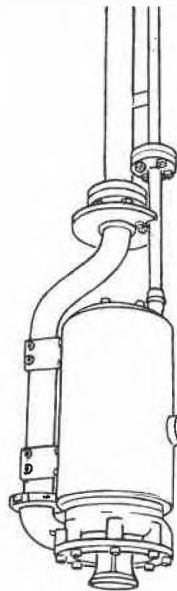
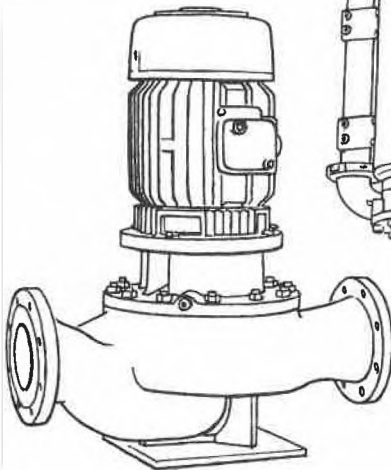


# Pumpen für die chemische Industrie

Aufbau der Pumpen-Programme nach einheitlichem Norm-Leistungsfeld und Baukasten-System.

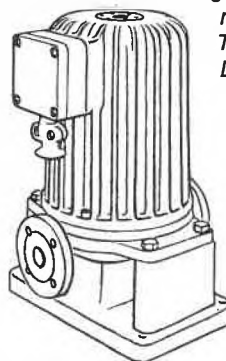


**In-Line-Pumpen**  
 Leichte Bauart. Motor mit verlängertem Wellenende und fliegend angeordnetem Laufrad.



**NCP-Chemie-Pumpen – Säurepumpen**  
 Besonders robuste Bauart mit Lagerbock für hohe Anforderungen und Dauerbetrieb. Das Spiralgehäuse kann in verschiedenen Druckstutzenstellungen montiert werden. Wellenabdichtung mit Packungs-Stopfbüchse oder Gleitringdichtung.

**Spaltrohrmotor-Pumpen – Chemie-Perfecta**  
 Keine Wellenabdichtung. Lagerschmierung durch das Fördermedium. Absolut wartungsfrei. Temperaturen von  $-200^{\circ}\text{C}$  bis  $+400^{\circ}\text{C}$ . Links: Bauart mit eingetauchtem Spaltrohrmotor



Hinter jeder Rüttschi-Pumpe steht ein einsatzbereiter Service

K. Rüttschi AG, Pumpenbau, 5200 Brugg  
 Telefon 056 410455

Vertretungen und Servicestellen in allen Ländern Westeuropas.

# RÜTSCHI PUMPEN



Soeben erscheint in 2., stark erweiterter und verbesserter Auflage

## **Grundlagen der chemischen Technik**

# **Wärmeaustausch und Wärmeaustauscher**

### **Berechnung - Optimierung - Konstruktion - Herstellung - Wirtschaftlicher Betrieb**

von Dr. sc. techn. ETH Romano Gregorig  
933 Seiten. Mit über 300 Abbildungen. Leinen Fr. 170.-/DM 155.-

Obwohl in der einschlägigen Literatur, sei es im deutschen wie in anderssprachigem Bereich, über die theoretischen Grundlagen der Wärmeübertragung sehr viele Bücher existieren, sind solche, die daneben auch noch die konstruktiven betrieblichen und wirtschaftlichen Belange behandeln, sehr selten.

Üblicherweise sieht man als Wärmeaustauscher nur solche Apparate an, bei welchen der Wärmeaustausch ohne Änderung des Aggregatzustandes erfolgt. Das Werk von Dr. Gregorig umfaßt jedoch alle Apparate, in denen auf irgendeine Art Wärme von einem Medium auf ein anderes übertragen wird. Darunter werden Kühler, Vorwärmer, Kondensatoren und Verdampfer verstanden. Nur die zur Erzeugung von Arbeits- oder Heißdampf betriebenen Kessel werden hier nicht besprochen.

Vor allem der erste Teil der neuen Auflage ist wesentlich erweitert worden. Beim Wärmeübergang wurden die Kapitel über Wärmeleitung, Wärmeübertragung durch Konvektion und Wärmestrahlung erheblich vervollständigt.

Die Berechnungsmethoden zur Dimensionierung der Kondensatoren oder der mit Kondensation betriebenen Vorwärmer konnten in verschiedener Hinsicht wesentlich verbessert werden. Die Theorie von NUSSELT über Filmkondensation ist auf variable Wandtemperatur erweitert worden. Das Gebiet muß durch dimensionslose Kenngröße abgegrenzt werden, da die Nusseltsche Annahme konstanter Kühlwandtemperatur nicht mehr anwendbar ist. Der Einfluß des Druckverlustes der Dampfströmung durch ein Rohrbündel wird berücksichtigt, und der Einfluß der Rauigkeit der Kühlwand wird unter vereinfachenden Annahmen rechnerisch erfaßt. Diese Erweiterung der Kenntnisse erlaubt es, die Oberfläche der durch Kondensation betriebenen Apparate erheblich genauer zu berechnen, Fehlrechnungen, in gewissen Fällen bis zu 40 %, lassen sich vermeiden.

Verkauf durch den Buchhandel

**VERLAG SAUERLÄNDER  
AARAU UND FRANKFURT AM MAIN**

**BÜCHI****NEU**

Rotavapor RE  
mit Wasserbad/Grundplatte  
und Schnellheber

Unsere  
Druckschriften  
informieren Sie  
über die grossen Vorteile des  
neuen BÜCHI-Rotationsverdampfers

## ROTAVAPOR-RE

Unerreicht für schnelle  
und schonende Destillation,  
Trocknung oder andere  
interessante Anwendungen

Verlangen Sie unverbindlich  
ausführliche Unterlagen RE

1731dA3

**BÜCHI LABORATORIUMS-TECHNIK AG, 9230 FLAWIL ☎ 071 8313 92**



Einige Gründe,  
im Bedarfsfall an uns zu denken:

## Die Zuverlässigkeit der SIHI-Pumpen.

Das breite SIHI-Pumpenprogramm mit 5000 Typen.  
Die kurzen Lieferfristen für SIHI-Pumpen.  
Die Wirtschaftlichkeit der SIHI-Pumpen.  
Die fachmännische SIHI-Beratung.  
Der schnelle und gründliche SIHI-Service.

SIHI-Pumpen sind immer richtig.

**Pumpenbau Schaffhausen AG**

**8200 Schaffhausen Goldsteinstrasse 2 Telefon 053 - 4 30 21**

285 PS

# Grundlagen der chemischen Technik

Lieferbar sind zur Zeit die folgenden Bände:

## **Physikalische Grundlagen der Verfahrenstechnik, von Dr. Peter Grassmann**

2. Auflage. 984 Seiten. Mit 406 Abbildungen. Leinen Fr. 128.--

Hier wird erstmals versucht, den Wissensstoff von den physikalischen Grundlagen her darzustellen, um so dem Ingenieur wie dem Physiker und Chemiker einen breiten Zugang zu diesem Gebiet zu eröffnen. Dieses Buch soll das gemeinsame Fundament für die verständnisvolle Zusammenarbeit dieser drei Gruppen bilden.

## **Physikalische Chemie als Einführung in die chemische Technik, von Dr.-Ing. Otto Fuchs**

496 Seiten. Mit 98 Abbildungen. Leinen Fr. 37.--

Ein Buch sowohl für Techniker und Wissenschaftler, die in chemischen und verwandten Industrien tätig sind, wie für fortgeschrittene Studierende; für Ingenieure des Apparatebaus und für Hersteller von Meß- und Regelgeräten für das Laboratorium und die chemische Industrie. Die Darstellung berücksichtigt, daß Ingenieure und Physiker mit den chemischen Erscheinungen in der Regel nicht in gleichem Maß vertraut sind wie Chemiker.

## **Das Trocknen, von Dr.-Ing. Friedrich Kneule**

2. Auflage. 358 Seiten. Mit 298 Abbildungen. Leinen Fr. 45.--

Chemikern, Ingenieuren und Physikern vermittelt dieses Werk in ausreichender Vollständigkeit die Grundlagen zur rechnerischen Erfassung der Trocknungsvorgänge. In erster Linie werden die für den Praktiker wesentlichen Begriffe und Gesetzmäßigkeiten besprochen, die zum Verständnis der Trocknungsvorgänge und der Trocknungsverfahren notwendig sind. Anschließend werden anhand eines reichen Abbildungsmaterials alle wichtigen Bauarten von Trocknern behandelt. Den Trocknern für Labor und Technikum ist ein besonderer Abschnitt gewidmet.

## **Stoffaustausch einschließlich chemischer Reaktionen, von Dr.-Ing. Heinz Brauer**

696 Seiten. Mit 306 Abbildungen. Leinen Fr. 110.--

Man war in der Vergangenheit vielfach der Meinung, daß man die für den Stoffaustausch maßgebenden Gesetzmäßigkeiten durch Anwendung einfacher Übertragungsregeln aus den Wärmeübergangsgesetzen erhalten könne. Der Stoffaustausch wurde damit als ein Anhängsel der Wärmeübertragung betrachtet. Diese Vorstellungen sind inzwischen überwunden. Der Stoffaustausch erfährt nach gründlicher wissenschaftlicher Vorbereitung eine eigenständige Behandlung.

## **Grundlagen der Einphasen- und Mehrphasenströmungen, von Dr.-Ing. Heinz Brauer**

956 Seiten. Mit 520 Abbildungen. Leinen Fr. 110.--

In diesem Band wird vor allem das Gebiet der mehrphasigen Strömungen erstmalig zusammenfassend bearbeitet. Die Behandlung der Bewegung von mehrphasigen Systemen unter Berücksichtigung ihrer Verteilungsform erfolgt in Zusammenhang mit der Erzeugung der Phasenverteilungen.

## **Planung und Errichtung chemischer Fabriken, von Dr.-Ing. Erich Mach**

624 Seiten. Mit 217 Abbildungen. Leinen Fr. 105.--

Der ständig wachsende Bedarf an chemischen Produkten aller Art zwingt die chemische Industrie, immer wieder neue Fabrikationsanlagen zu errichten bzw. vorhandene zu erweitern. Hier sind die bei der Planung anzustellenden Überlegungen und die erforderlichen Voraussetzungen zum erstenmal zusammenfassend dargestellt.

## **Die Grundlagen der Verfahrenstechnik in der Lebensmittelindustrie, von Dr. Dr.-Ing. Marcel Loncin**

976 Seiten. Mit über 400 Abbildungen. Leinen Fr. 120.--

Die Grundlagen der Verfahrenstechnik hat der Verfasser mit umfassenden Kenntnissen und Erfahrungen kritisch zusammengetragen und legt dem modernen Lebensmitteltechnologien und -chemiker ein gutes Werk vor zum Studium der bei der Vorbereitung, Aufarbeitung und Herstellung von Lebensmitteln sich abspielenden vielseitigen Reaktionsvorgänge.

# Verlag Sauerländer

# Aarau und Frankfurt am Main

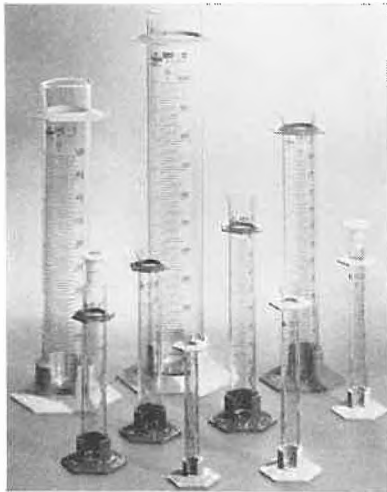
Marcel Loncin

## Die Grundlagen der Verfahrenstechnik in der Lebensmittelindustrie

976 Seiten mit über 400 Abbildungen. Leinen Fr. 120.–  
Im Buchhandel erhältlich

Dieses Werk aus der Reihe *Grundlagen der chemischen Technik* schildert die wichtigsten und praktisch bedeutungsvollen technologischen Verfahren nach dem heutigen Wissensstand und geht auf das Verhalten einzelner Lebensmittel bei den zahlreichen Arbeitsprozessen ein, wobei auch biochemische, mikrobiologische Gesichtspunkte mit einbezogen werden. Die Fortschritte der hier abgehandelten Technologie stützen sich auf die Grundlagen der Verfahrenstechnik in der Lebensmittelindustrie nach theoretischen und praktischen Gesichtspunkten.

Verlag Sauerländer Aarau und Frankfurt am Main



## Meßzylinder mit Plastikfuß

- preisgünstig
- bruchsicherer

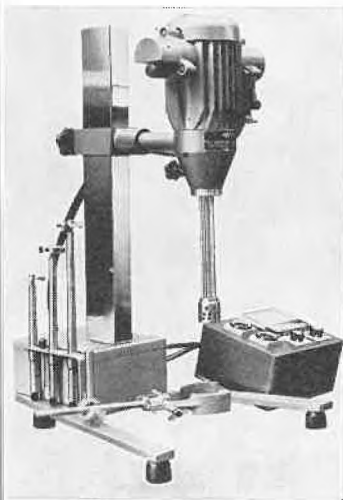
Größen: 5, 10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000 ml

Plastikschutzkragen als Zubehör lieferbar



## Auer & Co. AG Zürich

Sihlquai 131/133  
Postfach, 8031 Zürich  
Telephon 01 42 62 55



## 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.

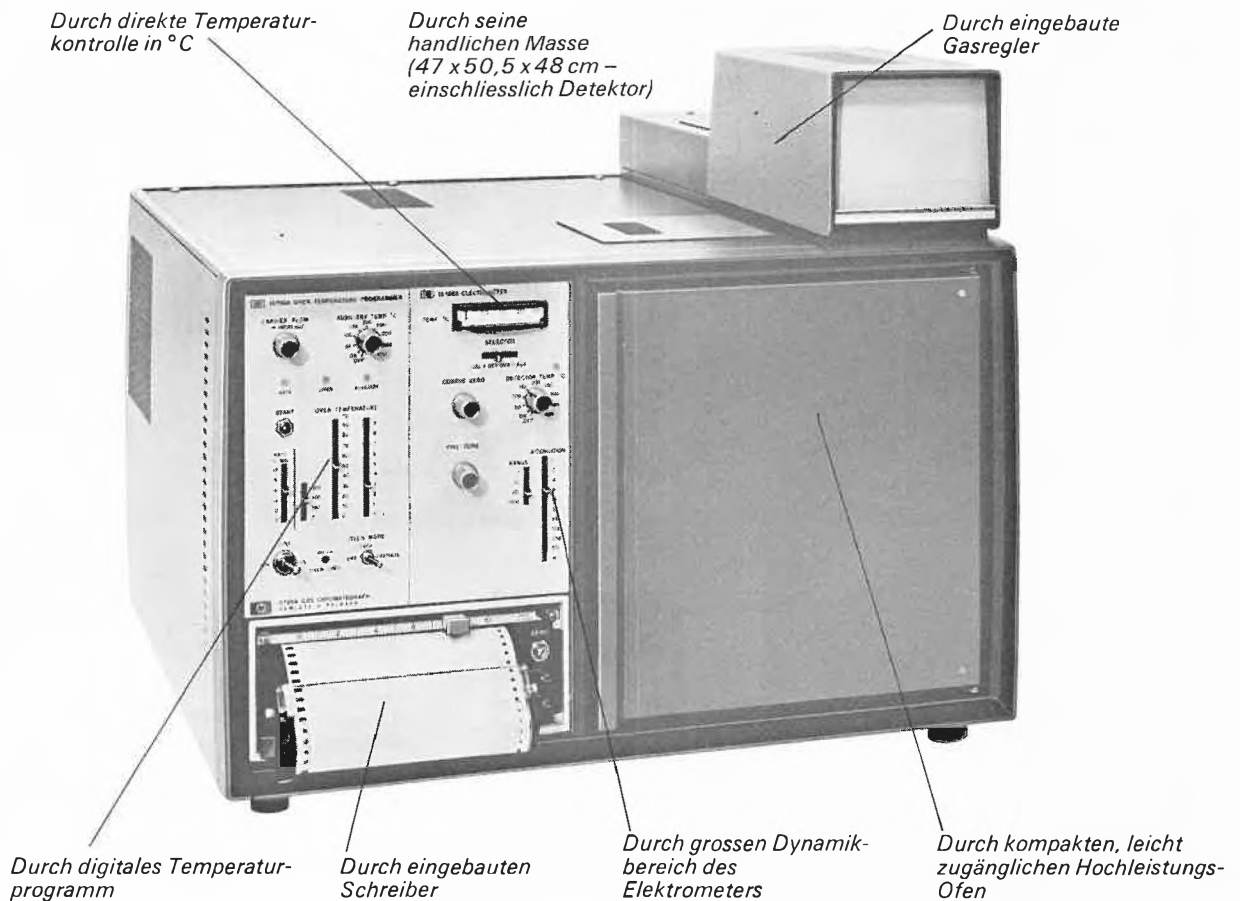
## ROTH P. F. Roth + Co. 8051 Zürich

Ingenieurbüro für Verfahrenstechnik

Winterthurerstraße 457

Telefon 01 40 01 01

# So leicht ist dieser Gas-Chromatograph zu bedienen.



## Komplett für Fr. 11'440.-

Auch erhältlich als isothermer GC ohne Schreiber für Fr. 8'025.-.  
Fordern Sie unser ausführliches Datenblatt über Modell 5721 an, wenn Sie genauer informiert werden möchten. Schreiben Sie oder rufen Sie uns an:  
Hewlett-Packard (Schweiz) AG, Zürcherstrasse 20, 8952 Schlieren, Tel. 01 98 18 21

HEWLETT  PACKARD

172 Verkaufs- und Service-Zentren in 65 Ländern

## Chronik Informationen Literatur

### Chronik



**Franz Leuthardt  
zum 70. Geburtstag**

*A wise man will make more  
opportunities than he finds  
(Francis Bacon)*

Prof. Dr. phil. und Dr. med. h.c. Franz Leuthardt, Direktor des Biochemischen Institutes der Universität Zürich, feierte am 13. September 1973 seinen 70. Geburtstag.

Geboren in Liestal, absolvierte der Jubilar sein Universitätsstudium in Basel und doktorierte im Jahre 1928 an der Philosophischen Fakultät II in Botanik. Anschließend wurde er Assistent am Biochemischen Institut der Universität Basel bei Professor K. Spiro, der den jungen Leuthardt als vielversprechenden Forscher zufällig während Bahnfahrten von Liestal nach Basel kennenlernte und für die Biochemie gewinnen konnte. Leuthardt blieb auch weiterhin am Biochemischen Institut, nachdem Professor S. Edlbacher die Nachfolge Spiros übernommen hatte. 1932 habilitierte er auf dem Gebiet der Physiologischen Chemie an der Philosophischen Fakultät II in Basel; vier Jahre später übernahm er die Leitung des Chemischen Laboratoriums der Medizinischen Klinik in Zürich auf Einladung von Professor Löffler. Gleichzeitig habilitierte er sich für Klinische Chemie an der Medizinischen Fakultät der Universität Zürich. Im Jahre 1942 erfolgte dann seine Berufung als Professor für Biochemie an der Universität Genf, fünf Jahre später übernahm Professor Leuthardt die Leitung des Instituts für Physiologische Chemie der Medizinischen Fakultät der Universität Zürich. 1958 bis 1960 wurde ihm, einem Naturwissenschaftler, das Amt als Dekan übertragen. 1962 war er während eines Monats Visiting Professor an der New York University.

Als Professor Leuthardt nach Zürich berufen wurde, bestand das Institut nur aus zwei Räumen im Dachgeschoß des Physiologischen Institutes, doch war eine Erweiterung geplant. Aber Anfang der fünfziger Jahre lehnte der Souverain die dazu notwendigen Kredite ab, so daß die Erweiterung nur langsam und notdürftig vorangetrieben werden konnte.

Erst 1964 wurde das Biochemische Institut im renovierten Gebäude an der Zürichbergstraße 4 vereinigt, nachdem es bis dahin an drei verschiedenen Orten untergebracht werden mußte.

Die rasche Entwicklung der Biochemie (man rechnet bekanntlich alle 5 Jahre mit einer Verdopplung ihres Wis-

sensgutes) sowie die ständig wachsende Zahl der Medizinstudenten brachten Professor Leuthardt neben der Raumnot und administrativen Arbeiten eine immer größere Lehrbelastung. Professor Leuthardt ist aber nicht nur ein begabter, sondern auch ein begeisterter und begeisternder Lehrer. Er versteht es, den Studenten auch die neuesten Erkenntnisse im Intermediärstoffwechsel und in anderen Gebieten der Biochemie in klarer Weise zu vermitteln und ihnen ihre Bedeutung in der modernen Medizin klarzumachen. Dabei kommen ihm seine früheren Erfahrungen als Leiter des Klinisch-Chemischen Laboratoriums sowie seine in dieser Eigenschaft erworbenen Kenntnisse der theoretischen Medizin sehr zugute. Grundlage und gleichzeitig Produkt seiner Hingabe und seines Einsatzes für die Lehre ist sein Lehrbuch der Physiologischen Chemie, das ständig überarbeitet und auf den neuesten Stand gebracht wird, und von welchem gegenwärtig die 16. Auflage in Vorbereitung steht. Übrigens waren ursprünglich die Autoren dieses Lehrbuches Edlbacher und Leuthardt, und es ist für ihn bezeichnend, daß der Name Edlbachers, seines Lehrers, lange Zeit als Mitverfasser figurierte, obschon durch die ständigen Überarbeitungen und Modernisierungen vom ursprünglichen Werk Edlbachers nichts mehr enthalten war. Dieses Lehrbuch dient für zahllose Generationen der Medizinstudenten als Standardwerk. Der «Leuthardt» ist auch in mehreren anderen Sprachen übersetzt worden.

Es ist verwunderlich, daß es Professor Leuthardt zeitlich neben einem so massiven Einsatz für die Lehre gelungen ist, wertvolle wissenschaftliche Arbeit zu leisten. Als er das Gebiet der Biochemie betrat, war dieser Forschungszweig noch in seinen Anfängen. Er hat, was einen heutigen jungen Forscher erstaunen mag, die Einführung von Pufferlösungen durch die Biochemiker miterlebt. Er gehört zu jener Generation von Biochemikern, die sich zwar einem zukunftsreichen, aber noch keineswegs zur Mode gewordenen Fach widmeten; die an den fast heroischen Anfängen der Abklärung des Intermediärstoffwechsels teilnahmen. Ihm verdanken wir zahlreiche wichtige Arbeiten auf verschiedenen Gebieten des Intermediärstoffwechsels; u. a. die Abklärung (zusammen mit einer belgischen Gruppe) des Intermediärstoffwechsels der Fructose sowie zahlreiche Beiträge über die Harnstoffsynthese. In letzter Zeit galt sein Interesse vor allem dem Biotin und einiger Aspekte der Pteridinbiosynthese.

Zahlreiche Mediziner, aber auch Naturwissenschaftler, haben in seinem Institut gearbeitet und verdanken ihm weitgehend ihre wissenschaftliche Ausbildung. Unter seinen früheren Mitarbeitern finden wir nicht nur einige Lehrstuhlinhaber für Biochemie, sondern auch Lehrstuhlinhaber pharmakologischer Biochemie, innere Medizin oder pädiatrischer Forschung sowie einen Regierungsrat und zahlreiche Forschungsleiter in der Industrie.

Neben seiner Tätigkeit als Forscher und Lehrer muß auch die Tätigkeit Professor Leuthardts als Mitglied des Forschungsrates des Nationalfonds erwähnt werden. Auch in dieser Eigenschaft konnte er durch seine verantwortungsbewußte Hingabe die Entwicklung der Biochemie in der Schweiz wesentlich beeinflussen und fördern.



6. Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie  
4. Treffen für Chemie (Vortragsreihen)  
10. bis 14. September 1974 in Basel

Dieser voll aufopfernde Einsatz für Lehre und Forschung in seinem Institut sowie für die Biochemie im allgemeinen hat ihm neben der Dankbarkeit und Verehrung seiner Studenten und Mitarbeiter auch zahlreiche Ehrungen gebracht: 1960 erhielt er als erster den Otto-Nägeli-Preis und 1961 den Titel Dr. med. h.c. der Universität Bern. Professor Leuthardt ist außerdem Ehrenmitglied der Schweizerischen Gesellschaft für Biochemie und der Schweizerischen Gesellschaft für klinische Chemie.

Wer Professor Leuthardt kennt, kann sich ihn kaum untätig vorstellen. Für ihn sind Lehre und Forschung nicht nur ein Beruf oder gar eine Berufung, sie sind vielmehr sein Leben schlechthin. Das Erreichen der Altersgrenze kann für ihn nur eines bedeuten, daß er, endlich von administrativer Belastung und von übermäßigen didaktischen Lasten befreit wird und vermehrt ins Labor zurückkommen kann (ein Privileg, um das ihn der Schreibende dieser Zeilen herzlich beneidet).

Es wird ihm auch möglich sein, vermehrt etwas Zeit seiner Familie zu widmen, die ihm immer volles Verständnis für seinen Einsatz in seinem beruflichen Leben entgegenbrachte: ein harmonisches Familienleben ist ja die Voraussetzung zu einem aufopfernden Einsatz im Beruf.

Dem Jubilar, seiner Gemahlin und der ganzen Familie wünschen die zahlreichen Schüler noch viele Jahre fruchtbarer Tätigkeit.

G. Semenza



**Théodore Posternak –  
Soixante-dixième anniversaire**

Le Professeur Théodore Posternak est né le 28 septembre 1903. Docteur ès Sciences physiques (Genève 1928), il commence sa brillante carrière universitaire à l'Université de Lausanne où il est successivement nommé suppléant du professeur de Chimie organique (1941), privat-docent (1943) puis chargé de cours (1947). Après un séjour de deux ans à la Washington University, Saint-Louis (Missouri, E.-U.), il est nommé en 1950, professeur ordinaire de Chimie pharmaceutique à l'Université de Bâle et directeur de l'Institut de Pharmacie balois. C'est en 1950 que le Professeur Posternak retrouve Genève où il est nommé professeur ordinaire de chimie biologique et organique spéciale, poste qu'il occupe jusqu'à sa retraite (1973), si l'on excepte un séjour (1961–62) comme professeur invité à la Western Reserve University, Cleveland (Ohio, E.-U.) où il est appelé par le Professeur E. W. Sutherland, Prix Nobel 1971.

La carrière de chercheur du Professeur Posternak a été particulièrement fructueuse. Initié à la recherche par son père, le Docteur Swigel Posternak, il se consacre d'abord à l'étude de phosphoprotéides (caséine, vitellines) et démontre que dans ces composés l'acide phosphorique estérifie le groupement hydroxyle de la sérine. D'autres esters phosphoriques d'intérêt biologique, ceux de l'inositol, retiennent également son attention, ce qui l'amène à synthétiser un nombre important de cyclitols et à devenir

un des spécialistes mondiaux incontestés de la chimie de ces composés. Le Professeur Posternak a également étudié de nombreuses autres substances naturelles parmi lesquelles des anthocyanes, des pigments de champignons inférieurs et un nouveau type d'enzyme, une lactono-épi-mérase. Ainsi, les recherches du Professeur Posternak ont été principalement, mais non exclusivement, centrées sur la chimie, la biochimie et la chimie pharmaceutique des hydrates de carbone et de composés voisins. Un développement tout à fait remarquable de ses recherches dans cette direction a été la synthèse d'analogues de l'AMP cyclique, souvent plus actifs et plus spécifiques dans leur action pharmacodynamique que le composé modèle auquel sa nature de «deuxième messager hormonal» confère un intérêt théorique et pratique considérable. Tous ces travaux ont donné lieu à de nombreuses publications (plus de 170 dont un ouvrage de référence sur la chimie des cyclitols).

Au cours de sa longue carrière, le Professeur Posternak a été l'objet de bon nombre de distinctions comme le prix Werner de la Société Suisse de Chimie (1958–1960) et ses nominations comme membre honoraire de l'American Society of Biological Chemists (1964) et membre des comités de rédaction de «Carbohydrate Research» et d'«Advances in cyclic nucleotide Research».

Excellent pédagogue, le Professeur Posternak a donné un enseignement très apprécié de ses étudiants et son caractère entier lui a valu de solides amitiés parmi ses collègues. Nous lui souhaitons une retraite heureuse et fructueuse.

J. M. J. Tronchet

#### Ehrungen

Die Robert-Haller-Medaille wurde vom Schweizerischen Verein der Chemiker-Coloristen (SVCC) Dr. Ernst Merian, Dipl. Ing.-Chem. ETH, Therwil (BL), verliehen für seine bei der Firma Sandoz AG in Basel durchgeführten Forschungs- und Entwicklungsarbeiten über die Chemie und Applikation neuartiger Dispersionsfarbstoffe. Daneben hat Dr. Merian sich auch aktiv für Stellung und Ansehen der Chemiker-Coloristen eingesetzt.

Mit dem Conrad-Preis des Schweizerischen Vereins der Chemiker-Coloristen (SVCC) wurde Dr. Alfred Lauchenaer, Dipl. Nat. ETH, Direktor der Firma Raduner & Co. AG in Horn (TG), in Würdigung seiner grundlegenden Arbeiten auf dem Gebiet der Baumwollveredelung ausgezeichnet. Er hat, ausgehend von der Fasermorphologie, Verfahren entwickelt, die zu verbesserten Eigenschaften hochveredelter Textilien führen. Seine zahlreichen Publikationen haben internationale Anerkennung gefunden.

#### Ernennungen

Universität Basel. PD Dr. Edwin Haselbach hat einen Lehrauftrag für Allgemeine und Theoretische Chemie erhalten.

Universität Bern. An der Medizinischen Fakultät wurden als Gastprofessoren eingeladen: Professor Richard Deitrich, Associate Professor an der University of Colorado, für Biochemie, und Dr. Pierson J. Van Alten, Associate Professor an der University of Illinois, für Immunologie.

Universität Genf. Als neuer Rektor ist vom Genfer Staatsrat der 45jährige Kernphysiker Professor Ernst Heer gewählt worden. Er tritt die Nachfolge des unerwartet verstorbenen Charles Rouiller an und wird sein Amt bis Juli 1975 ausüben. Professor Heer studierte an der ETH in Zürich, bevor er sich an der amerikanischen Universität Rochester und am CERN der Forschung widmete. Er ist Mitglied des Nationalfonds-Forschungsrates und Präsident der Schweizerischen Physikalischen Gesellschaft. – Zu ordentlichen Professoren wurden befördert die Extraordi-

narien *Armand Buchs* für Physikalische Chemie, *Jérôme Siéro* für Physik, *Roger Weil* für Virologie und *Simone Rous* für medizinische Biochemie. – Mit einem Lehrauftrag betraut wurden *Eric Walker* am département de physique de la matière condensée und *Gilbert Benzonana* am département de biochimie de la Faculté des sciences.

*Universität Lausanne.* Dr. *Curt Wenstrup* hat sich für das Gebiet der organischen Chemie habilitiert. – Dr. *Friedrich Lohse* erhielt einen Lehrauftrag für Farbstoffe und Plastikstoffe.

*Universität Neuenburg.* Dr. *Erhard Stutz* wurde zum Ordinarius für Biochemie ernannt und Dr. *Ulrich Suter* zum Ordinarius für Mathematik. Dr. *Dietrich Vonderschmitt* wurde als Gastprofessor für anorganische Chemie eingeladen. Dr. *François Bonsack* hat sich für das Gebiet Philosophie der Wissenschaften habilitiert.

*Universität Zürich.* Dr. *Manfred Hesse*, Assistenzprofessor für organische Chemie, wurde auf den 16. Oktober 1973 zum Extraordinarius befördert und Dr. *Walter Kündig* zum Extraordinarius für Experimentalphysik.

*EPF – Lausanne.* Dr. sc. techn. *Jean-Daniel Nicoud* wurde als außerordentlicher Professor für Digitalrechner gewählt.

*ETH – Zürich.* Dr. *Hans Böhni* wurde als Assistenzprofessor für Ingenieur-Chemie gewählt. – Dr. sc. nat. *R. H. Steiger*, Assistenzprofessor für Petrographie, wurde zum Extraordinarius für Isotopengeologie befördert. – Dr. *Peter Signer* wurde zum Ordinarius für Geo- und Kosmochronologie befördert und Dr. *Peter Wachter* zum Ordinarius für Experimentalphysik.

*Hochschule St. Gallen.* Professor Dr. sc. nat. *Werner Weber* wurde auf den 1. Oktober 1973 zum Vorstand der Technologisch-naturwissenschaftlichen Abteilung gewählt.

*Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung.* Der Bundesrat hat dipl. Ing. *Charles Grossenbacher*, Rüstungschef, als Vertreter des Eidgenössischen Militärdepartementes in den Stiftungsrat des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gewählt.

#### Rücktritt

*Universität Genf.* *Dudley Williams*, der auf den 1. Oktober 1973 als ordentlicher Professor am Institut für organische Chemie gewählt worden ist (*Chimia* 27, 197), hat auf die Annahme der Wahl verzichtet.

#### Gestorben

† *Professor Karl Ziegler.* Im Alter von 74 Jahren ist der bekannte westdeutsche Chemiker und Nobelpreisträger Professor Karl Ziegler gestorben. Ziegler hatte den Nobelpreis für Chemie 1963 zu gleichen Teilen mit dem Italiener Professor Natta für die Entdeckung neuartiger Katalysatoren erhalten, die vor allem in der Polymerisationstechnik große Bedeutung erlangt haben.

---

## Berichte Informationen

### Recherches et applications en génie chimique à l'école polytechnique fédérale de Lausanne

L'Institut de génie chimique date de 1969. Sa structure n'est pas complètement définie. La chaire occupée par M. le professeur Plattner a été suivie de la création d'une nouvelle chaire, occupée dernièrement par M. le professeur Ponter. A sa suite un autre professeur devrait arriver en

1974 et l'Institut sera dès lors dirigé par un collège de direction.

La recherche évolue parallèlement à l'enseignement. M. Plattner s'est préoccupé, à l'aide de ses collaborateurs, des possibilités de découvrir de nouveaux procédés pour diminuer la charge polluante.

Dans cette optique, un intérêt particulier a été porté à l'étude des réactions particulièrement sélectives, qui, en conduisant à un produit unique, diminuent les charges imposées à l'environnement. Parmi celles-ci, les possibilités qu'ouvre l'électrochimie pour la synthèse organique industrielle semblent particulièrement intéressantes et font l'objet à l'Institut d'études avancées. Les résultats de ces recherches, et les développements techniques qui en découleront, devraient permettre d'ouvrir à la synthèse chimique de nouvelles voies particulièrement intéressantes.

D'autre part, le groupe de M. Plattner s'est attaché à améliorer la destruction de certains déchets industriels. Il est en effet évident que certains déchets, provenant des industries, détruisent les substances purifiantes des usines d'épuration ou encore ne sont pas détruits par leur passage et deviennent ces fameuses substances non biodégradables.

Cet axe de recherches ouvre des possibilités dans le domaine du lavage de gaz et du traitement des eaux résiduaires. Par le procédé de l'oxydation au moyen de l'air, et à très haute température (100 atmosphères, 250 °), il paraît possible de résoudre ce problème. Cependant, le coût de l'opération est très élevé. Une meilleure solution est apparue dans la possibilité de chauffer l'eau dans un autoclave jusqu'à 300 à 400 °: cette solution soulève toutefois de nombreux problèmes comme la pression ou la corrosion du matériel.

Quant à M. Ponter, il étudie les processus de distillation, de transfert de chaleur et l'influence des propriétés de surface dans les transferts de matière. Le professeur Ponter se spécialise aussi dans l'usage du plastic et dirige des recherches dans le domaine de la chimie médicale.

polyrama, avril 1973

#### Wie entstand das Leben?

«Wenn Sie mir sagen, was Leben ist, kann ich versuchen zu erforschen, wie es entstand», antwortete kürzlich ein Wissenschaftler auf die Frage nach dem Ursprung des Lebens. Eine der bemerkenswertesten Eigenschaften lebender Organismen ist zweifellos ihre Fähigkeit, sich selbst zu reproduzieren. Nirgendwo sonst in der uns bekannten Natur trifft man diese Erscheinung an. Ein Felsbrocken bleibt immer er selbst. Er vermehrt sich nicht und bringt keine Jungen hervor. Das klingt nach Binsenweisheit. Gewiß – aber die Vorfahren aller heute lebenden Organismen sind vor vielen Millionen Jahren aus unbelebter Materie entstanden. Irgendwann, irgendwo und irgendwie muß also das Tote eben doch «gelernt» haben, sich zu vermehren. Wie war das möglich?

Professor Hans Kuhn vom Göttinger Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie ist dieser Frage nachgegangen, durch «spielerisches Probieren», wie er selbst sagt, und er berichtete jetzt auf einer Festsitzung der Gesellschaft Deutscher Chemiker anlässlich der Achema 1973 über die Ergebnisse seines Gedankenexperimentes.

Ausgangspunkt seiner Überlegungen war die Hypothese, daß die Entstehung des Lebens ein Prozeß ist, der sich mit den heute bekannten Gesetzen der Physik und Chemie erklären läßt und der unter bestimmten Bedingungen mit Notwendigkeit eintritt. Gegeben also ein Planet, auf dem es eine Handvoll Molekülarten, genügend Lehm, Vulkane und Gewitter gibt, so müßten sich auch dort wieder die Bausteine lebender Materie bilden. Das heißt nicht, daß

man dort auch Ameisen, Rosen, Vögel und Menschen fände, aber doch jedenfalls Systeme, die sich selbst zu reproduzieren vermögen, wie immer sie im einzelnen aussehen mögen.

Erster Schritt auf dem Wege zum Leben dürfte die Bildung großer Moleküle aus kleinen gewesen sein, etwa so wie man eine Perlenkette aus einzelnen Perlen zusammensetzt. Das erfordert bestimmte Bedingungen. Angenommen, diese Bedingungen wären infolge periodischer Veränderungen (Ebbe/Flut, Sommer/Winter, Tag/Nacht) immer nur zeitweilig gegeben, so würden die großen Moleküle in den Zwischenzeiten wieder zerfallen, wie würden wieder «sterben», und nichts wäre gewonnen. Man kann sich nun aber vorstellen, daß irgendwann einmal ein großes Molekül mit so außerordentlich regelmäßigem Bau entsteht, daß es als Vorlage, als Matrize für die Bildung eines zweiten, gleichermaßen regelmäßigen Moleküls zu dienen vermag, und daß sich diese beiden Moleküle der Länge nach aneinanderlagern. Sie umschlingen sich sozusagen gegenseitig, gewinnen dadurch größere Beständigkeit als ihre weniger regelmäßigen und infolgedessen «alleinstehenden» Artgenossen und vermögen so die Absterbephase zu überleben. In der nächsten Bildungsphase wickeln sich die beiden gleichmäßigen Molekülstränge auseinander, jeder dient als Matrize für die Bildung gleichartiger neuer Molekülstränge, und es ist deutlich, daß nach einigen weiteren Absterbe- und Bildungsphasen die gesamte Molekül-Bevölkerung aus regelmäßig gestalteten Individuen besteht, die immer wieder ihresgleichen erzeugen. Damit hat man auf molekularer Ebene ein sich selbst reproduzierendes System, und tatsächlich liegt genau dieser Vorgang der Fortpflanzung aller uns bekannten Lebewesen (auch des Menschen) zugrunde.

Um nun aber von einem simplen, sich selbst vermehrenden molekularen System zu den komplizierten Lebewesen zu kommen, die heute die Erde bevölkern, ist ein weiterer Prozeß erforderlich, den man als Selektion bezeichnet: Eine neu entstehende Art, die den bisher existierenden Arten irgendeine Fähigkeit zur besseren Ausnutzung der Umweltbedingungen voraus hat, wird sich schneller vermehren und die alten Arten allmählich verdrängen. Professor Kuhn hat versucht, diesen langwierigen Prozeß Stufe für Stufe nachzuzeichnen. Für ihn vollzieht er sich in einem ständigen Wechsel zwischen divergenten und konvergenten Phasen. In den divergenten Phasen haben viele Formen ähnliche Überlebenswahrscheinlichkeiten, und es bildet sich eine große Vielfalt verwandter Arten. Dann aber entsteht durch Fehler, die bei der Reproduktion passieren, plötzlich eine Art, die eine neue Fähigkeit besitzt und damit eine konvergente Phase einleitet, in der die neue, höher entwickelte und besser angepaßte Art die alten Arten verdrängt. Professor Kuhns Modell enthält für die entscheidenden Übergänge von den divergenten zu den konvergenten Phasen sehr konkrete Vorstellungen, so daß man sie experimentell prüfen und damit hoffen kann, der Entwicklung, wie sie sich im Lauf der Erdgeschichte tatsächlich abgespielt hat, auf die Spur zu kommen.

Information der  
Gesellschaft Deutscher Chemiker  
Frankfurt am Main

### **Marihuana genüß kann durch Blutuntersuchung nachgewiesen werden**

Eine schwedische Forschungsgruppe hat eine zuverlässige und genaue Methode zum Nachweis von Marihuana im Blut entwickelt. Diese Methode gewährt einen besseren Einblick in die physiologischen Eigenschaften dieser Droge und gibt außerdem Aufschluß darüber, wie lange sie im Blutstrom verbleibt und wie verschiedene Konzentrations-

grade den einzelnen Menschen beeinflussen. Das Verfahren besteht im wesentlichen in der Ermittlung und Messung des Blutgehaltes an THC oder Tetrahydrocannabinol, der Aktivsubstanz in Marihuana. Bisher hat man damit nur wenig Erfolg gehabt, da THC wegen seiner Ähnlichkeit mit anderen im normalen Blut vorhandenen Substanzen schwer zu isolieren war. Weiterhin ist die Konzentration von THC im Blut der Marihuana-Raucher so niedrig, daß es noch keine zuverlässige Methode zur Messung des Spiegels gab.

Diese Schwierigkeiten sollen nun durch die Anwendung eines kombinierten Gaschromatographen/Massenspektrometers (GCMS) zusammen mit einem Mehrfachionendetektor/Spitzenvergleichler (MID/PM) überwunden worden sein. Beide Instrumente werden von der schwedischen Firma LKB-Produkte hergestellt. Nach vorhergehender Trennung in einer Sephadex LH-20 Säule läßt sich der THC-Spiegel einer Blutprobe genau ermitteln und bestimmen, selbst wenn es sich um äußerst geringe Mengen, wie 0,5 Nanogramm pro Milliliter, handelt.

#### *Die Hauptmerkmale des Apparates*

LKB 2091 (siehe Abb.) ist die Bezeichnung für das neueste Gaschromatograph/Massenspektrometer, das von LKB-Produkte entwickelt wurde und eigens für Verwendung bei Kapillarsäulen mit hohem Auflösungsvermögen konstruiert ist. Das kompakte Instrument enthält einen verbesserten Becker-Ryhage-Düsenseparator mit Schieberventil. Es wird behauptet, daß dieser Ventiltyp das Totvolumen beträchtlich vermindert und einen geradlinigen Strom unbehindert von der Säule zur Ionenquelle fließen läßt. Die Einheit LKB-2091 wird zur Zeit weltweit eingeführt.

Mit dem Mehrfachionendetektor/Spitzenvergleichler als Zusatzgerät kann man das GCMS-Grundinstrument zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung vieler Produkte benutzen, die sich früher nicht genau analysieren ließen. Bis zu vier Komponenten einer Probe ergeben mit Hilfe des Mehrfachionendetektors kontinuierliche Konzentrationsspurten. Es kann sich dabei um vier unterschiedliche oder ähnliche Verbindungen handeln, die auf gaschromatographischem Wege nicht getrennt werden, oder auch um vier Fragmente, die im Massenspektrometer bei der Ionisierung eines einzelnen komplexen Moleküls in charakteristischen Proportionen entstehen. Folglich erübrigt sich



bei vielen Proben die vorherige hochgradige Reinigung, während in anderen Fällen eine relativ grobe chromatographische Scheidung vollkommen ausreichen dürfte.

Der Spitzenvergleich erfolgt mittels Varrierung der Beschleunigungsspannung mit kleinen Inkrementen. Variationsbereich und Dauer des Gesamtzyklus sind auswählbar. Eine Stufenschaltung wählt der Reihe nach vier verschiedene Beschleunigungsspannungen. Hierdurch gleitet der Ionenstrahl so über den Kollektorspalt, daß bis zu vier Ionengruppen, deren Massen gerade dieser Spannung und Magnetfeldkraft entsprechen, der Reihe nach auf den Kollektorspalt eingestellt werden. Das Resultat wird in Form einer Gaußschen Kurve in einem Diagramm auf UV-Papier aufgezeichnet, wobei die Beschleunigungsspannung jedes einzelnen auf der Kurve befindlichen Punktes bekannt ist. Um die Spitzen zu vergleichen, mißt man dann die Entfernungen zwischen den Spitzenscheitelpunkten der bekannten und unbekanntenen Proben. Da die Spannungsskala der Kurve proportional zur Masse ist, läßt sich die exakte Masse mit großer Genauigkeit berechnen – nämlich auf eine dynamische Auflösung von 70 000. In diesem Zusammenhang definiert man eine dynamische Auflösung als das Verhältnis zwischen der Beschleunigungsspannung und der Genauigkeit, mit der sich die Spannungen an den gewählten Vergleichspositionen bestimmen lassen.

LKB Produkter AB  
S-161 25 Bromma 1/Schweden

### Bio-Waschmittel

Enzymhaltige Waschmittel – die sogenannten Bio-Waschmittel – gefährden die Gesundheit der Verbraucher nicht. Das stellt der wissenschaftliche Direktor des westdeutschen Bundesgesundheitsamtes, Dr. Fritz Griepentrog, in einer Veröffentlichung im *Bundesgesundheitsblatt* über «Enzyme in Waschmitteln» fest. Eigene Versuche, Versuchsergebnisse anderer deutscher, englischer und amerikanischer Wissenschaftler sowie klinische Beobachtungen und Rundfragen lassen keine Unterschiede in der gesundheitlichen Verträglichkeit enzymfreier und enzymhaltiger Waschmittel erkennen.

Über Monate hinweg waren die Enzyme in Waschmitteln Gegenstand öffentlicher Kritik. Sie begann mit Veröffentlichung in englischen und amerikanischen Blättern über gesundheitliche Schwierigkeiten, denen Arbeiter in den Enzyme herstellenden Betrieben zeitweise ausgesetzt waren. Solche Beobachtungen wurden verallgemeinert, und weltweit sprach man davon, daß Enzyme in Waschmitteln eine gesundheitliche Gefährdung für den Verbraucher bedeuten könnten. Die Hersteller enzymatischer Waschmittel – sowohl in der Bundesrepublik wie in andern Ländern – konnten zwar auf umfangreiche Untersuchungen und Prüfungen verweisen, die die gesundheitliche Unbedenklichkeit der enzymhaltigen Waschmittel ergeben hatten. Aber die Kritiker glaubten ihnen nicht. Inzwischen haben nun von den verschiedensten amtlichen und neutralen Institutionen der Welt durchgeführte Untersuchungen eindeutig ergeben, daß die Verbraucher enzymhaltiger Waschmittel keinem gesundheitlichen Risiko ausgesetzt sind.

Enzyme in Waschmitteln haben die besondere Fähigkeit, Eiweißverfleckungen zu entfernen. Sie spalten die Eiweißstoffe in der Schmutzwäsche, bauen sie ab und unterstützen damit den Waschprozeß, tragen also zu einem verbesserten Waschergebnis bei. Die in Waschmitteln verwendeten Enzympräparate werden aus *Bazillus subtilis* hergestellt. Das ist ein Keim, der auch in der Mundhöhle und im Magen-Darm-Kanal des Menschen vorkommt.

Bei ihrer Herstellung fallen die Enzyme als sehr feines Pulver an. Das führte in der Anfangsphase bei Arbeitern der Herstellungsbetriebe zu Erkrankungen der Atemorgane und zu allergischen Reaktionen der Haut. Durch Installation

staubdichter Anlagen, vollautomatische Steuerung der Produktion und die Verwendung von Schutzkleidung konnten diese anfänglichen Schwierigkeiten sehr schnell beseitigt werden, was die Gewerbeaufsichtsamter bestätigen können.

Die Bedingungen bei der Herstellung der Enzyme lassen sich in keiner Weise mit denen der Verwendung enzymhaltiger Waschmittel beim Verbraucher vergleichen. Der Enzymanteil eines Bio-Waschmittels liegt unter 1% und wird in der Waschlauge nochmals beträchtlich verringert. Zudem ist das Enzym in andere Waschmittelbestandteile eingebettet und nur gebunden vorhanden.

Bei Großversuchen, die englische Wissenschaftler unter verschärften Praxisbedingungen durchführten – es durften keine Handpflegemittel und keine Schutzhandschuhe verwendet werden – wurden an mehr als 4000 Hausfrauen enzymhaltige Waschmittel verteilt, die für alle im Haushalt anfallenden Reinigungsarbeiten verwendet werden sollten. Als Kontrollsubstanz diente ein enzymfreies Waschmittel. Beide Produkte wurden in neutraler Aufmachung ausgegeben. Bei der dermatologischen Untersuchung konnten keine unterschiedlichen Wirkungen der beiden Produkttypen auf die Haut festgestellt werden. Es wurden keine nachteiligen Reaktionen beobachtet. Auch Hautausschläge durch Kontakt mit Wäsche, die mit enzymhaltigen Waschmitteln gewaschen war, traten nicht auf.

Die amerikanische Gesundheitsbehörde Food and Drug Administration (FDA) konnte bei Untersuchungen an über 11 000 Hausfrauen über einen Zeitraum von zwei bis vier Wochen keine schädlichen Auswirkungen der Waschmittel-Enzyme auf die Haut beobachten. Zum gleichen Ergebnis kamen Untersuchungen an 3000 Hausfrauen über acht Wochen und bei mehreren hundert Kleinkindern, deren Windeln mit enzymhaltigen Waschmitteln gewaschen worden waren.

Diese und eine ganze Reihe weiterer Untersuchungen ergeben eindeutig: Besorgnisse bei der Verwendung enzymhaltiger Waschmittel sind unbegründet. Sie stellen keine gesundheitliche Gefahr für den Verbraucher dar. Leider wurden diese Erkenntnisse bisher auch nicht annähernd mit der gleichen Intensität in der Öffentlichkeit verbreitet wie seinerzeit die kritischen Angriffe gegen Bio-Waschmittel.

*Chemie-Nachrichten*  
Verband der chemischen Industrie  
Frankfurt am Main

### Intensives Studium der Erwärmung unserer Flüsse

#### *Die Kühlwasser der Atomkraftwerke*

In den Diskussionen um die Erstellung von Kernkraftwerken steht häufig nicht so sehr die Frage im Vordergrund, ob solche Anlagen notwendig sind, sondern die Frage des Gewässerschutzes.

Bis zum Jahr 2000 werden die Wasserkraftwerke nur noch rund einen Drittel der benötigten Elektrizität liefern können. Der Rest muß auf anderem Wege beschafft werden. Bestrebungen, nach welchen anfangs der sechziger Jahre als Übergangslösung einige ölthermische Kraftwerke hätten gebaut werden sollen, scheiterten am Widerstand der Bevölkerung. Damit läßt sich die Entwicklung schon heute klar beurteilen: der Zuwachs an elektrischer Energie wird in Zukunft praktisch nur noch durch nuklearthermische Werke gedeckt werden können. Doch bekanntlich (und das zeigen auch die Diskussionen) haben nuklearthermische Kraftwerke einen Nachteil. Die Dampfturbinen, welche zum Antrieb der Generatoren dienen, setzen nur etwa einen Drittel der ihnen zugeführten Wärme in mechanische Energie um. Der heiße Dampf muß also in einem Kondensator abgekühlt werden, wobei als Kühlmittel praktisch nur Wasser und Luft in Frage kommen. Von den verschiedenen Verfahren – Frischwasserkühlung, Kühlturm-

betrieb, direkte und indirekte Luftkühlung – ist die Frischwasserkühlung am wirksamsten und am billigsten.

Die Kernkraftwerke Beznau und Mühleberg arbeiten mit Frischwasserkühlung und wärmen daher ihre Vorfluter – die Aare – auf. Diese Erwärmung beträgt für Beznau I und Beznau II mit einer totalen Leistung von 700 MW bei niedrigster Wasserführung der Aare im Winter maximal rund 2,1 °C, im Sommer rund 0,9 °C. Dabei muß von der Tatsache ausgegangen werden, daß sich der Fluß nicht – wie früher angenommen wurde – schon nach kurzer Fließzeit wieder abkühlt. Alle Untersuchungen und Empfehlungen der Fachleute gehen daher von der Annahme aus, daß eine natürliche Abkühlung innerhalb der Schweizer Grenzen (das heißt am Rhein bei Basel) nicht eintritt.

Fließgewässer sind nicht ein zufälliger Standort für Fische, Schilf und Unterwasserpflanzen; sie sind der Lebensraum einer reichen Fauna und Flora, die sich aus hochspezialisierten, an die bestimmten Verhältnisse des strömenden Wassers vollständig und oft erstaunlich angepassten Arten (insbesondere Insektenlarven) zusammensetzt. Eine Temperaturerhöhung kann die Bewohner fließender Gewässer in verschiedener Weise beeinflussen: die Fortpflanzung hängt vom Erreichen einer bestimmten Temperatur ab, das Überleben ist nur innerhalb gewisser Temperaturgrenzen möglich. Ob sich eine solche Veränderung negativ oder positiv auswirken wird, wissen wir heute noch nicht.

#### *Auswirkungen werden umfassend studiert*

Im gesamten sind die ökologischen Kenntnisse über die Wirkung erhöhter Temperatur für eine Erwärmung von über 5 °C reichhaltig und eindeutig. Für geringere Erwärmungen, also weniger als 5 °C, sind sie dagegen eher noch dürftig. Die Kraftwerke Mühleberg und Beznau sind daher verpflichtet, in ihren Aareabschnitten umfangreiche Untersuchungen auszuführen.

Bei raschem Temperaturanstieg, das heißt, wenn die Zeit der Angewöhnung fehlt, kann eine Flußtemperatur von 25 °C für den Edelfischbestand gefährlich werden. Da aber ein einzelnes heutiges Kernkraftwerk den Fluß um höchstens 1 °C im Durchschnitt erwärmt und kaum jemals damit zu rechnen ist, daß alle mit Frischwasserkühlung arbeitenden bzw. projektierten Werke ihren Betrieb gleichzeitig aufnehmen, ist eine plötzliche Erwärmung unwahrscheinlich. Daher kann eine maximale Flußtemperatur von 25 °C verantwortet werden.

Zusammen mit den Ergebnissen meteorologischer und Grundwasser-geologischer Studien lieferten diese Überlegungen schließlich die Grundlage für die heute geltenden Nutzungslimiten des Eidgenössischen Departementes des Innern, die unter anderem vorschreibt, daß die zulässige Höchsttemperatur von 25 °C nach vollständiger Durchmischung an keiner Stelle überschritten werden darf, daß der Fluß, ebenfalls nach vollständiger Durchmischung, um nicht mehr als 3 °C erwärmt werden darf, und daß bei stark belasteten Gewässern diese Anforderungen verschärft werden müssen.

Was bei einer Temperaturerhöhung wirklich passiert, wird man erst nach Vorliegen eines reichhaltigeren Beobachtungsmaterials sagen können. In der eidgenössischen Kommission, welche im Auftrage des Bundesrates die erwähnten Limiten ausgearbeitet hat, ist man dem Grundsatz gefolgt, nichts freizugeben, dessen Auswirkung nicht bekannt ist. Da bis zur restlosen Ausschöpfung der Maximalerwärmung um 3 °C allein schon mehrere Jahre vergehen werden, wollte man auf der sicheren Seite bleiben und in dieser Zeit die erforderlichen Erfahrungen sammeln. (Umfangreiche Untersuchungen sind an der EAWAG, Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung

und Gewässerschutz, im Gange. Außerdem werden Aare und Rhein von den Anliegerkantonen laufend chemisch untersucht.)

Folgenschwerer ist das vorläufige Verbot weiterer Wasserentnahmen für den Frischwasserkühlbetrieb; sie zwingt zum Umstellen bereits in Arbeit befindlicher Projekte auf den Kühlturbetrieb. Für die noch immer stark belastete Aare ist diese Bestimmung sicher zu Recht zur Anwendung gelangt. Die Frage aber, ob am weniger verschmutzten Oberrhein solche Kühltürme das feine Spiel des natürlichen Energiehaushaltes weniger beeinflussen als die Flußerwärmung – von der landschaftlichen Beeinträchtigung ganz abgesehen – ist noch offen.

J. S.

Die Angaben sind den beiden Publikationen *Die thermische Belastung der Flüsse und Atomkraftwerke und Gewässerschutz* von Prof. Dr. H. Ambühl, EAWAG, entnommen.

## Bücher

**Mathematik für Chemiker.** Von H. G. Zachmann. XVI + 593 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1972. Gebunden DM 64.–.

Eine Gesamtdarstellung zum Thema «Mathematik für Chemiker» in deutscher Sprache ist seit längerer Zeit sozusagen überfällig. Trotzdem vermag das vorliegende Werk die entsprechenden Erwartungen nur teilweise zu erfüllen. – Hauptsächliche Vorzüge des Buches sind der große Umfang des Stoffes, dessen sorgfältige Gliederung und die sich daraus ergebende Übersichtlichkeit. – Als Zielsetzung des Werkes notiert Professor Zachmann in seinem Vorwort die Vermittlung jenes Mathematikwissens, welches der einzelne Chemiker benötigt, um mathematischen Darlegungen in chemischen Vorlesungen und Lehrbüchern folgen zu können, und dessen Befähigung, seine Kenntnisse in einem speziellen Gebiet der Mathematik weiter zu vertiefen. Zu Recht bemerkt der Autor außerdem, eine vollkommene Beherrschung aller Teilgebiete der Mathematik sei für den Chemiker weder notwendig noch überhaupt möglich. Das Konzept des Werkes wird dieser Zielsetzung weitgehend gerecht: Grundlegende Überlegungen, Definitionen und Sätze werden im Text optisch hervorgehoben, die Herleitungen und Beweise fehlen meistens, zu jedem einzelnen Sachverhalt folgt ein konkretes, einfaches Beispiel, und am Ende jedes Abschnittes steht eine Anzahl von Kontrollfragen und Aufgaben; die zugehörigen Antworten schließlich werden im Anhang ebenfalls mitgeteilt. Gerade diese Sammlung von Aufgaben ist dem Anfänger sehr willkommen; allerdings mag sich der Chemiestudent wohl etwas mehr Anwendungen aus seinem Fach als reine Routine-Fragen und -Aufgaben aus der Mathematik wünschen. – Gegen dieses Grundkonzept gibt es kaum etwas einzuwenden; immerhin zeigt es einmal mehr das Dilemma, das sich bei der Darlegung von «Mathematik für . . . » immer ergibt: Mathematische Zusammenhänge und Sätze werden oft erst voll verständlich durch die zugehörigen Herleitungen und Beweise; was soll nun aber angeboten werden: wenig Stoff, dieser aber in geschlossener und vollständiger Darstellung, welche für den Praktiker, wenn überhaupt, oft nur von geringem Interesse ist, oder aber verhältnismäßig viel Stoff mit empfindlichen Lücken in den Gedankengängen? – Im vorliegenden Fall wurde die zweite Möglichkeit gewählt. Ernsthafte Einwände sind nur dort vorzubringen, wo etwa grundlegende Definitionen überhaupt nicht, ungenau oder in zwei (mehreren) Varianten gegeben werden oder wo in der Formulierung eines Satzes die Angabe der Voraussetzungen unvollständig ausfällt. Dazu kommt noch, daß Zachmanns Notation und Sprechweise in einigen Fällen nicht mit der heute allgemein anerkannten und üblichen übereinstimmt. – Das Buch deckt weite Gebiete der Mathematik ab, mit besonderer Berücksichtigung von linearer

Algebra/analytischer Geometrie, reeller Analysis, Theorie der Differentialgleichungen und Wahrscheinlichkeitsrechnung/Statistik. Als kleinere Kapitel sind Überlegungen zur Einführung der Zahlen, zur Kombinatorik, Theorie der komplexen Funktionen, Integraltransformationen (Fourier, Laplace) u. a. eingefügt. Einige Kapitel schließlich dienen wohl mehr der Abrundung des Gesamtbildes. (Am deutlichsten wird dies beim Kapitel «Grundbegriffe der Gruppentheorie», welches ganze drei Seiten umfaßt. Der Hinweis auf das Buch von K. Mathiak und P. Stingl allein wäre vorzuziehen gewesen.) Durch Wiedergabe derartiger Streiflichter zwischen den größeren Kapiteln hinterläßt das Buch den etwas unangenehmen Eindruck einer Mischung von Studententext, Nachschlagewerk und allgemein (leicht) verständlichem Sachbuch. – Als Hauptmangel wird der Praktiker das beinahe vollständige Fehlen von Überlegungen zu numerischen und Näherungsverfahren empfinden. Das Werk enthält hierzu nur ein paar sehr knappe Hinweise (etwa eine Seite zur Ausgleichung, gezeigt am Beispiel einer Meßreihe mit «linearer» Abhängigkeit  $y = ax + b!$ ). Gründliche Angaben zu verschiedenen wichtigen Fällen numerischer Methoden fehlen durchwegs, und leider hilft auch das Literaturverzeichnis nicht viel weiter. – Gesamthaft läßt sich feststellen, daß das Buch von Zachmann für den Anfänger einen sehr wertvollen Beitrag darstellt. Es eignet sich vor allem für den Gebrauch neben Vorlesungen des ersten Studienjahres und als Repetitorium (auch der Mittelschulmathematik). Einzelner Lücken wegen wird jedoch auch der Anfänger nicht mit diesem Werk allein auskommen; im Ganzen handelt es sich vielmehr um ein paar Tropfen auf einen heißen Stein. Ob sich das Buch als Nachschlagewerk für den Praktiker eignet, muß sich erst noch zeigen.

H. P. Blau

**Organic Selenium Compounds: Their Chemistry and Biology.** Edited by *D. L. Klayman* and *W. H. H. Günther*. XVIII + 1188 pages. Wiley-Interscience, New York/London 1973. \$ 28.–.

For those of us whose knowledge of selenium derives chiefly from an introductory course in advanced inorganic chemistry it will come as a surprise to find that a large body of organic chemistry exists in selenium and is indeed growing. This is probably attributable to the fact that the last coverage of selenium chemistry dates back to Houben-Weyl in 1955. Be that as it may, the volume presents us with the reality. – The title of the book is accurately descriptive in that the first half is devoted to the organic chemistry of selenium and the latter half to its biological aspects, physicochemical properties, polymers, coordination compounds and analytical methods. The chemical sections comprise nomenclature, reagent and methods, followed by comprehensive treatments of organic selenium compounds, including heterocycles. The role of selenium amino acid and peptides in human, animal, plant and microbiological processes is uncertain and we are given current views of these problems. – The magnitude of the editors' task in assembling this monograph is apparent from the statistic: 41 authors and 35 contributions. This is a veritable treatise on organic selenium chemistry compounded by an extensive and complete subject index. For those whose interests incline toward organo-selenium there is no other recourse than to this volume. Fortunately literature coverage extends through 1972.

H. H. Zeiss

**Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis**, Vol. 17. Edited par *F. D. Snell* et *L. S. Ettre*. Wiley-Interscience, New York/London 1973. XII + 644 pages. Relié £ 21.25 (prix de souscription £ 17.55).

Ce volume va des phénols aux méthodes organoleptiques (sensory testing methods), en passant par le phosphore,

l'acide phtalique et leurs dérivés, les pigments, puis les éléments du groupe du platine, les polyamides, le potassium, la pyridine et leurs composés, le radium et les terres rares, le rhénium, le technécium, le scandium, le sélénium et le tellure. – Si nous examinons maintenant, à titre d'exemple, le chapitre du phosphore et de ses composés – le plus important du volume (100 pages) –, il débute par une introduction qui comprend la production mondiale des phosphates naturels et leurs usages, les propriétés physiques, chimiques et radiochimiques du phosphore, la préparation et les méthodes principales de détection, de séparation et de dosage, dont les plus récentes: spectrophotométrie d'absorption atomique et de flamme. – Puis il est question du dosage des phosphates dans divers milieux: roches, minéraux, acier, fer, alliages, métaux non ferreux, eaux, aliments, huiles, etc. Dans chaque cas, les auteurs décrivent avec soin le mode opératoire, l'appareillage, et donnent les références qui permettent de compléter, si nécessaire, la documentation. – Le chapitre suivant étudie les composés inorganiques (halogène, oxyde, phosphite et phosphate). On y trouve une foule de renseignements utiles, ainsi que les principales méthodes de séparation et de dosage. – Rappelons que cet ouvrage ne donne que des applications pratiques; toute explication sur le mécanisme ou sur la base théorique des analyses proposées est exclue. En fait, le but est de donner à chacun la possibilité de se mettre rapidement au courant d'une méthode déterminée et de l'appliquer, sans se perdre dans d'autres considérations. – Les auteurs auraient peut-être pu s'étendre davantage sur la précision, la sélectivité et la sensibilité de certaines méthodes. – Les volumes de cet ouvrage paraissent régulièrement, ils sont toujours aussi soignés dans le fond comme dans la forme et sont un précieux auxiliaire pour les chimistes analystes de l'industrie.

D. Monnier

**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.

Dieses Buch ist aus einem Vorlesungszyklus für Studenten entstanden, die nicht Naturwissenschaften studieren. Es setzt sich zum Ziel, den Leser am Beispiel der Atomtheorie mit der Denk- und Arbeitsweise der Chemie und Physik vertraut zu machen. Dabei ist der Autor bestrebt, keine unzulässigen Vereinfachungen einzuführen. Dies setzt didaktische Fähigkeiten voraus, die besonders bei der Behandlung der Wellenmechanik auffallen. Es ist keine anspruchslöse populär-wissenschaftliche Lektüre, und vom Leser wird auch erwartet, daß er einfache Übungsbeispiele löst. – Die fünf Hauptteile tragen die Überschriften: Developments Leading to the Periodic Table, Evolution of the Nuclear Atom, Elucidation of the Electron Structure of the Atom, «Understanding» the Atom: Quantum Mechanics und Structure of Molecules. – Das Buch ist ein gelungener Beitrag zu einer Allgemeinbildung, die ausnahmsweise nicht so verstanden werden soll, daß vom Naturwissenschaftler profunde Kenntnis der Kunst und Literatur erwartet wird, während es sich die übrige Menschheit ohne Prestigeverlust erlauben darf, auf Namen wie de Broglie, Heisenberg und Pauli keinerlei Assoziationen zu haben. Es ist somit ein notwendiges Buch; fraglich bleibt allerdings, ob sich der angesprochene Leserkreis durch den eher nüchternen Titel zum Kauf verleiten läßt.

R. Grauer

**Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie.** Ergänzungswerk zur 8. Auflage. Herausgegeben vom Gmelin-Institut. Verlag Chemie, Weinheim 1973. Band 5 und 6: *Kobalt-Organische Verbindungen*. VIII, XII + 527 Seiten, DM 696.–, VI, VI + 243 Seiten, DM 329.–.

Die vorliegenden Bände behandeln Kobalt-Organische Verbindungen, d. h. etwa 4000 Verbindungen, die minde-

stens eine Co-C-Bindung enthalten. Um eine sinnvolle Übersicht zu gewährleisten, wird dabei von der üblichen Gliederung des Gmelin-Handbuches abgewichen, indem die Verbindungen zunächst nach der Zahl der metallischen Zentren (einkernige, zweikernige und mehrkernige Verbindungen) klassiert werden. Innerhalb dieser Klassen werden die Verbindungen nach der Art der organischen Liganden geordnet. Maßgebend ist dabei die Zahl der Co-C-Bindungen, die der Ligand ausbilden kann. Das an und für sich recht heterogene Material ist um einige Schwerpunkte gruppiert: Bei den einkernigen Verbindungen finden wir größere Abschnitte über  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  und seine Derivate, über  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$  und über  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$ . Höchst aktuell ist das Kapitel über Vitamin B<sub>12</sub>-Modell-Verbindungen, in dem die neuen Arbeiten von Schrauzer, Green u. a. ausführlich referiert sind. Bei den mehrkernigen Verbindungen finden wir längere Abschnitte über  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  und  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ . Von Interesse sind speziell auch die zahlreichen Cluster-Verbindungen. Die gebotene Information ist kompakt und reichhaltig. Präparative Angaben sind in vielen Fällen sehr ausführlich und ersparen das Aufsuchen der Originalliteratur. In allen Fällen sind physikalisch-chemische Eigenschaften einschließlich spektroskopische Charakteristika übersichtlich aufgeführt. Strukturen sind leichtfaßlich abgebildet. Die Literatur ist bis 1971 vollständig ausgewertet.

Paul Schindler

**Introduction to Molecular Photochemistry.** Von C. H. J. Wells. Chapman and Hall Chemistry Textbook Series. XII + 146 Seiten. Verlag Chapman and Hall, London 1972. Broschiert £ 1.70.

Das Vorhaben des Autors, mit diesem Werk eine Einführung in die Photochemie für den Studenten in seiner Grundausbildung zu schaffen, ist zu begrüßen, da es der wachsenden Tendenz entgegenkommt, Photochemie möglichst schon in frühe Phasen der Lehrpläne einzubauen, und die zuletzt erschienenen Bücher mehr für den fortgeschrittenen Studenten gedacht waren. Allerdings scheint das in diesem Sinn verkürzte Kapitel über elektronische Übergänge und Spektren mißglückt, da der Drang zur Vereinfachung oft zu undidaktischen oder falschen Beschreibungen führt, so z. B. auf Seite 16 die Besprechung des Absorptionsspektrums von Benzol oder die Darstellung der Energieniveaus und des Absorptionsspektrums von Carbonylverbindungen in den Abb. 2.7. und 2.8. Inwieweit gerade das Vermeiden einer kurzen Ableitung der Oszillatorenstärkebeziehung (Gl. 2.2, Seite 24) das Buch für den Studenten geeigneter werden läßt als die in der Bibliographie angegebenen Einführungswerke, ist schwer einzusehen. Sehr ausführlich und gut verständlich wird hingegen die Kinetik photochemischer Prozesse besprochen. Die Auswahl der in Kapitel 5 und 6 beschriebenen photochemischen Reaktionen ist notwendigerweise willkürlich, dennoch hier oft kaum überzeugend gelungen, u. a. ist eine getrennte Besprechung von Photodimerisierungen und Photoadditionen in einer so kurzen Zusammenfassung nicht unbedingt zu empfehlen. Einige Reaktionen, z. B. die Photolyse von Alkylaziden (Seite 138), entsprechen nicht dem letzten Stand. Ein Sachverzeichnis ist vorhanden, aber mangelhaft, z. B. fehlt der bei der Besprechung der photochemischen Reaktionen häufig auftretende «sensitizer». Der Bedarf nach einer dem Studenten in seiner Grundausbildung bedenkenlos zu empfehlenden Einführung in die Photochemie bleibt also weiterhin bestehen.

P. Margaretha

**Electrode Processes.** Modern Ideas Concerning Electrode Reactions. Von H. H. Bauer. IX + 131 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1972. Gebunden DM 28.-.

Dem Nichtelektrochemiker und Anfänger, für den das vorliegende Bändchen in erster Linie bestimmt ist, sei gesagt, daß man den Begriff Elektrochemie neuerdings häufig als

Sammelbezeichnung für diejenigen Gebiete der Elektrochemie verwendet, die sich mit dem Elektrodengleichgewicht, der Kinetik des Elektrodenvorgangs und der Struktur der Interphase Elektrode/Elektrolyt befassen. Der einleitenden Feststellung des Autors, daß eine umfassende und dabei knappe, elementare und lesbare Einführung in diese Disziplin bislang fehlt, kann man sich ohne weiteres anschließen. Leider hinterläßt die weitere Lektüre dann nicht ganz den Eindruck, diese Lücke sei nun in völlig überzeugender Weise ausgefüllt worden. Zweifellos besitzt der Autor in hohem Maße die Fähigkeit, komplexe Sachverhalte einfach und doch präzise, leicht verständlich und doch nicht oberflächlich dem Leser darzubringen. Einzelne Kapitel, so die Darstellung des Ladungsdurchtritts (§ 2) und die Abschnitte über die Struktur der Doppelschicht (§ 3) und Elektrosorptionsphänomene (§ 5), können denn auch, für sich gesehen, als Musterbeispiele gelungener Einführungsaufsätze gelten. Was jedoch den Wert des Ganzen gerade als Erstlektüre nach Ansicht des Rezensenten ernsthaft in Frage stellt, ist eine geradezu entwaffnende Einseitigkeit der Stoffzusammenstellung. Mehr als die Hälfte des Textes, sogar in den methodologischen Abschnitten (§ 7), ist der Behandlung grenzflächenchemischer Aspekte der Elektrochemie gewidmet, während beispielsweise für die Durchtrittskinetik ganze 16 (zugegebenermaßen lesenswerte) Seiten übrigbleiben. Daß eine seriöse Berücksichtigung der thermodynamischen Elektrochemie offenbar dem Bestreben zum Opfer gefallen ist, nicht in den ominösen Nernstschen Hiatus zurückzufallen, läßt sich zur Not noch rechtfertigen. Daß aber von den der Ladungsübertragung vor- oder nachgelagerten Prozessen im Elektrolyten nur die Transportvorgänge zur Sprache kommen (§ 4), ist unverständlich und vermittelt einen recht einseitigen Begriff von der elektrochemischen Kinetik. Völlig inadäquat erscheint die Behandlung der Vorgänge an Festelektroden (§ 6). Vorbehalte sind auch gegenüber der reichlich zitierten Original- und weiterführenden Literatur anzubringen, deren Auswahl gelegentlich etwas kapriziös erscheint. – Es ist schade, daß der Autor sein didaktisches Geschick nicht darauf verwendet, dem Leser ein ausgewogeneres Bild seines Sujets zu präsentieren.

E. Schmidt

**Modern Aspects of Electrochemistry**, Vol. 7. Herausgegeben von B. E. Conway und J. O'M. Bockris. XII + 412 Seiten. Plenum Press, New York 1972. Gebunden \$ 29.-. Vol. 8. Herausgegeben von J. O'M. Bockris und B. E. Conway. X + 347 Seiten. Butterworths, London. Gebunden £ 13.-.

Vielseitigkeit der Themenstellung, geschickte Wahl der Autoren und sicheres Urteil der Herausgeber über die Aktualität elektrochemischer Arbeitsgebiete dürften auch den beiden jüngsten Bänden der vorliegenden Sammelreihe einen festen Platz in der elektrochemischen Literatur sichern. – Im Band 7 referiert J. I. Padova (Ionic solvation in nonaqueous and mixed solvents) über Probleme der Struktur nichtwäßriger Elektrolyte. Die hochaktuelle Frage nach der Teilnahme solvatisierter Elektronen an Elektrodenprozessen wird von B. E. Conway (Solvated electrons in field- and photoassisted processes at electrodes) diskutiert. Nützliche Bemerkungen zur Klärung des Adsorptionsbegriffes finden sich in einem Beitrag von H. H. Bauer, P. J. Herman und P. J. Elving (Critical observations on the measurement of adsorption at electrodes), der allerdings in seinem methodologischen Teil wichtige Entwicklungen der letzten Jahre (z. B. optische Verfahren) nicht oder nur am Rande zur Kenntnis nimmt. Mit Fragen im Zusammenhang mit Metallabscheidung und -auflösung befassen sich die Aufsätze von A. R. Despic und K. J. Popov (Transport-controlled deposition and dissolution of metals) und V. V. Losev (Mechanisms of stepwise electrode processes on amalgams). – Der Band 8 enthält einen Bericht von G. Blyholder über den momentanen Stand der quantenchemischen Theorie der

Elektrodenoberfläche (Quantum chemical treatment of adsorbed species), sowie einen Abriss der Theorie periodischer Elektrodenvorgänge von J. Wojtowicz (Oscillatory behaviour in electrochemical systems). Wichtige Typen von Elektrodenvorgängen unter Beteiligung organischer Reaktanten wurden von A. A. Humffray (Methods and mechanisms in electroorganic chemistry) abgehandelt. Ein sehr interessanter Artikel von L. J. Mandel (Electrochemical processes at biological interfaces) ist mutmaßlichen Halbleitereigenschaften von Lipidmembranen und elektrodischen Aspekten des Stoff- und Energiehaushalts der lebenden Zelle gewidmet. E. Schmidt

**Structure and Bonding.** Herausgegeben von J. B. Dunitz, P. Hemmerich, J. A. Ibers, C. K. Jørgensen, J. B. Neilands, R. S. Nyholm, D. Reinen, R. J. P. Williams. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1973. Band 13: *Rare Earths*. 253 Seiten. Broschiert DM 72.—. Band 14: *Inorganic Chemistry*. 172 Seiten. Broschiert DM 56.—.

Während frühere Hefte von *Structure and Bonding* häufig biochemisch orientierte Beiträge enthielten, liegt diesmal in Bänden 13 und 14 eine Reihe von Übersichtsartikeln rein chemischen und vorwiegend koordinationschemischen Inhalts vor. Band 13 ist ganz der Chemie der Lanthaniden und der Actiniden gewidmet, Elementen, die der Chemiker lange für eine nicht weiter erklärbare Singularität innerhalb des periodischen Systems hielt. Das dies heute nicht mehr gilt, zeigt C. K. Jørgensen in seiner gewohnt souveränen Art im Beitrag The Inner Mechanism of Rare Earths Elucidated by Photo-Electron Spectra. Nebst der Diskussion der Photoelektronenspektren von Verbindungen der Lanthaniden, deren Interpretation im übrigen noch recht problematisch ist, vermittelt uns der humorvoll geschriebene Aufsatz neue Einblicke und neues Verständnis für die Zusammenhänge zwischen Atomstruktur und chemischen Eigenschaften, wobei vergangene und neuere wissenschaftliche Anschauung einer sarkastischen Analyse unterzogen wird. Die übrigen Beiträge des Heftes Structural Systematics in Actinide Fluoride Complexes von R. A. Pennemann, R. R. Ryan und A. Rosenzweig, Spectra and Energy Transfer of Rare Earths in Inorganic Glasses von R. Reisfeld und The Crystal Chemistry of the Rare-Earth Silicates von J. Felsche. — Band 14 enthält die Beiträge Polynuclear Transition Metal Cyanides von A. Ludi und H. U. Güdel, Electronic Spectra of Tetrahedral Oxo, Thio and Seleno Complexes von A. Müller, E. Diemann und C. K. Jørgensen, Axial Complexes of the Copper (II) Ion von B. J. Hathaway, Two Symmetry Parameterizations of the Angular-Overlap Model of the Ligand Field von C. E. Schäfer, Salzbulioskopie von B. Magyar und Strukturchemie der Azide von U. Müller. Besonders hervorgehoben sei der kurze aber sehr informative Aufsatz über die Struktur polynuclearer Übergangsmetallcyanide, über dessen bestbekanntesten Vertreter, das sogenannte Preussischblau, die Chemiker nun seit über 50 Jahren rätseln und spekulieren. S. Fallab

**Massenspektrensammlung von Lösungsmitteln, Verunreinigungen, Säulenbelegmaterialien und einfachen aliphatischen Verbindungen.** Von Margot Spittler und G. Spittler. XV + 44 Seiten + 186 Tabellen. Springer-Verlag, Wien/New York 1973. Gebunden DM 58.—.

Aus dem Aufbau des Buches geht deutlich die Absicht der Autoren hervor, den Praktiker im Labor anzusprechen. In den ersten sieben Seiten sind die im Tabellenwerk diskutierten Verbindungen nach Stoffklassen, Herkunft und Verwendungszweck geordnet aufgeführt. Man kann sich daher rasch orientieren, ob ein bestimmtes Spektrum in den Tabellen enthalten ist. — Im Rahmen von 18 Seiten ist anschließend die Systematik des Buches mit einer leicht verständlichen Gebrauchsanweisung für die Spektrensam-

lung dargelegt. Auf weiteren fünf Seiten diskutieren die Autoren in knapper, prägnanter Form die in der Sammlung aufgenommenen Massenspektren. — Das eigentliche Kernstück des Buches umfaßt 15 Seiten, in denen alle diskutierten Verbindungen nach steigendem Molekulargewicht, nach ihren Schlüsselbruchstücken und nach ihren sog. Schlüsseldifferenzen geordnet zusammengestellt sind. In weiteren 170 Seiten ist die Spektrensammlung enthalten. Von jeder Verbindung ist nicht nur das Spektrum abgebildet, sondern auch die Struktur- und Bruttoformel vom Molekül und von Schlüsselfragmenten angegeben, allenfalls mit entsprechenden Literaturhinweisen. Selbstverständlich sind auch die Aufnahme-Bedingungen für die Spektren aufgeführt. — Die gute Übersichtlichkeit und die leichte Zugänglichkeit zu den Spektren der verbreitetsten Laborchemikalien geben dem Buch den Charakter eines Nachschlagewerkes, das in jedem MS-Labor wertvolle Dienste leisten kann. Robuste, laborgerechte Aufmachung und der aufwendige Satz rechtfertigen den Preis. Ein sehr nützliches Buch!

U. P. Schlunegger

**Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 14: Kohlenstoff, Teil C 2.** Herausgegeben vom Gmelin-Institut für anorganische Chemie. VI, XI + 208 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1972. Gebunden DM 291.—.

Der vorliegende Band behandelt das chemische Verhalten von CO und CO<sub>2</sub> und ist in 3 Kapitel gegliedert: 1. Reaktionen von gasförmigem und kondensiertem CO; 2. Wässrige Lösungen von CO; 3. Reaktionen von gasförmigem und kondensiertem CO<sub>2</sub>. (Wässrige Lösungen von CO<sub>2</sub> werden im folgenden Band «Kohlenstoff, Teil C 3» behandelt.) Im ersten Kapitel dominieren die technologisch bedeutsamen Abschnitte über Reaktionen mit H<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O, speziell die heterogen katalysierte Wassergaskonversion. Ganz ausgezeichnet geraten ist der Abschnitt über Kinetik und Mechanismus der CO-Oxydation. Eher summarisch werden die Reaktionen von CO mit Metallen abgehandelt, da diese an anderer Stelle ausführlich besprochen werden. Schwerpunkte im dritten Kapitel sind Thermolyse, Photolyse und Radiolyse von CO<sub>2</sub>. Die Reaktionen von CO<sub>2</sub> mit Metallen und Metallverbindungen sind wiederum nur überblicksmäßig präsentiert. Die Literatur ist bis 1971 vollständig ausgewertet. Paul Schindler

**Programmierte Einführung in die Gas-Flüssig-Chromatographie.** Von J. B. Pattison. Übersetzt von G. Schomburg und G. Dielmann. XV + 304 Seiten. Verlag Vieweg, Braunschweig 1972. Broschiert DM 32.—.

Die Zielsetzung dieses Buches ist, dem Lernenden, der in der Chromatographie unerfahren ist, jedoch gewisse technische Kenntnisse besitzt, die Grundprinzipien der Gas-Chromatographie zu vermitteln und bei ihm die Fähigkeit zu entwickeln, gas-chromatographische Analysen selbstständig durchzuführen und auszuwerten. Die im Eingangstest enthaltenen 23 Fragen dienen einerseits zur Beurteilung, ob das Niveau des Programmes der Vorbildung des Studierenden angemessen ist, andererseits dient der gleiche Test als Kontrolle nach dem Durcharbeiten des Programmes, ob das erwünschte Ziel erreicht worden ist. — Das Material ist in zehn Teilen aufgeteilt. Nach der Einführung grundsätzlicher physikalisch-chemischer Begriffe, wie Dampfdruck und Verteilungskoeffizient, werden die Grundlagen der Chromatographie besprochen. Darauf folgen praktische Einzelheiten: Funktionsweise der Detektoren, Auswahl der stationären Phase, Herstellung der Säulenfüllung, Bereiten der Säulen und Probenaufgabe. Schließlich werden Methoden der Auswertung in den Kapiteln qualitative Analyse, quantitative Analyse und Interpretation des Chromatogrammes diskutiert. Die Methodik des Bu-

ches besteht darin, daß nach einer kurzen Darstellung eines Problems sofort Fragen gestellt werden; der Leser wählt zwischen drei Antworten. Jede Antwort verweist auf eine entfernte Seitenzahl, wo die Richtigkeit der Antwort beurteilt wird. Dadurch wird eine ständige Kontrolle erreicht, ob der angebotene Stoff verstanden worden ist. Bei falscher Antwort wird es nach einer weiteren Erklärung auf die Seite der Fragestellung zurückgewiesen, und erst nach Auswahl der richtigen Antwort wird neuer Stoff angeboten. – Dieses System der automatisierten Selbstkontrolle erlaubt zwar eine weitgehende Selbständigkeit beim Lernen, jedoch leidet die Übersichtlichkeit des Materials unter dem ständigen Hin- und Rückweisen. Ferner bleibt es fragwürdig, wie weit das Programm dem Charakter des Lernenden angepaßt werden kann. Das Bestreben nach Vereinfachungen führt manchmal zu oberflächlichen oder ungenauen Behauptungen. Das Programm sollte jedoch in kurzer Zeit zu einer gewissen Selbständigkeit in der Praxis der Gas-Chromatographie führen und daher in der Labo-  
 ranten- und Techniker Ausbildung gute Dienste leisten.

D. Fritz

## Zeitschriften

**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. 6, 60. Jahrgang, Juni 1973: Grenzen des Wachstums, C. F. von Weizsäcker. – Über die Wechselwirkung der Elementarteilchen, H. P. Dürr. – The Biochemistry of Synaptic Transmission, V. P. Whittaker. – «Anatomie» eines Epithels. Analyse des Stofftransportes durch den proximalen Nierentubulus, K. J. Ullrich.

Nr. 7, 60. Jahrgang, Juli 1973: The Problem of Molecular Coding of Neural Information. A Critical Review, G. Ungar. – The Widmannstätten Figure in Iron Meteorites, J. I. Goldstein and H. J. Axon. – Setzung von Prioritäten in der Forschung, J. Speer. – Methodengefüge und Erkenntnisfortschritt, P. Sitte. – Der Wasserhaushalt der Erde, Schwankungen und Eingriffe, H. Flohn.

**CZ – Chemie – Technik.** Verfahrenstechnik, Chemische Apparatur, Betriebs- und Laborpraxis. Chefredakteur: PD Dr. rer. nat. Klaus Maas unter Mitarbeit von Prof. Dr.-Ing. Hermann Vollbrecht. Verlag und Herausgeber: Dr. A. Hüthig, D-6900 Heidelberg.

Nr. 7, 2. Jahrgang, Juli 1973: Zur Optimierung eines neuen Schneckenkonzeptes, U. Kosel. – Titan als Werkstoff für Chemiepumpen, A. Kratzer. – Strömungsverhältnisse, Energieumwandlung und lärmerezeugende Energievernichtung in Regelventilen, G. Griesinger. – Der neuartige Schwingkörper-Durchflußmesser «Rotaflex», K. Lutz. – Zur Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffpermeation durch Schläuche und Rohre aus gummielastischen Werkstoffen, K. Petanides und G. Heimke. – Die Leichtmetallanalyse mittels Emissionsspektrometrie in Argon, K. Slickers, E. Wild und E. Hofmann. – Stand und Entwicklungstendenzen der Laser-Mikrospektroskopie, L. Moenke-Blankenburg und H. Moenke.

**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.

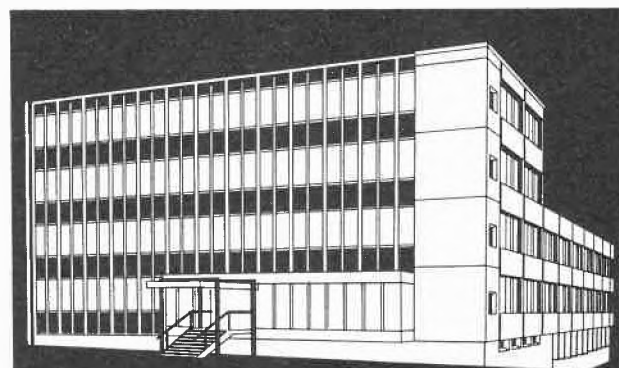
Nr. 14, 45. Jahrgang, Juli 1973: Die Stoffaustauschfläche in Gas/Flüssigkeits-Kontaktapparaten. Auswahlkriterien und Unterlagen zur Vergrößerung, O. Nagel, H. Kürten und B. Hegner. – Zusammenhang zwischen dem mikrokinetischen und makrokinetischen Verhalten von komplexen, heterogenen Gaskatalysen, H.-J. Hinger und H. Blenke. – Die Schallgeschwindigkeit in Gas/Feststoff-Mischungen, H. Rumpf und W. Gregor. – Beschleunigte Strömung von Flüssigkeitsfilmen an ebenen Wänden und in Füllkörperschichten, T. Yilmaz und H. Brauer. – Zum Wärmeübergang beim Blasensieden in einem weiten Druckbereich, K. Bier, D. Correnflo und G. Wickenhäuser. – Möglichkeiten der Berechnung bei heteroazeotroper Destillation, B. Hegner, D. Hesse und D. Wolf. – Untersuchungen zur Eindämmung von Staubexplosionen in Filtern, B. Heinrich, D. Stockburger und P. Thoma. – Niederfrequente nichtakustische Druckschwingungen in Brennkammern, R. Becker und R. Günther.

Nr. 15, 45. Jahrgang, August 1973: Untersuchungen zur Optimierung von Kugelmöhlen, L. Hoepffner und F. Patat. – Blasengrößen-Häufigkeitsverteilungen und Phasengrenzflächen in Blasensäulen, H. Hammer und W. Rähse. – Aufbau und Einsatz eines Computerprogramms zur Beschreibung chemischer Umsetzungen in Blasensäulen, E. Bartholomé, H. H. Mayer und H. W. Schmidt. – Zur Kinetik von Oxäthylierungsreaktionen – Optimierung kontinuierlicher Oxäthylierungsverfahren, J. Gaube. – Berechnung axial-durchmischter Rohrreaktoren als Rührkesselkaskaden mit Rücklauf, W. Deckwer und M. Popović. – Katalytische Gasreaktionen im Explosionsbereich am Beispiel der Äthylen-Oxidation, J. Schiefler, H. Schwentker und E. Wicke.

**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. 14, 85. Jahrgang, Zweites Juli-Heft 1973: Strukturinformationen aus Habitus und Tracht von Kristallen, H. Föllner. – Pyrolyse bei sehr kleinem Druck (VLPP), eine vielseitige kinetische Methode, D. M. Golden, G. N. Spokes und S. W. Benson.

Nr. 15, 85. Jahrgang, Erstes August-Heft 1973: Reaktive monomere Kohlensäurederivate, E. Kühle. – Neue Ergebnisse der Chemie von Insektenpheromonen, J. G. MacConnell und R. M. Silverstein.



**busag clichés**

3172 Niederwangen-Bern

Tel. 031/ 55 17 55

## Some Environmental Programs in Switzerland\*

By ERNEST MERIAN

Swiss Society for Environmental Protection, Zollikon (Switzerland), Swiss Association for Environmental Research, Berne (Switzerland) and SANDOZ Ltd., Basle (Switzerland)

### Abstract

As a result of the fact that Switzerland is about seven times more densely populated than the USA (and even more if the uninhabitable area is taken into account), that the gross social product per area unit is also about seven times greater, and that the traffic density per area unit is about four times greater than in the USA, many environmental problems are particularly accentuated. Given as key words: Population limitation, space planning, traffic density, public transport, the energy problem, environmental economy and legislation, water conservation, air hygiene, agricultural adaption, maintenance and development of the mountain areas. Today, about \$ 1000 millions or \$ 160 per inhabitant are spent annually in Switzerland on environmental protection, about half of it from public funds and half by private industry. As Switzerland is small, many tasks are carried out on a private basis, or semi-officially. Approximately \$ 750 millions (or \$ 120 per inhabitant) are spent annually in Switzerland on research, about \$ 150 millions by public bodies and about \$ 600 millions by industry (chemical industry about \$ 400 millions).

Applied research is traditionally carried out mainly in the field of water conservation (e.g. the problem of eutrophying by phosphates) and, in industry, into the side effects of chemical products. In addition, a series of institutes is concerned with the task of supervision, carrying out measurements in connection with, for example, lead, mercury, halogenated and non-halogenated organic compounds, and inorganic gases such as carbon monoxide and sulphur dioxide. The results obtained by analytical institutes at the universities and in industry also partially benefit environmental research. For legislation, reference is also made to the results of research in other countries, which are evaluated for this purpose in various places.

### 1. Introduction

Before getting down to the real subject of protection of the environment, including research, analysis and toxicology in the context of environmental studies, with regard to Switzerland, some comparisons between this country and the USA will assist understanding of the special problems involved.

First of all some figures on Switzerland and the USA: Fig. 1 shows that Switzerland's population is approximately 7 times denser than the U.S.'s population and that of the higher number of persons gainfully employed relatively a higher percentage is employed in industry and agriculture.

\* Plenary Lecture at the Third Annual Symposium on Recent Advances in the Analytical Chemistry of Pollutants, Athens (Georgia), May 15, 1973.

Fig. 1

Statistical comparison: Switzerland/USA

	Switzerland	USA
Area	41,300 sq.km	9,360,000 sq.km
Inhabitants	6,300,000	209,000,000
Inhabitants per sq.km	154	122
Employed population	3,000,000	83,900,000
Employees as % of population	48 %	40 %
Employed in agriculture	8 %	4 %
Employed in industry	48 %	28 %
Employed in transport and in the services sector	44 %	59 %

Fig. 2 shows that with roughly the same GNP per inhabitant Switzerland's gross national product per unit of area is roughly 7 times greater, the density of traffic about 3 times greater and foreign trade turnover relatively 6 times larger. Since the proportion of uninhabitable areas is considerable, the concentration is still greater.

Fig. 2

Statistical comparison: Switzerland/USA

	Switzerland	USA
No. of motor vehicles	1,700,000	117,000,000
Vehicles per head of population	0.27	0.56
Vehicles per sq. km	41	12
Gross national product (GNP) (in millions of dollars)	34,000	1,150,000
GNP per head of population \$	5,300	5,600
GNP per sq. km \$	800,000	124,000
Exports as % of GNP	23.4 %	4.2 %
Imports as % of GNP	29.4 %	4.4 %
Research expenditure (in millions of dollars)	750	28,300
Research expenditure per head of population \$	120	135
Research expenditure (industry) (in millions of dollars)	600 = 80 %	19,500 = 69 %

A large sector of the population is of the opinion today that *space in Switzerland is limited* and that further material growth is therefore also subject to limitations. Demands are being made in particular for improved town-and-country and traffic planning. The mountain regions should be preserved and developed and agriculture adapted to meet long-term objectives. Since 1950 the population has increased by 32% mainly

by immigration, the real gross national product by 128% and energy consumption by 228%. Today Switzerland's population growth has virtually come to a halt. On the *energy problem* the same kind of discussions are taking place as in the USA: How many nuclear power stations should be built during the next few years? What measures should be taken to avoid side effects? What economies should be made in power consumption? Will the present shares in the energy sector of 75% liquefied fuels and 15% electricity as sources of power persist?

The MIT study *Limits to Growth* by Professor FORRESTER and Professor MEADOWS made a rather greater impression in Switzerland than in the USA and intensive discussions are going on as to the practical consequences to be drawn at regional level from this global model. In the area of environmental research, for example, the economist Professor H.C. BINSWANGER and the physicist Dr. T. GINSBURG are working on a joint research project entitled *The transition from economic growth to economic-ecological equilibrium*, which consists of three system components:

- Ecological-technological aspects (e.g. use of energy and land resources; timely development of new technologies).
- Economic and business management aspects (including the recognition of key factors in systems, fringe requirements, and the avoidance of crisis situations).
- Socio-psychological aspects and social value systems.

## 2. Organization of environmental protection in Switzerland

In Fig. 3 some Swiss institutions concerned with environmental programs are arbitrarily enumerated.

Fig. 3

Major Swiss authorities and organizations concerned with problems of environmental pollution.

- Federal Office for Protection of the Environment, Berne
- Federal Office of Health, Berne
- Advisory Commission on Water Protection
- Federal Commission for Air Hygiene
- Swiss Society for Environmental Protection
- EAWAG (Federal Institute for Water Resources and Water Pollution Control) and EMPA, Dübendorf
- Federal Institute of Technology, Zurich e.g. Institute for Hygiene and Work Physiology
- Federal Institute of Technology, Lausanne e.g. Institute of Environmental Engineering
- University of Zurich, e.g. Institute for Preventive Medicine
- Federal Institutes for Agricultural Experimentation
- Cantonal chemists; cantonal health inspectorates
- Swiss Chemical Industry
- Institute of Toxicology (planned)
- Swiss Association for Environmental Research

According to Professor H. AEBI, President of the Swiss Scientific Council, it is planned that closer cooperation will take place between the Scientific Council, national funds (which disposes annually of about 30 millions of \$) and the successor to the Allemann Committee for the promotion of economically motivated research,

and also that, in particular, action will be taken to promote socially-orientated areas of research such as educational research, research into mass communications, information and documentation, political sciences, sociology, psychology, preventive medicine, epidemiology and especially the environmental sciences\*.

In the *Swiss government* the Department of the Interior is responsible, *inter alia*, for social affairs, education and protection of the environment. In connection with the latter it has at its disposal the services of the *Office for Environmental Protection* (without laboratories) which is directed by Mr. F. BALDINGER. A major part of its activities lies in the drafting of legislation and ordinances.

*The Swiss Society for Environmental Protection* (under the chairmanship of Professor Dr. M. SCHÄER) is, besides 170 smaller societies, a private organization. Its activity is mainly political, thus providing support for the work of the Swiss government. The society does not have its own laboratory facilities but can call on the services of many scientific advisers. Currently its main activities comprise:

- a) Participation in the drafting of federal legislation on protection of the environment.
- b) The elaboration of a concept for Switzerland's policy in the sphere of energy resources.
- c) The preparation of a concept for Switzerland's motor vehicle traffic combined with promotion of public transportation systems.
- d) Propagation of the idea of protection of the environment among individual citizens and in households.

The EAWAG (*The Federal Institute for Water Resources and Water Pollution Control*), Dübendorf (founded in 1946), under its directors, formerly Professor Dr. O. JAAG and presently Professor Dr. W. STUMM, is an associated institute of the Federal Institute of Technology in Zurich. Its staff of 60 graduates and 60 assistants is engaged on research, teaching and counselling in the fields of urban settlement, water protection and the management of refuse and wastes. Since 1970 the institute has been housed in new offices, laboratories and experimental stations in Dübendorf. Its annual operation budget runs to approximately 1,200,000 dollars. Associated external departments include a lake research station, founded in 1916, at Kastanienbaum on the Lake of Lucerne, an International Reference Centre for Wastes Management and a documentation library on international literature on blue algae. EAWAG also participates in the joint European research projects of COST (Coopération Internationale dans le Domaine de la Science et de la Technique) on micropollution of on sludge properties and on the treatment of sewage sludge.

\* See also H. AEBI, "Science and Protection of the Environment", *NZZ*, August 27, 1973.

The *Federal Institutes for Agricultural Experimentation* are located at Wädenswil, Reckenholz and Tänikon in the north-east of Switzerland, at Liebefeld (near Berne) and in Lausanne. In addition to the department for agronomy and forestry at the Federal Institute of Technology in Zurich these test centres are concerned with training, research and counselling with the particular objective of promoting agricultural production in Switzerland. For some time these institutes have been working on the side effects of chemicals in agriculture and on new systems such as, for example, biological horticulture.

The *Cantons* have their official cantonal chemists, their public health inspectorates and other specialized departments.

An important role in all sectors of environmental protection is played by the *chemical industry*, especially in Basel<sup>1</sup>. Over the next ten years the *chemical industry* in Switzerland will allocate 15 to 25% of its capital investment and 7 to 10% of its manufacturing costs to protection of the environment<sup>2</sup>. This will, of course, result in increased product cost prices. Once the backlog of protective measures has been cleared the industrial sector will no longer talk of the cost of protecting the environment because new processes and installations will in any case be tailored to safeguard the environment and one does not, after all, regard additional costs for the safety and protection of workers as a subject for debate. Production processes are being modified to reduce their adverse effect on the environment. The development of special equipment and methods for the identification of micro-pollution is being intensified. The philosophy of protection of the environment within the factory is being propagated and "cost consciousness" in the form of allocating the increased production cost stemming from protection of the environment on a product-by-product basis (the "originator" principle) is being extended. Research into the ecological and toxicological effects of the product range and of by products is being carried out and appropriate advice is being passed on to users<sup>3</sup>. The chemical industry also attaches importance to cooperation with public authorities, e.g. through its BWL-Group (Ground, Water, Air). The industry also supports a large number of foundations and associations.

Professorships in toxicology are established within medical faculties at Swiss universities. Problems of toxicology are handled by, amongst other organizations, the Swiss Institution for Accident Insurance (SUVA), while the Swiss Toxicological Information Centre in Zurich under the direction of Professor Dr. F. BORBELY provides telephone information on some 10,000 cases of acute poisoning every year<sup>4</sup>. In the various cantons, too, offices providing information on poisons are being developed. A Federal Institute for Environmental Toxicology at the Federal Institute of Technology, Zurich, is currently in the planning stage. The functions of

this new institute will include the acquisition of necessary documentation, coordination with other institutes in Switzerland and abroad, the carrying out of relevant social research in the fields of ecological micro-analysis and toxicity, the training of qualified personnel and the providing of advice to organizations and individuals.

The *Swiss Working Group for Environmental Research* was formed in 1972. The scientists who are members of this association improve coordination in the sphere of environmental research and work out a policy for Swiss efforts in this area.

As far as *legislation* is concerned there exists an article 24<sup>septies</sup> in the Swiss Constitution about the protection of the environment. Special laws refer to protection of water, to the occupational health and safety and to the handling of poisons. Laws for the protection of the atmosphere and against noise are in preparation, as well as additional administrative regulations.

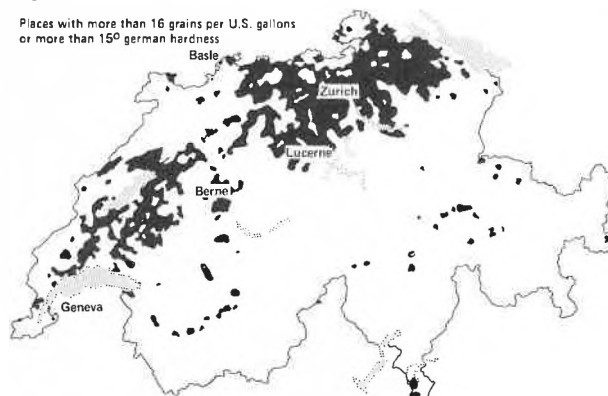
In the following chapters some typical examples within Swiss environmental programs are selected:

### 3. Waste Water Research in Switzerland

Monitoring of water pollution is similar to other industrialized countries. The *condition of Switzerland's waters varies greatly*. For natural reasons the degree of water hardness shows marked variations, sometimes as between one locality and the next, and ranges from extremely soft water in the granite and gneiss regions of the Alps and in the south of Switzerland to extremely hard water in many places in the west and north-east of the country. A map exists showing the geographical distribution of water hardness in Switzerland:

Fig. 4

Places with more than 16 grains per U.S. gallons or more than 15° german hardness



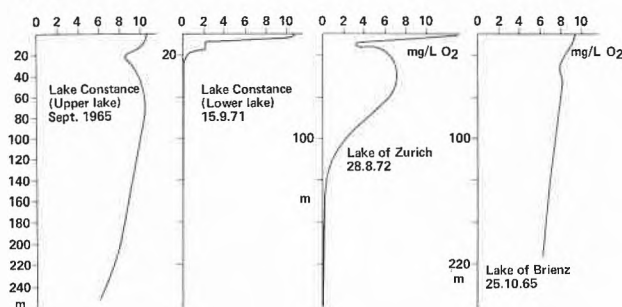
The mean coefficient per head (*m.c.h.*)<sup>5</sup> for *water consumption* in Switzerland varies between 100 litres per day in the mountain regions, 600 litres per day in the towns and 1000 litres per day in the holiday resorts. The *biochemical m.c.h.*<sup>5</sup> rose in Switzerland over the last twenty years by approximately 20% and amounts to 75 grammes per day for unpurified crude water and to 50 grammes per day for purified water. The *m.c.h.* for

sewage sludge<sup>5</sup> is generally assumed to be 1.5 litres per day with a water content of 95%. The *m.c.h.* for phosphorus<sup>5</sup> has risen to approximately 4 grammes per day. In Switzerland roughly one-third of phosphates originate in agriculture, one-third from natural sources, and one-third from domestic waste water (including the residues of washing products). The degree of water pollution also varies considerably. At the present time *one half of all waste water and sewage is being purified by mechanical-biological techniques*. In some localities—still few—there is a *third purification stage* in which noxious substances, especially phosphates, are flocculated out. For the Lake of Constance and the Lake of Geneva there are international commissions for water protection with special laboratories in the different countries involved.

Since we have especially problems of eutrophication and since according to W. STUMM (EAWAG, Dübendorf) 1 mg of phosphorus can create 100 mg of algae with an oxygen consumption of 140 mg, an important part of environmental research in Switzerland deals with this phenomena—especially at the EAWAG. The different lakes behave quite different—also in different years—which is shown when test samples are distributed both vertically and horizontally. Fig. 5 shows the oxygen content of Lake of Constance, of the Lake of Zurich and of the very clean Lake of Brienz.

Fig. 5

Oxygen content of 4 Swiss lakes towards the end of the stagnation period (autumn) in recent years<sup>5</sup> (H. Ambühl)



E. THOMAS<sup>7</sup> has found that the epilimnium (depths greater than 20 metres) in the lower section of Lake Constance contained, approximately, 12,000 tons of oxygen prior to 1940, 7000 tons in 1943, 10,000 tons from 1955 to 1960, 8000 tons in 1961, 7500 tons in 1964 and again 18,000 tons in 1970. Around 1920 the density of algae cells was 40 per cubic meter, around 1965 70,000 algae cells per cubic meter. In the meantime both the colour and transparency of the water have shown marked improvement. This positive development is one result of the introduction of the third stage of purification of sewage, but is also attributable to the favourable weather conditions of recent years which resulted in an

increased inflow of water. The cleaning up of the Lake of Zurich has also produced positive effects.

The chemical oxygen requirement of the Rhine at Schaffhausen amounts to approximately 5 mg/l, at Basle roughly 10 mg/l and at Düsseldorf approximately 20 mg/l<sup>8</sup>. The biochemical oxygen content of the Upper Rhine has fallen since 1954 from 10 mg/l to 8 mg/l (in the Lower Rhine from 5 mg/l to 1.6 mg/l)<sup>9</sup>. It has been proposed by A. E. CHEVALLEY (see NZZ, August 17, 1973) to inject 14400 tons of oxygen per hour into the lake of Geneva.

As the quantities available of oxygen, nitrogen and phosphorus are not proportional to the vegetable cell's needs of the various substances, supplies of the latter are used up at different speeds<sup>5, 10</sup>. In Switzerland it is generally phosphorus which is first totally consumed, with the result that algae growth is controlled. E.g. the phosphorus content of the Lake of Lucerne has on average increased from 1963 to 1971 from 15 µg/l to 25 µg/l, although there were large variations.

Fig. 6

Horizontal distribution of concentrations of phosphorus, nitrate and total pigments in an arm of the Lake of Lucerne.

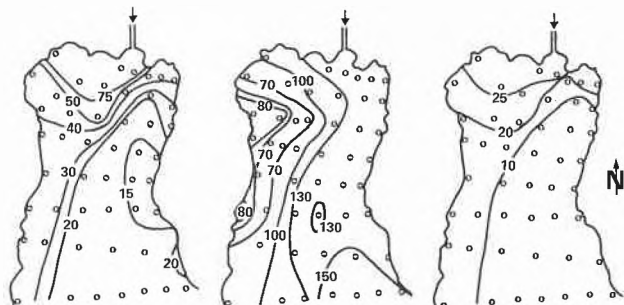


Fig. 1a Horizontal distribution of the total phosphorus concentration in the Bay of Horw (data in µg P per litre)

Fig. 1b Horizontal distribution of nitrate concentration in the Bay of Horw (data in µg N per litre)

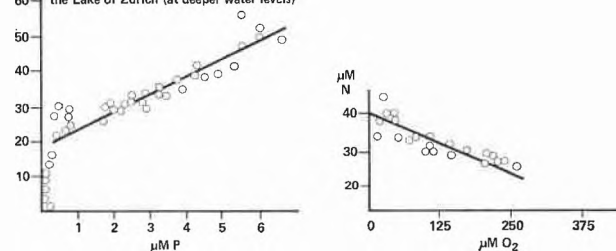
Fig. 1c Horizontal distribution of total pigment in the Bay of Horw (data in µg per litre)

Fig. 6 indicates that a correlation exists between algae production and the concentration of phosphorus, but not with the concentration of nitrates.

The stoichiometric correlations between dissolved nitrogen and phosphorus content and between these two factors and oxygen content were measured in the Lake of Zurich<sup>12</sup>.

Fig. 7

Correlation of the concentrations of dissolved nitrate, phosphate and oxygen in the Lake of Zurich (at deeper water levels)



It can be seen, as already suggested, that where the phosphorus content is zero the nitrate content is still considerable.

Besides university institutes and the chemical industry the Swiss textile industry is also making great efforts to bring pollution levels in waste waters under control. Symposia took place on this subject in Baden, near Zurich, on February 5, May 6 and October 28, 1972<sup>13</sup> during which it was emphasized that material balance sheets are essential if we are to identify the

Fig. 8

Example of day-long tests carried out in flowing water approximately 1 km below the entry point of effluent from a textile finishing plant.

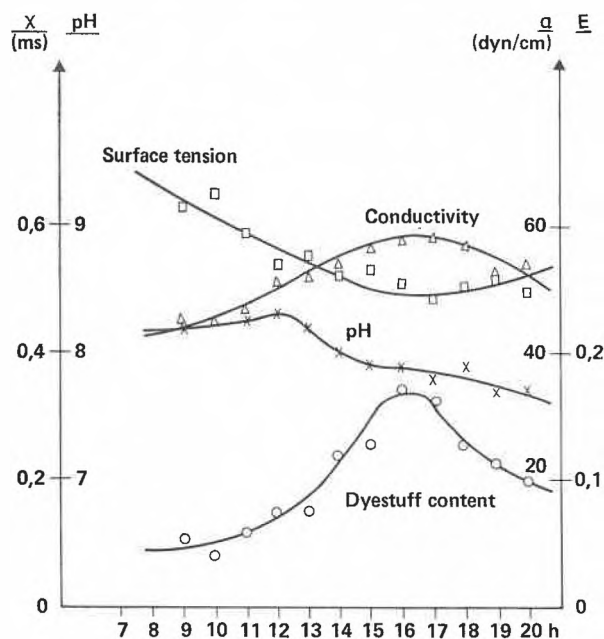


Fig. 9

Elimination of dyestuffs in the effluent purification plant of a textile finishing factory.

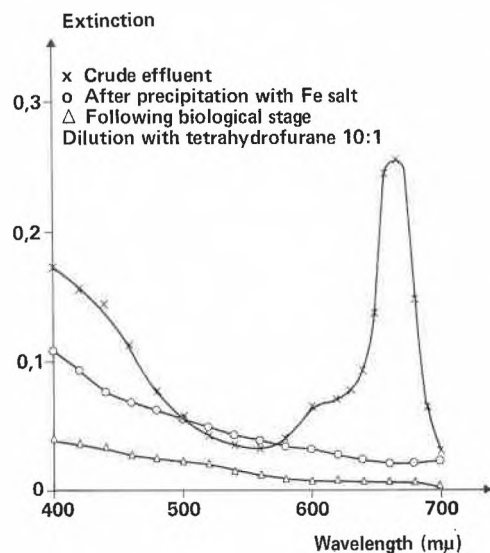
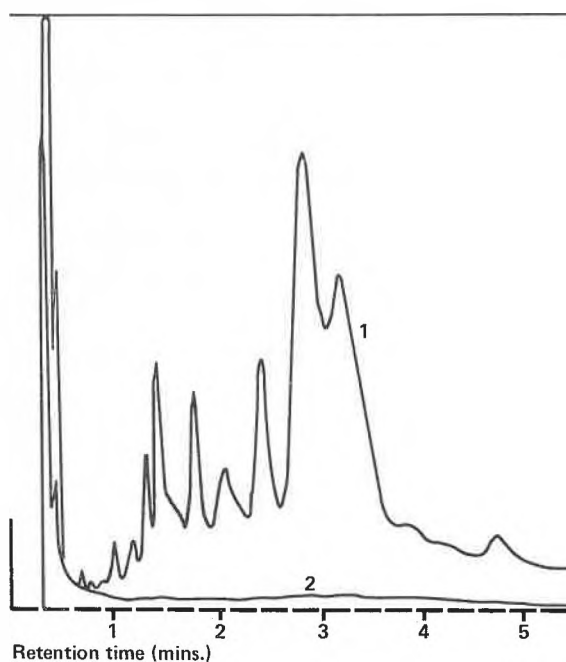


Fig. 10

Gas chromatographic evaluation of effluent in an experimental purification plant in a textile finishing plant (W. Schefer) before and after treatment.



Graph 1: Mixed crude effluent

Graph 2: After three-stage purification by flotation, oxidation and filtration

Carbon disulphide extracts

relevance of waste substances, and also that sampling and analytical measuring techniques must be improved<sup>14</sup>. It is promising to treat the wastes with ferric chloride, neutralizing them to precipitation and filtering them.

In the river Thur the colour of the waste effluent is primarily red because the blue and black dyestuffs are retained in the mechanical-biological purification plants (probably on account of their greater molecular weight, but also in some cases on account of hydrolysis to products which are not easily soluble).

W. SCHEFER (EMPA, St.Gall) following the American example, advocates legally prescribed pollution limits for the textile finishing industry, limits which would then have to be achieved by technological measures<sup>15</sup>. In Figures 8, 9 and 10 W. SCHEFER gives interesting examples for possibilities of monitoring effluents from textile finishing plants.

#### 4. Environmental research in Switzerland on heavy metals

In Switzerland as in other countries a relatively large amount of work is done on lead and mercury in the absence of certainty that these substances are of prime relevance in the Swiss sphere of environmental poisons. Little knowledge is also available on organic metal compounds in the environment.

W. STUMM (EAWAG, Dübendorf) has attempted to draw up a balance sheet for lead in Switzerland<sup>16</sup>. The amount of lead introduced into the environment by human beings in Switzerland is far greater than that originating in natural processes.

Fig. 11

Societal flow sheet on Lead in Switzerland (W. Stumm)

	Lead total tons p.a.	Per surface g/sq. meter/year
Marine aerosol	10 <sup>-4</sup>	2 x 10 <sup>-9</sup>
Continental aerosol	0.4	10 <sup>-5</sup>
Erosion	250	6 x 10 <sup>-3</sup>
Released by combustion of petrol containing tetraethyl lead into air	1.200	0.03 *
From waste from industrial products into water and soil	12,000 approx.	0.3 **

\* For comparison: Average in the USA 0,02 g/sq. meter/year

\*\* For comparison: Average in the USA 0,08 g/sq. meter/year

According to the Swiss guideline policy laid down in 1966 the lead content of waste effluent should not exceed 1.0 mg/l. It is currently being considered whether this value should not be reduced to 0.1 mg/l. The concentration of soluble lead in Swiss rivers lies between 2 and 12 µg/l, which is within the range of the global mean natural lead content of lakes and rivers.

A series of research studies, measurements and commentaries exist on the subject of lead pollution from gasoline<sup>17, 18</sup>. As in the countries of the EEC, gasoline in Switzerland is permitted to have a maximum lead content of 0,63 g/l or half as much as the present permitted level in the USA. Commercial regular grade gasoline contains only 0.25 to 0.50 g/l of lead, while super grade gasoline has a lead content of between 0.45 and 0.63 g/l. From January 1, 1974 the content has to be reduced under 0.40 g/l.

Professor D. HOEGGER of Zurich spoke<sup>19</sup> in Amsterdam on various measurements (Fig. 12):

Fig. 12

Air pollution with Lead from traffic in Switzerland (D. Högger)

	1950	1963	1970	1971
Petrol consumption in Switzerland (tons)	308,000	1,254,000	2,110,000	2,360,000
Lead emission in Switzerland (tons)	130	555	1,108	1,236
Average lead content of street dust in Zurich (o/oo) *	1.04	1.93	0.94	
Average lead content of air in the city of Zurich (µg/m <sup>3</sup> ) **	1.5	2.7	3.8	9.1

\* For comparison: Average of 77 U.S. Cities: 2,0 ‰ (W.F. Hunt et al)  
Los Angeles: 3,4 ‰ (T.-J. Chow)\*\* For comparison: Average in Philadelphia and Los Angeles Downtown: 3 µg/m<sup>3</sup>  
Maximal Concentration: Los Angeles 11 µg/m<sup>3</sup>, Philadelphia 8 µg/m<sup>3</sup>

In looking at the figures for 1970 and 1971 it must be borne in mind that it rained a great deal in 1970 and very little in 1971. The lead content of clover at a distance of 5 metres from the Geneva–Lausanne expressway has been found to be 83 ppm; at 20 metres 23 ppm;

and at 80 metres 8 ppm, all expressed as proportions of the dry weight. These findings are similar to measurements in the USA<sup>20</sup>. Today normal hay contains 10 ppm of lead (dry weight) and milk for human consumption 0.01 to 0.02 mg per litre of lead<sup>18</sup>.

From 1948 to 1972 M. LOB *et al.* determined, for various groups of individuals, the lead content of the blood and the coproporphyrine content of the urine in order to obtain valid data on the possible effect of lead on the health of human beings<sup>21</sup>. The average lead contents of the blood of different population groups are between 14 µg/100 g and 33 µg/100 g, which result is similar to the USA. Only workers in a lead cable factory had a lead content of 75 µg/100 g blood. According to an interesting comparison of H. A. SCHROEDER and I. H. TIPPON<sup>22</sup> the medium lead concentration in total adult human bodies is 122 ppm/ash in nine U.S. cities, 137 ppm/ash in San Francisco, 94 ppm/ash in the Far East, 78 ppm in the Middle East, 63 ppm in Africa and 62 ppm in Switzerland.

Despite the pollution of the environment by lead there is therefore no indication so far among the general public in Switzerland of any increase in the lead content of the blood, or of the levels of coproporphyrine or ALA in the urine, nor have any lead symptoms been detected in clinical tests. But since nobody can say just how far away we still are from the danger zone and since lead is accumulated in the human body, D. HOEGGER and M. LOB advocate a reduction of the lead content of petrol in line with the increase in the number of motor vehicles.

According to R. H. H. RICHTER and CH. SCHLATTER there are no cases on record in Switzerland of the poisoning of domestic or wild animals where this could be attributed with certainty to lead from vehicle exhausts<sup>18</sup>. In the case of herbivorous animals oral intake of lead exceeds respiratory intake by a factor of about 100. Ruminants and horses normally have 5 to 25 µg/100 g of lead in the bloodstream. Levels of up to 150 µg/100 g do not give rise to any clinical symptoms. In order to reach this level of lead content it would be necessary, after all, to increase the average lead content of the hay eaten by such animals by a factor of 15. R. ZUBER<sup>23</sup> has measured the lead contents of different organs of cows, as can be seen from figure 13.

From the last column it results that there is especially a concentration in the liver, the bones and the urine.

According to tests carried out by T. KELLER<sup>18</sup>, the roots of spruce trees assimilate very large quantities of lead from the soil, but this lead appears to remain in the roots, i.e. it is not mobile within the tree. 90% or more of the lead content of year-old spruce twigs and needles adheres to the surface of the plant and can be washed off with diluted acids and detergent solution. The polluted needles show impairment of CO<sub>2</sub> assimilation, but this is not necessarily connected with any possible lead toxicity.

Fig. 13

Lead contamination of cows (R. Zuber)	Lead content of dairy cattle on normal fodder	Lead content of dairy cattle fed for a prolonged period on hay with a lead content of 99 ppm.	Relationship between lead-polluted and lead-free fodder
Muscle (mg/kg fresh substance)	0,08	0,24	3 : 1
Kidney (mg/kg fresh substance)	0,14	1,58	11 : 1
Liver (mg/kg fresh substance)	0,08	1,66	21 : 1
Pelvic bones (mg/kg fresh substance)	1,33	24,99	19 : 1
Udder (mg/kg fresh substance)	0,05	0,56	10 : 1
Dung (mg/kg dry substance)	16,7	215	13 : 1
Urine (mg/litre)	0,04	0,80	20 : 1
Milk (mg/litre)	0,02	0,04	2 : 1
Blood (mg/litre)	0,11	0,14	1 : 1

Since lead tetramethyl and lead tetraethyl are rapidly destroyed in open-air conditions, only small quantities were found in the immediate vicinity of exhaust pipes<sup>24</sup> and none in Zurich's air<sup>25</sup>. In closed parking garages and car service workshops, on the other hand, the atmosphere contains on average 11  $\mu\text{g}$  of inorganic lead per  $\text{m}^3$  as suspended dust and 16  $\mu\text{g}$  of organic lead<sup>24</sup>.

In the following table W. STUMM<sup>16</sup> has worked out a material balance sheet for mercury. The concentration of mercury in the sediment of the more polluted Swiss lakes, and of the Rhone is similar to the concentrations found in the Lake Ontario, the Lake Superior and the Lake Erie<sup>26</sup>.

According to the Swiss guidelines laid down in 1966, the level of mercury content of waste effluent should not exceed 0.1 mg/l. It is currently being examined to reduce this limit to 0.01 mg/l.

The Swiss papermaking industry has not made use of mercury compounds for a number of years<sup>27</sup>.

The use of mercury compounds in agriculture is being carefully monitored and is restricted to the disinfection of seeds<sup>28</sup>. Depending on the preparation used, approximately 0.5 mg of mercury per sq. meter enters the soil annually, whereas the content of mercury from natural sources amounts to 8 to 22 mg per sq. meter. In order to reduce the utilization of mercury compounds the agronomic research stations are working on the resistance breeding of plants and on integrated and biological pest control.

Fig. 14

Societal flow sheet on Mercury in Switzerland (W. Stumm)

	Mercury total tons p.a.	Per surface g/sq. meter/year
Marine aerosol	$10^{-4}$	$2 \times 10^{-9}$
Erosion	0.8	$2 \times 10^{-5}$
Continental aerosol, including evaporation from the earth's crust	0.8 - 8	$2 \times 10^{-4}$
Hg released into the atmosphere as a result of the use of fossil fuels (Switzerland) with a content of 5 ppm, when 10 % of the ash enters the atmosphere.	6	$1,5 \times 10^{-4}$
Artificial Hg load from increased Hg concentration in sediments.	5	up to $1,2 \times 10^{-4}$
Wastes from Mercury consumption (water, soil)	45	$10^{-3}$

The tolerance limit for fish and canned fish products is 0.5 ppm as in the USA and this limit is also being extended to apply to other forms of meat and feeding-stuffs. The cantonal chemist for the city of Basle investigated the mercury content of fish from the Rhine. Levels of 0.2 to 1 ppm (average level 0.47 ppm) were found in the flesh of such fish, and an average mercury content of 3 ppm, with levels in individual cases of up to 15 ppm, were found in the livers of these fish<sup>29</sup>. Since the amount of fish eaten in Switzerland on average is low, and in view of the fact that fish livers are generally discarded when fish are gutted before cooking, this level of mercury content can still be tolerated.

##### 5. Environmental research in Switzerland on halogenized hydrocarbon substances (including pesticides, PCB and solvents)

These investigations were carried out in Switzerland mainly in industry, at agronomic experimental stations and by cantonal chemists. As examples of measurements carried out by the latter, the results of a number of experiments conducted by the cantonal chemists for the city of Basle, M. REFARDT and M. SCHÜPBACH, are quoted here<sup>29</sup>. Approximately 10% of Swiss cheeses and roughly 70% of imported French cheeses were the subject of complaint due to the fact that they contained excessive insecticides. Average insecticide content was:

Fig. 15

Insecticides in cheese (M. Refardt, M. Schüpbach)

	Maximum permissible limits ppm	Insecticides in Swiss cheeses ppm	Insecticides in French cheeses ppm
Lindan & $\alpha$ HCH	0.10	0.08	0.15
Heptachlorepoxyde	0.12	0.00	0.10
DDT & metabolites	0.12	0.07	0.05
Dieldrin	0.12	0.03	0.04
Hexachlorobenzene	0.30	0.04	0.04

Certain samples of milk and butter had also to be destroyed due to the fact that they contained excessive quantities of lindan. The sale of eggs and frozen whole egg from Eastern Countries was also prohibited because of excessive DDT content. It is interesting that cigarettes contain, on average, 13 ppm DDT. In smoking tests carried out at the cantonal laboratory in Lausanne it was shown that 8 to 15% of DDT residues were still present in smoke condensate. In the case of heavy smokers this residual DDT load from cigarettes has a greater effect than that from foodstuffs. In Basle breast milk from healthy mothers contains on average 1 ppm hexachlorobenzene and 5.5 ppm DDT and metabolites. Since 1962 no DDT is produced anymore in Switzerland.

A relatively large number of investigations are carried out on the content of organic chlorine compounds in the Rhine. Approximately 5 to 10% relate to herbicides and pesticides, but the majority is accounted for by solvents. The Upper Rhine (flowing out of Switzerland) contains roughly 5 ppt PCB whereas the Main has a content of 80 ppt PCB. The Rhine at Bingen has an average daily "throughput" of approximately 25 kg lindan, 2 kg PCB, 1 kg endosulfan and 0.1 kg DDT<sup>30</sup>. Fish in Lake Constance contain 0.2 ppm PCB, while those at Karlsruhe and Düsseldorf contain 8 ppm and 17 ppm PCB respectively, whereas fresh waterfishes in the USA contain 0.2 to 100 ppm on wet weight.

Figures 16 to 18 give a selection of typical scientific projects which have been accomplished by the Swiss chemical industry. It has been found that in the dege-

neration of *halogenized urea herbicides* in animals, in vegetable matter and in the soil, N-demethylation or N-demethoxylation occurs<sup>31</sup>.

The same scientists have been able to show that these primary urea substances in animals and plants are not further hydrolysed to produce the appropriate anilines. In contrast, this reaction does take place in the soil in the presence of special micro-organisms. On the other hand it was established that  $\beta$ -D-glucosides occur in plants<sup>32</sup>.

*Thiometone* is a systemic insecticide to combat plant lice (aphids) and spider mites<sup>33</sup>.

Thiometon (O. Jucker)

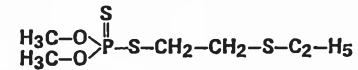


Fig. 16 (H. Geissbühler, G. Voss)

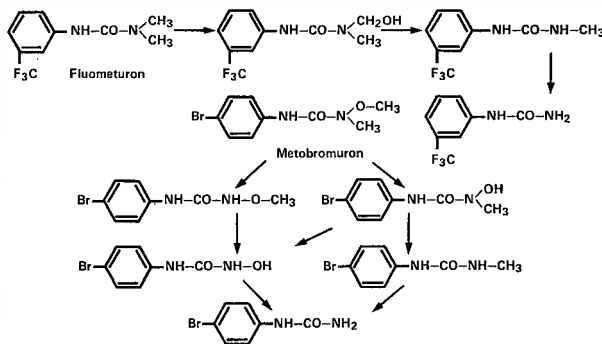
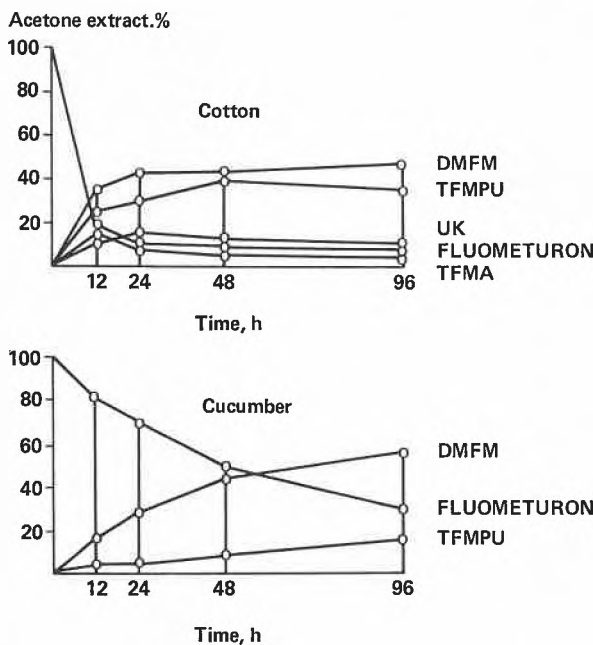


Fig. 17

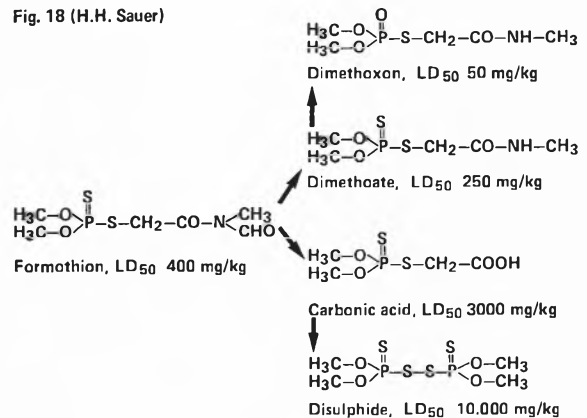
Amounts of <sup>14</sup>C-labelled fluometuron and its radioactive metabolites as a function of time in cotton and cucumber leaves. DMFM, 3-(3-trifluoromethylphenyl)-1-methylurea; TFMPU, 3-trifluoromethylphenylurea; TFMA, 3-trifluoromethylaniline; UK, unknown metabolite (H. Geissbühler, G. Voss)



It is relatively non-toxic to warm blooded animals. Residual analysis based purely on measurement of the inhibition of cholinesterase is not suitable as the limit of enzymatic identification is roughly 10 ppm. Nor do colour or precipitation reactions lead to success. On the other hand thiometone—which is not stable in plants—and its metabolites, the sulfoxide and the sulfone, can be very effectively separated by paper chromatography and identified with bromine and fluoresceine with an identification limit of 0.04 ppm.

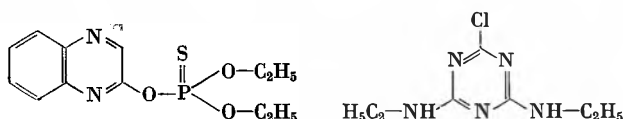
*Formothione* has an oral LD<sub>50</sub> in rats of approximately 400 mg/kg and is the active substance in the systemic insecticide Anthio<sup>34</sup>. The half-value time of this compound is approximately one day and the following metabolism has been established:

Fig. 18 (H.H. Sauer)



It is interesting to note here that, while considerable quantities of the more toxic dimethoates and dimethoxones occur, the less toxic by-products, carbonic acid and disulphide, operate synergistically with the result that greater long-term effects with lower quantities of the insecticide can be observed. Just how thoroughly the chemical industry provides documentation on new pesticides can best be judged from the example of Anthio 33. There are three brochures in existence:

*General Aspects* with 37 pages, *International Recommendations* with 21 pages and *Bibliography* with 20 pages and 170 items. This literature contains data on the following aspects: Analytical identification methods with an identification limit of 0.06 ppm, the nature of biological effects, metabolism in rats (non-toxic by-products occur which are eliminated), teratogenic, embryo-toxic, neurotoxic and chronic tests on rabbits, rats and dogs (no effects were observed in normal use), and finally on regulations for utilization and first aid measures. Residues of contact and stomach insecticides such as Ekalux 25 (active substances: quinalphos and its metabolite) and triazine herbicides such as Simazine



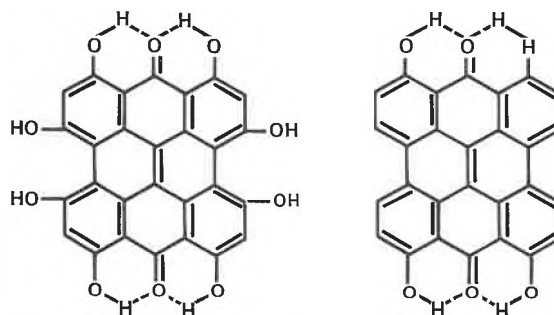
are best separated and identified by extraction, cleaning e.g. on Florisil or alumina oxide and sodiumhydrogen sulfate, followed by concentration, and gas chromatography using, for example model 1740-1 Varian Aerograph gas chromatography equipment<sup>35,36</sup>. Approximately 80% of the substances can be reidentified and the identification limit is in the region of 0.002 ppm.

## 6. Environmental research in Switzerland on non-halogenized hydrocarbons

As in other countries non-halogenized hydrocarbons in the environment originate to more than 50% from traffic, to about 10% from heating systems and to a small amount from industrial accidents. In Basle a benzpyrene level of 2 to 15  $\mu\text{g}/1000\text{ m}^3$  air was established in 1963 (for comparison: San Francisco 7.5  $\mu\text{g}/1000\text{ m}^3$ , London 46  $\mu\text{g}/1000\text{ m}^3$  and Hamburg approximately 200  $\mu\text{g}/1000\text{ m}^3$ )<sup>17</sup>. The quantity of benzpyrene inhaled by an inhabitant of Zurich is probably approximately the same as that inhaled by a person smoking 5 to 6 cigarettes per day, i.e. an annual amount of approximately 70  $\mu\text{g}$ . This is roughly the same amount as in Los Angeles and San Francisco, which have an oxidizing atmosphere, but something like 5 times less than is the case in other American cities where, as in Zurich, the atmosphere is reductive<sup>37</sup>. In respect of the quantities of polycyclic aromatics in waters<sup>38</sup> the basic concentration in ground water is 10 to 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , the Rhine at Stein am Rhein and Lake of Zurich in summer, autumn and winter contain app. 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , the Lake of Zurich in spring contains app. 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , the Rhine at Rheinfelden, near Basle contains app. 300  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , the Middle and Lower Rhine app. 2000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  and the effluents from biological sewage plants contain about app. 50,000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

The quantities measured in Swiss rivers and lakes are, *per se*, too low to be significant for carcinogenesis since larger quantities are ingested orally with foodstuffs and because 3,4-benzpyrene assimilated orally is much less of a hazard than if absorbed through the skin. In this connection reference should be made to the important scientific studies carried out by a Swiss in the USA, Dr. M. BLUMER in Woods Hole. Dr. BLUMER differentiates between natural and synthetic organic compounds in the water and in the earth. He was able to demonstrate the occurrence in fossilized water lilies in the Bernese Jura Mountains of fossilized organic pigments, namely polycyclic hydroxyquinones such as, for example:

Organic pigments in petrifications in the Swiss Jura (M. Blumer)



He also found natural 3,4-benzpyrene in various soils.

*Lower molecular organic pollutants* (with boiling points between 60°C and 200°C)—in the air and in particular vehicle gasoline—were determined by K. and G. GROB<sup>25</sup> using a gas chromatograph manufactured by Carlo Erba, of Mailand and model CH 5 Varian MAT mass spectrometer. The air components were first enriched with very fine-grain active carbon (25 mg carbon to 100 to 20,000 liters of air) and were subsequently extracted with carbon disulphide or recovered by evaporation. Recovery under the conditions described was complete.

As can be seen from Fig. 19 the organic pollutants in the Zurich city atmosphere consist mainly of unchanged gasoline from motor vehicles.

The only compounds in the air not found in gasoline were tetrachlorethanes (16) or limones (39a). The latter is a natural pollutant from vegetable sources.

The presence of heptane (4) and octane (10) are mainly attributable to gasoline, whereas nonane (18), decane (27), undecane (39) and dodecane (49) have their origin in diesel oil or domestic heating oil. A number of iso alkanes also originate from diesel oil.

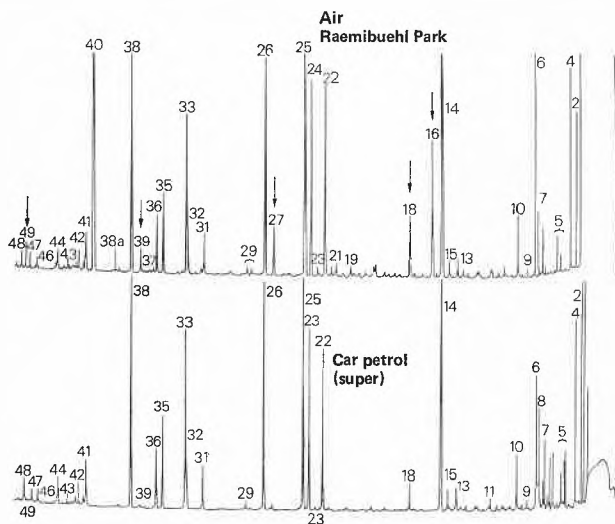
In Zurich and in Baden the following average levels for 1964/65 were measured: 0.01 ppm isobutane, 0.02 to 0.03 ppm *n*-butane and 0.01 to 0.03 ppm isopentane, which is about half the measured levels in Los Ange-

Fig. 19

## Hydrocarbons in Zurich Air (K. Grob and G. Grob)

Top: 100 litres of air vacuum-fed through a filter containing 25 mg active carbon; filter extracted with carbon disulphide; 2 microlitres of the solution injected directly into capillary glass column 88m/0.32 mm, coated with Ucon LB 550 and Ucon HB 280, at 25°C then programmed to 120°C.

Below: Solution of super grade petrol and carbon disulphide (1,000 : 1) chromatographed under conditions identical to those for the solution of atmospheric substances. For key to signals see table below. Signals in respect of substances occurring exclusively in the air or in greater concentration are indicated by arrows.



## Key to the substances identified in the illustrations (K. Grob and G. Grob)

1 n-hexane	14 toluene	27 n-decane	40 inner standard (1-chlorooctane)
2 isomeric heptane	15 isononane	28 isodecane	41 1, 2, 3-trimethyl benzene
3 isoheptane	16 tetrachloroethane	29 iso undecane	42 propylmethyl benzene
4 n-heptane	17 isonones	30 ethenyl benzene	43 C <sub>4</sub> benzol
5 isomeric octanes	18 n-nonane	31 propyl benzene	44 ethyldimethyl benzene
6 benzene	19 isodecane	32 4-ethyl toluene	45 benzaldehyde
7 isooctane	20 n-nonene	33 3-ethyl toluene	46 ethyldimethyl benzene
8 isooctene	21 isodecane	34 ethenyl benzene	47 isopropylmethyl benzene
9 isomeric octanes	22 ethylbenzene	35 2-ethyl toluene	48 isopropylmethyl benzene
10 n-octane	23 isodecane	36 1, 3, 5-trimethyl benzene	49 n-dodecane
11 isonones	24 p-xylene	37 iso-undecane	50 indene
12 isonones	25 m-xylene	38 1, 2, 4-trimethyl benzene	51 1, 2, 4, 5-tetramethyl benzene
13 isomeric nonanes	26 o-xylene	39 n-undecane	52 1, 2, 3, 5-tetramethyl benzene
		39 a limones	

les<sup>37</sup>. It was possible to identify indene (5) and benzaldehyde (45) directly behind the exhausts of motor vehicles but not in the atmosphere: they are therefore obviously short-lived compounds<sup>25</sup>. On the other hand, relatively high quantities of aromatics were detected, e.g. on Friday March 17, 1972 between 7.30 a.m. and 8.00 a.m. (rush hour) as is shown in the following table:

Fig. 20

## Aromatics in Zurich streets (K. Grob and G. Grob)

	Milchbuck (highest concentrations)	Average of 9 measuring locations
Benzene	74 ppb	app. 35 ppb
Toluene	121 ppb	app. 50 ppb
m-Xylene	48 ppb	app. 20 ppb
n-Nonane	4 ppb	app. 2 ppb
n-Decane	2 ppb	app. 1 ppb

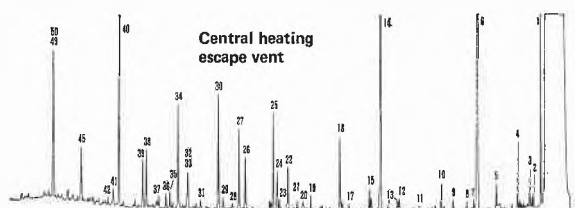
For comparison: Toluene in Los Angeles: 90 ppb (W.A. Lonneman et al)<sup>39</sup>

From Fig. 21, which with respect to concentration is also comparable with Fig. 19, it can be seen that approximately the same amounts of waste fumes are found in the outlet vent of central heating systems. Central heating thus plays a minor part as a source of pollution for organic substances. At Zurich-Kloten airport only relatively weak signals of normal alkanes and benzenes were found, owing to the fact that the kerosene in jet engines is very largely consumed.

Fig. 21

## Comparison of waste fumes from a central heating vent and the atmosphere at Zurich-Kloten Airport in a gas chromatogram.

In each case 100 litres of waste fumes was collected and analysed under identical conditions as for Figure 1. Above: undiluted waste fumes from the central heating escape vent of a three-family house, collected with the heating flame ignited. Below: Samples collected between the west runway and the west hangar of Zurich Airport at midday during a quick succession of take-offs. A light northwest wind bore the fumes to the measuring point. For the strangement of the signals see the table.



Mainly normal alkanes, together with pyrolysis products such as benzenes (6); total of organic substances not greater than in an urban atmosphere.



Mainly normal alkanes, some benzenes (6), on the whole low pollution owing to the high degree of combustion in jet engines.

According to the guide line policy laid down in 1966 on the properties of waste effluents to be discharged, the level of hydrocarbon content must not exceed 10 mg/l where such wastes are discharged into rivers, or 20 mg/l where the effluents enter a sanitation system connected to a mechanical-biological sewage plant. Determination of hydrocarbon content is carried out by the extraction of pentane and infra-red spectroscopy.

A recent study showed that the total level of organic carbons in Zurich's water supply was less than 1 mg C/l; less than 1 mg C/l in the Lake of Zurich and approximately 8 mg C/l after the river Aare enters the Rhine<sup>8, 40</sup>. The average level of inorganic carbons was approximately 5 times greater. It is interesting to note that these figures fluctuate depending on the water level, apparently because the self-cleaning effect is better when the water level is dropping (faster rate of flow). In addition to chlorinated organic compounds, more highly alkylated benzenes (e.g. butyltoluene, diethylbenzene,

tributylbenzene, and diphenyl), phthalic acid esters and butyl-substituted cresols were found.

Switzerland's surface waters—and particularly their sediments—contain substantial quantities of petroleum products. As a result of motor vehicle traffic approximately 1600 tons of lubricating oil and roughly 5000 tons of petrol (*via* the atmosphere) enter these waters annually. This represents approximately 7 g hydrocarbons per m<sup>2</sup> per year<sup>41\*</sup>.

**7. Environmental research in Switzerland on air hygiene (with special reference to inorganic gases such as SO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, HF)**

Fig. 22

The air in the city of Zurich contains, on average, the following pollutants:

20 ppm	carbon monoxide	
0.1 ppm	aromatics	(0.05 ppm toluene + 0.03 ppm benzene + 0.02 ppm m-xylene)
0.07 ppm	aliphatics	(0.01 ppm isobutane + 0.03 ppm n-butane + 0.03 ppm isopentane)
0.04 ppm	sulphur dioxide	
0.03 ppm	formaldehyde	
0.03 ppm	nitrogen dioxide	
130 µg/m <sup>3</sup>	floating dust	(containing 8 µg/m <sup>3</sup> 3.4 benzpyrene and 5 µg/m <sup>3</sup> lead oxide)

For comparison: Average of Chicago, Cincinnati, Denver, Philadelphia, St. Louis and Washington: 42

5 ppm	carbon monoxide
0.04 ppm	sulphur dioxide
0.03 ppm	nitrogen dioxide
100 µg/m <sup>3</sup>	floating dust

The composition shown here is typical for a city in central Europe. According to a study carried out in 1972 by the OECD, SO<sub>2</sub> occupies—in terms of priority—the leading position in central Europe whereas, in the United States, it is only in position no. 8<sup>43</sup>.

W. STUMM (EAWAG, Dübendorf) attempted to estimate the sulfur dioxide cycle in Switzerland<sup>16, 44</sup>. The concentration in the air of Switzerland correspond pretty closely to the level which one might expect in view of the annual consumption of heating oils. Obvious-

\* Since this lecture in Athens in April 1973 K. and G. GROB have published another important paper about organic pollutants in different waters in Zurich (see NZZ of September 10, 1973). Although their experiments are still progressing, they found provisionally the following order of magnitude of pollution:

Source of the water	Gasoline from motorcars	Tetrachloro-ethylene	Hepta-decane (natural from algae)
Lake: Surface	2,0 ppb	0,05 pph	20 ppt
Lake: Depth	0,1 pph	0,08 pph	2 ppt
Spring Water	0,1 pph	0,002 pph	0,6 ppt
Groundwater	0,8 pph	0,2 pph	0,1 ppt
Accident with Heating Oil	20,0 ppb	1,5 pph	

It can be concluded that the drinking water is still very clean. However K. and G. GROB suggest that one should know more about the source (gasoline from the individual traffic precipitated from the atmosphere is most important), about the differentiated dangers of the different pollutants and about the interactions between atmosphere and waters, as well as about the role of natural and artificial filtering systems.

ly this source of sulfur input has already outstripped the natural processes in terms of importance.

Fig. 23

Societal flow sheet on Sulfur in Switzerland (W. Stumm) (SO<sub>2</sub> is calculated by its sulfur content)

	g/sq. meter/year
In rain (For comparison: average in West Germany peak level in industrial regions up to	1,4 (8,9) (100)
Re-circulated by the sea (calculated from global rating)	0,06
Erosion	0,3
Combustion of heating oil in Switzerland (Consumption 1969: 7.5 x 10 <sup>6</sup> tons of oil with an average sulphur content of 0.6 %)	1,1

The SO<sub>2</sub> content of the air in Swiss towns is on the increase, since the amount of oil consumed is rising faster than the rate at which the sulfur content of oil is being reduced<sup>17, 29, 37, 45, 46</sup>. The maximum average daily level in December reached approximately 30% of the winter load limit of 0.3 ppm SO<sub>2</sub> imposed by the Federal Commission for Air Hygiene in 1964. The maximum concentration during a period of twenty-four hours tend to be rather less favourable than those for the majority of German cities, in particular Munich, Frankfurt and Cologne<sup>45</sup>, in spite of the fact that the winters of 1970/71 and 1971/72 were relatively warm.

The sulfur dioxide content of the atmosphere in rural regions is still low, amounting to a daily average of less than 0.01 ppm, even in areas with industry, such as cement factories and refineries<sup>17, 47</sup>.

Coniferous trees are particularly susceptible to danger from SO<sub>2</sub> since their organs of assimilation build up concentrations of SO<sub>2</sub><sup>17</sup>. Crops go through critical periods such as, for example, the period of blooming. An annual average of 0.02 ppm SO<sub>2</sub> can lead to a slower rate of growth in coniferous trees and an annual level of 0.07 ppm SO<sub>2</sub> can result in the extinction of such trees<sup>47</sup>. The situation in Basle is that only robust plane trees, robiniae (false acacia) and pointed-leaf maple trees can be planted and these reach a maximum age of only 60 years instead of 100 to 300 years. Limes, whitethorns, rowans and chestnut trees can no longer stand up to the atmosphere<sup>48</sup>.

The measurement technique used for SO<sub>2</sub> is that developed by WEST and GAEKE Baton Rouge using an aqueous solution of sodium tetrachlor-mercurate with p-rosaniline hydrate of chlorine and formaldehyde acidified with hydrochloric acid, or the automatic monitoring with so-called Liesegang bells or for instance an Ultragas VES analyser manufactured by the Westhoff Company<sup>29</sup>.

In regard to legislation on the subject of air hygiene D. HOEGGER and the Federal Office for Energy<sup>47, 49</sup> postulate the objective of keeping the atmosphere as clean as possible (see Fig. 24).

Fig. 24

The following measures to combat air pollution by sulfur dioxide are under consideration in Switzerland (Federal Office for Energy):

- improved control of oil heating systems
- limiting of the sulphur content of oil for domestic heating to 0.5 %
- limiting of the sulphur content of oil for industrial use to 2 %
- improved insulation of houses with a view to reducing fuel consumption
- promotion of remote heating installations for residential areas.

The general level of air pollution should not exceed the 1970 level, which means further reduction of the sulfur content in oil. Where hazards already exist reduction of pollution should be effected. This would be simpler than laying down limit values for emissions and monitoring such values. It is unclear, however, how local variations should be handled.

For carbon monoxide-monitoring self-registering Uras devices manufactured by HARTMANN and BRAUN and Unor-co analysers are used<sup>29, 37</sup> in different cities in Switzerland. As shown in Fig. 22 the levels found at specific places were rather high and reached up to 40% of the maximum concentration which would be allowed for occupational safety. It is discussed to overtake the U.S. legislation<sup>50</sup>.

A test study carried out on 71 traffic policemen in Zurich showed that prolonged exposure to 20 ppm carbonmonoxide results, in the case of non-smokers, in approximately 4% CO haemoglobin. A level of more than 5% can lead to certain disturbances of the central nervous system (impairment of the sense of time and of vision) and to heart and circulatory symptoms<sup>51</sup>. Since in the case of smokers a further 6% CO haemoglobin is formed, the risk here is greater.

The levels measured in Switzerland for nitrogen dioxide and ozone are roughly ten times smaller than those in Los Angeles. Since solar radiation is also lower, no oxidizing smog nor has any peracyl nitrite been observed yet, mainly because Switzerland's atmosphere tends to be of a reductive nature.

The second report of the Federal Commission for Air Hygiene 1962–1967 contains data on fluorine as hydrogen fluoride, silicon fluoride, aluminium fluoride, etc., in the atmosphere<sup>17, 23</sup>. This is an immission which is quite important in some areas with alumina and ceramic industry such as the lower Rhone Valley and the neighbourhood of Rheinfelden; concentrations of fluor amounting to 5 to 25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  were measured. Cattle in the Valais show symptoms of fluorosis, and deaths among bees have also been observed as a result of the ingestion of pollen containing fluorine. For plants—particularly apricots and vine—fluorine is roughly 100

times more toxic than  $\text{SO}_2$ . Assimilation performance shows marked impairment. Peroxidase activity (this enzyme controls lignification (becoming woody) of the vegetable tissues) increases<sup>17, 52</sup>.

## 8. Conclusions

Within a short review it is not possible to give a complete and fair summary of all the environmental programs under way in one country. Of course besides the sciences the arts are important, besides short sight questions long term questions have to be answered and total approaches have to be considered. Since the Halifax-Athens-Symposium deals with the analytical chemistry of pollutants the present paper is more related to the actual work done in Switzerland as far as air and water hygiene, leaving out the important fields of environmental research on soils, solid wastes, agriculture, food and toxicology. This is again a very arbitrary selection within a very complex field of research. Some examples demonstrate however that there is an activity in Switzerland in this nowadays so important area. Perhaps what is needed in Switzerland as well as in other countries is an evaluation of the relevance of the different questions to elaborate a list of priorities: It is just not possible in a small country to work in every field which seems to be interesting. On the other side it has to be taken in account, that some basic informations are still missing to make an evaluation of the relevance of many questions possible not speaking of the interdependence between problems and sciences and arts. This needs additional research work and an improved information exchange between the different countries to avoid double work.

An other field where there is still much to do in view of future shortage of raw materials and to avoid pollution is of course recycling, which neither could be covered sufficiently within this paper. In the industry sludge of iron oxid, wastes of sulfuric acid and solvents are for instance recycled<sup>1, 53</sup>. Apart 1.3 million tons of domestic refuse, 1 million tons of commercial and industrial waste and 1 million tons of sewage sludge have to be disposed in Switzerland annually<sup>54</sup>. Expenditure on collection and processing refuse is probably of the order of 100 million dollars or 16 dollars per head of population. 1.7 kg of sulfur dioxide, 1.4 kg of chlorhydrogen and 0.6 kg of nitrogen oxide are emitted for every ton of refuse incinerated. Actually 20,000 tons of fertilizers could be recycled annually from refuse<sup>54</sup>. It may just be mentioned that special institutes make research for the utilization of refuse slag in road construction<sup>55</sup>. From 180 kg of combustible refuse per head of population one gets 65 kg of crude refuse slag. It contains the same components as Portland cement. Its resistance and stability are consequently unaffected to a surprising degree by water and frost. Its grain structure is also favourable.

## References

- 1 E. MERIAN (Basle), *Chimia* 26 (1972) 115; Booklet CIBA-GEIGY, *Chemistry and Environment*, Fall 1972.
- 2 *Gesundheitstechn.* 1972, 12, 257; *Chem. Rdsch.* 26 (1973) No. 14, p. 14 and 23.
- 3 H. HÄBERLING (Basle), *Chem. Rdsch.* 26 (1973) No. 8, p. 11; H. GUBSER, CIBA-GEIGY-Rdsch. 1972/4.
- 4 See also F. A. BUXTORF, *Chem. Rdsch.* 25 (1972) 559.
- 5 A. HÖRLER (Zurich), *2nd European Sewage and Refuse Symposium, Munich, November 1972*.
- 6 H. AMBÜHL (EAWAG, Dübendorf), *Symposium of the European Federation for the Protection of Waters, Zurich, October 1972*.
- 7 NZZ, September 3, 1972, and March 4, 1973.
- 8 H. SONTHEIMER (Karlsruhe), *Chemie in unserer Zeit* 6 (1972) 175.
- 9 *Air & Water News* 6 (1972) No. 45, p. 7.
- 10 R. GÄCHTER (EAWAG, Dübendorf), *EAWAG News* 1 (January 1973).
- 11 R. WÄCHTER et al., *Schweiz. Z. Hydrolog.* 33 (1971) 66.
- 12 P. ZIMMERMANN, *Schweiz. Z. Hydrolog.* 23 (1962) 342; NZZ, October 26, 1972; W. STUMM and E. STUMM-ZOLLINGER (EAWAG, Dübendorf), *Chimia* 22 (1968) 325.
- 13 E. MERIAN (Basle), *Textilveredlung* 8 (1973) 43.
- 14 E. ISELIN (Basle), *Lecture Baden, February 1972; Textilveredlung* 8 (1973) 18.
- 15 W. SCHEFER (EMPA, St. Gall), NZZ, October 11, 1972.
- 16 D. M. IMBODEN und W. STUMM (EAWAG, Dübendorf), *Chimia* 27 (1973) 155.
- 17 *2nd Report of the Federal Commission for Air Hygiene 1962-1967*, p. 17/8, 19, 29-31, 40.
- 18 *The Problem of the Lead in Gasoline, Report of the Federal Office of Health 1971* with contribution of D. HOEGGER (Zurich), E. GARTENMANN (EMPA, Dübendorf), W. JUTZI (EMPA, Dübendorf), M. LOB and P. DESBAUMES (Lausanne), R. H. H. RICHTER and CH. SCHLATTER (Berne), E. BOVAY (Liebefeld) and TH. KELLER (Birmensdorf).
- 19 D. HOEGGER (Zurich), *International Symposium "Environmental Health Aspects of Lead", Amsterdam, October 1972*.
- 20 R. E. LANE, *Brit. J. Ind. Med.* 6 (1949) 125.
- 21 M. LOB, M. GUILLEMIN and M. VALLOTON (Lausanne), *International Symposium "Environmental Health Aspects of Lead", Amsterdam, October 1972*.
- 22 H. A. SCHROEDER and I. H. RIPTON, *Arch. Environm. Health* 17 (1968) 965.
- 23 R. ZUBER (Liebefeld), *Chem. Rdsch.* 25 (1972) 450.
- 24 H. PREIS (EMPA, Dübendorf), private communication.
- 25 K. GROB and G. GROB (Zurich), NZZ, August 7, 1972.
- 26 FR. A. VOEGE, *Symposium "Mercury in Man's Environment", Ottawa, February 1971*.
- 27 NZZ, November 27, 1972.
- 28 NZZ, May 16, 1972.
- 29 *Report 1971 about Foodstuff-Control in the Canton of Basle City*.
- 30 F. SELENKA (Mainz), *2nd Symposium on "Water and Plant Protection Agents", Berlin, June 1972*.
- 31 H. GEISSBÜHLER, G. VOSS et al. (CIBA-GEIGY), *Pesticide Terminal Residues, International Symposium, Tel Aviv 1971*.
- 32 Relatively complete surveys about biodegradation of pesticides, were published by H. O. ESSER (CIBA-GEIGY) in *Medelingen Fakulteit Landbouwwetenschappen Gent* 35 (1970) 753, in *Pesticide Terminal Residues, International Symposium, Tel Aviv 1971*, and by E. KNÜSLI, A. GAST and P. DUBACH in *Residue Rev.* 32 (1970).
- 33 O. JUCKER and C. KLOTZSCHE (SANDOZ), *Mitt. Lebensm. Hyg.* 1958, Nr. 5.
- 34 H. H. SAUER (SANDOZ), *J. Agr. Food Chem.* 20 (1972) 578.
- 35 H. H. SAUER (SANDOZ), R. MAES et al. (Utrecht), *Bull. Environm. Contam. & Toxicol.* 11 (1974) Nr. 2.
- 36 K. STAMMBACH et al. (CIBA-GEIGY), *Z. anal. Chem.* 228 (1967) 23.
- 37 E. GRANDJEAN et al. (Zurich), *Atmosph. Environm.* (Pergamon Press) 4 (1970) 489, *Z. Präventivmed.* 15 (1970) 87, *Rev. Polytechn.*, Fall 1971, NZZ, March 13, 1972, and Thesis ETH of A. DEUBER, TH. MÜLLER and R. SCHAAD.
- 38 J. BORNEFF (Mainz), *Symposium on Evaluation of Hygenic-toxic Waterpollutants*, Berlin, March 1973.
- 39 W. A. LONNEMAN et al., *Environm. Sci. Techn.* 5 (1971) 1009.
- 40 CH. BANNERT (Zurich), NZZ, May 24, 1971.
- 41 W. STUMM (EAWAG, Dübendorf), *Lecture Rüschiikon/Zürich, November 3, 1972*.
- 42 *3rd Annual Report 1972 of the U.S. Council on Environmental Quality*.
- 43 *Problèmes concernant la gestion dans le domaine de l'air et études-techniques y afférentes*, OECD, Paris 1972, p. 169.
- 44 See also R. ZUBER (Liebefeld), *Mitt. Lebensm. Hyg.* (Berne) 53 (1962) 499.
- 45 W. HESS (Zürich), *Chem. Rdsch.* 25 (1972) 1363; NZZ, March 19, 1973.
- 46 P. GLOGG (Zurich) and G. JACCARD (Lausanne), see E. GRANDJEAN, NZZ, March 3, 1972.
- 47 D. HOEGGER (Zurich), NZZ, January 13, 1973, March 22, 1973, and March 26, 1973; see also TH. MÜLLER, NZZ, January 13, 1973, in relation to the planned refinery of Sennwald.
- 48 City gardeners R. ARIOLI (1940-70) and H. BÜHLER (since 1970), *Basler Nachrichten*, February 24, 1973.
- 49 Reply to a motion by National Councillor E. BIERI, see NZZ, December 5, 1971.
- 50 NZZ, November 30, 1972; March 7, 1973; April 17, 1973.
- 51 P. SCHAETZLE et al., *Z. Präventivmed.* 10 (1965) 367; A. GILGEN, *Schutz unseres Lebensraumes*, ETH Zurich 1970.
- 52 TH. KELLER (Birmensdorf), *Schutz unseres Lebensraumes*, ETH Zurich 1970.
- 53 E. MERIAN, *Chem. Rdsch.* 26 (July 4, 1973) No. 27.
- 54 R. BRAUN (EAWAG, Dübendorf), *Schutz unseres Lebensraumes*, ETH Zurich 1970; NZZ, January 28, 1973, see also *Basler Nachrichten*, April 2, 1973, and NZZ, April 12, 1973.
- 55 R. HIRST, NZZ, April 2, 1973, August 16, 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)

On the Catalase-Like Activity of  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -Tetra (*p*-sulfonatophenyl) porphinato-Cobalt (III)\*<sup>1</sup>

## Summary

The disproportionation of  $H_2O_2$ , catalyzed by the  $Co^{III}$  complex of tetraphenylporphine-tetra-*p*-sulfonate (TPPS), was investigated in the pH range 5 to 10 by measuring the initial rate,  $v_0$ , of the increasing concentration of  $O_2$  (25°,  $I = 0.1$ ). In the pH range 5 to 7  $v_0$  is proportional to  $[H^+]^{-1}$ , in the pH range 7.5 to 9  $v_0$  is independent of the pH, and in the whole pH range  $v_0$

is proportional to  $[Co^{III}TPPS]$ . At pH 5.2  $v_0$  is proportional to  $[H_2O_2]^2$  and at pH 8.2 to  $[H_2O_2]$ . This is evidence that in the higher pH range the catalyst is present as a peroxo complex,  $Co^{III}TPPS(OOH^-)$ . A reaction scheme that is in accord with these results is suggested.

<sup>1</sup> Preliminary communication. Part XXVIII of "Metal Ions and Hydrogen Peroxide". Part XXVII: P. WALDMEIER and H. SIGEL, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 35 (1973) 1741.

<sup>2</sup> P. WALDMEIER and H. SIGEL, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 2174.

\* Received August 23, 1973.

That certain  $\text{Co}^{\text{III}}$  complexes are catalysts for the decomposition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  [eq. (1)] was already shown with  $\text{Co}^{\text{III}}$ -hematoporphyrin IX<sup>2</sup>.



To learn more about the qualities of such catalysts, we studied now the catalase-like activity of the  $\text{Co}^{\text{III}}$  complex of  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -tetraphenylporphine-tetra-*p*-sulfonate (TPPS)<sup>3</sup> by measuring with an oxygen-sensitive electrode the initial rate,  $v_0$ , of the  $\text{O}_2$  formation ( $v_0 = d[\text{O}_2]/dt$ ;  $\text{mol l}^{-1} \text{sec}^{-1}$ )<sup>2</sup>.

First, the dependence of  $v_0$  on pH was investigated at a constant initial concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and a constant concentration of  $\text{Co}^{\text{III}}$  TPPS. In Figure 1 the results are shown for two series of measurements; one was carried out using phosphate as buffer and the other using borate, instead. It can be seen that at  $\text{pH} < 7$  both series show about the same catalase-like activity, while at  $\text{pH} > 7$  the system containing phosphate as buffer is somewhat more active. As some experiments, carried out without buffer, revealed that phosphate had no influence on the catalase-like activity of  $\text{Co}^{\text{III}}$  TPPS (in all systems was  $[\text{Na}^+] = 0.1 \text{ M}$ ) one has to conclude that at  $\text{pH} > 7$  borate inhibits the reaction. This quality of borate is already known<sup>6, 7</sup> and may be explained by its coordinating qualities, *i.e.* it competes with  $\text{H}_2\text{O}_2$  for the fifth and (or) sixth coordination position in  $\text{Co}^{\text{III}}$  TPPS and thus leads to an inhibition of the reaction. Now, it is also understandable why at  $\text{pH} < 7$  the borate buffer has no significant influence on the reaction rate: In this pH range boric acid dominates strongly, *i.e.* the anion, which is able to coordinate, is absent. In an analog way the decrease in activity at  $\text{pH} \gtrsim 9$  may be explained, here the inhibition occurs probably by the coordination of  $\text{OH}^-$ , *i.e.*  $\text{Co}^{\text{III}}$  TPPS hydrolyzes.

From the results described in the preceding paragraph follows that for the present study the phosphate buffer is ideal because in this system the activity of the catalyst is not influenced. Hence, all other experiments were

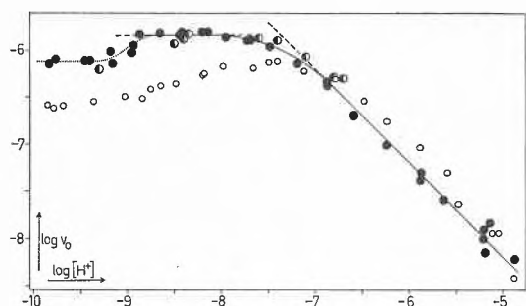


Figure 1. Catalase-like activity of  $\text{Co}^{\text{III}}$  TPPS ( $10^{-4} \text{ M}$ ). Dependence on pH at an initial concentration of  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-3} \text{ M}$ , determined as the initial rate,  $v_0$  ( $\text{mol l}^{-1} \text{sec}^{-1}$ ), of the  $\text{O}_2$  evolution. Buffers: [phosphate] =  $0.05 \text{ M}$  (●), [borate] =  $0.1 \text{ M}$  (○); in the experiments without buffer (○) the pH was adjusted by dotting with NaOH. In all cases  $[\text{Na}^+]_{\text{tot}} = 0.1 \text{ M}$  (substituted by  $\text{NaClO}_4$ );  $25^\circ \text{C}$

carried out by stabilizing the pH with the aid of phosphate.

From the plot of  $\log v_0$  versus  $\log [\text{H}^+]$  as shown in Figure 1 follows (*cf.*<sup>2, 8</sup>) that at  $\text{pH} < 7$  the initial rate,  $v_0$ , of the disproportionation of  $\text{H}_2\text{O}_2$  is proportional to  $1/[\text{H}^+]$  and in the pH range 7.5 to 9 it is independent of the pH. The dependence of  $v_0$  on the initial concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$  was studied in several series at constant concentrations of  $\text{Co}^{\text{III}}$  TPPS. At  $\text{pH} 5.2$ , *i.e.* in the pH region where  $v_0$  is dependent on pH the slope of the curve obtained by plotting  $\log v_0$  versus  $\log [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{tot}} (t=0)$  proceeds from 2 over 1 to 0 as can be seen in Figure 2. Experiments at  $\text{pH} 8.2$ , *i.e.* in the pH region where  $v_0$  is independent of pH, reveal that the slope of a corresponding curve changes from 1 to 0 (*cf.*<sup>9</sup>). Hence, one can conclude that at  $\text{pH} 5.2$   $v_0$  is proportional to  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{tot}}^2$  and at  $\text{pH} 8.2$  to  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{tot}}$ . As in the whole pH range holds,  $v_0 \sim [\text{Co}^{\text{III}} \text{TPPS}]$ , the combination of the described proportionalities<sup>10</sup> with the observed pH dependence (Fig. 1) suggests that at  $\text{pH} > 7.5$  the catalyst exists as the peroxo complex,  $\text{Co}^{\text{III}} \text{TPPS}(\text{OOH}^-)$ , while in the lower pH region this complex is in equilibrium with  $\text{Co}^{\text{III}} \text{TPPS}$ .

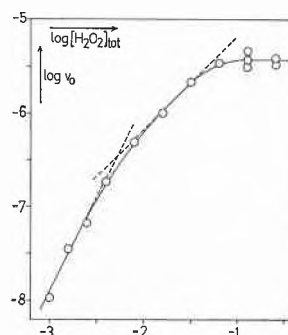
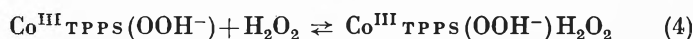


Figure 2. Catalase-like activity of  $\text{Co}^{\text{III}}$  TPPS ( $10^{-4} \text{ M}$ ). Dependence on the initial concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$  at  $\text{pH} 5.20$  ([phosphate] =  $0.05 \text{ M}$ ), determined as the initial rate,  $v_0$  ( $\text{mol l}^{-1} \text{sec}^{-1}$ ) of the  $\text{O}_2$  evolution;  $[\text{Na}^+]_{\text{tot}} = 0.1 \text{ M}$ ;  $25^\circ \text{C}$

Taking into account the mentioned proportionalities the following reaction scheme for the disproportionation of  $\text{H}_2\text{O}_2$  by  $\text{Co}^{\text{III}}$  TPPS may be written<sup>11</sup>:



If equilibrium 3 is completely on its right side,  $v_0$  becomes independent of the pH and is only linearly proportional to the concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; in other words, this describes the situation as observed in the pH range 7.5 to 9. The rate-determining step of the catalysis is

reaction 5, and the whole mechanism corresponds to the one outlined for Co<sup>III</sup>-hematoporphyrin IX<sup>2</sup>. In fact, if one uses the steady-state approximation as described for the latter catalyst<sup>2</sup> one may determine the reaction parameters. And indeed, with their aid the dependence of log  $v_0$  on pH was calculated; these results are in excellent agreement with the experimentally obtained curve (the latter is shown in Figure 1). As the two peroxy species, HOO<sup>-</sup> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, can only be coordinated to Co<sup>III</sup>TPPS in a *trans* arrangement, it must be surmised that in Co<sup>III</sup>TPPS(OOH<sup>-</sup>)H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> the electron transfer occurs through the central metal ion.

The support of this work by the Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung is gratefully acknowledged.

HEINZ RUESCH and HELMUT SIGEL<sup>12</sup>

Institut für Anorganische Chemie,  
Universität Basel, Spitalstrasse 51  
CH-4056 Basel (Schweiz)

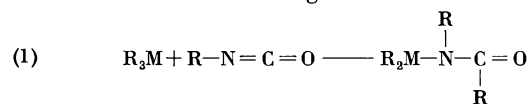
- <sup>3</sup> TPPS was synthesized according to the method described by FLEISCHER *et al.*<sup>4</sup> and purified by anion-exchange column chromatography. Co<sup>III</sup>TPPS was prepared similarly as described by ADLER *et al.*<sup>5</sup>
- <sup>4</sup> E. B. FLEISCHER, J. M. PALMER, T. S. SRIVASTAVA and A. CHATTERJEE, *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1971) 3162.
- <sup>5</sup> A. ADLER, F. LONGO, F. KAMPAS, and J. KIM, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32 (1970) 2443.
- <sup>6</sup> I. R. WILSON, *Austral. J. Chem.* 13 (1960) 582.
- <sup>7</sup> However, it must be noted here that there are also cases known where borate has no influence<sup>2,8</sup> or even accelerates the catalase-like activity of metal ion complexes (probably by the formation of perborates). H. SIGEL, K. WYSS, P. WALDMEIER and R. GRIESER, publication in preparation.
- <sup>8</sup> P. WALDMEIER and H. SIGEL, *Inorg. Chim. Acta* 5 (1971) 659.
- <sup>9</sup> If the experimental conditions are [Co<sup>III</sup>TPPS] > [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>tot</sub>(*t*=0) a slope of 2 can also be observed at pH 8.2.
- <sup>10</sup> That the initial rate,  $v_0$ , of the decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the presence of Co<sup>III</sup>TPPS is proportional to [Co<sup>III</sup>TPPS] and at pH 9 to [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>tot</sub> was also observed by E. B. FLEISCHER *et al.* (private communication of Professor FLEISCHER).
- <sup>11</sup> Obviously, on the basis of data obtained by studies of the kinetics it is not possible to distinguish between the coordination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to Co<sup>III</sup>TPPS and subsequent deprotonation or the coordination of OOH<sup>-</sup> as described by equilibria 2 and 3.
- <sup>12</sup> Correspondence should be addressed to H. S.

## Darstellung, Eigenschaften und spektroskopische Untersuchungen von Dialkylgallium- bzw. Dialkyllindiumderivaten des N-Methylacetamids\*<sup>1</sup>

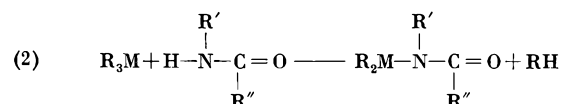
### Summary

The preparation and the properties of dialkylgallium and dialkyllindium derivatives of N-methyl acetamid are described. The IR-, Raman- and <sup>1</sup>H-NMR-spectra of these compounds are assigned to structures with ONC-bridged eight-membered rings.

Aliphatische und aromatische Isocyanate reagieren mit Trialkylen von Elementen der III. Hauptgruppe bei der Umsetzung im Verhältnis 1/1 unter Spaltung einer Metall-Kohlenstoff-Bindung:

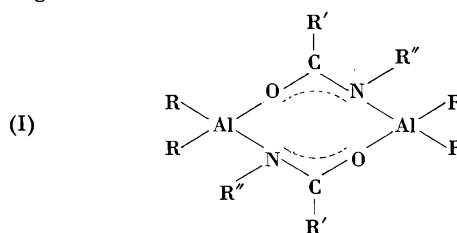


Das Endprodukt derartiger «Einschiebungsreaktionen» kann auch durch Umsetzung der Trialkyle mit N-substituierten Carbonsäureamiden erhalten werden:



Beide Reaktionen sind prinzipiell bei den Trialkylen des Aluminiums, Galliums, Indiums und Thalliums denkbar, doch sind bisher fast ausschließlich nur Umsetzungen mit Al-Alkylen (bzw. deren Derivaten) bekannt<sup>2,3</sup>. Hier lassen Molekulargewichtsbestimmungen, <sup>1</sup>H-NMR- und IR-spektroskopische Untersuchungen den Schluß zu,

daß dimere Achtringmoleküle hoher Symmetrie vorliegen<sup>4</sup>:



Die Kristallstrukturanalyse an einem Vertreter dieser Verbindungsklasse, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AlN(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)C(=O)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub>, bestätigt diese Voraussagen. Das achthgliedrige Grundgerüst Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> ist zentrosymmetrisch, aber nicht planar. Die beiden Substituenten der OCN-Brücke stehen in *cis*-Stellung zueinander<sup>5</sup>. In Lösung wird ein temperaturabhängiges *cis/trans*-Konformationsgleichgewicht beobachtet<sup>4</sup>.

Unsere Untersuchungen an analogen Verbindungen des Galliums und Indiums hatten zum Ziel, diese noch

\* Eingegangen am 11. September 1973.

<sup>1</sup> H.-U. SCHWERING, Teil der Dissertation Universität Stuttgart, 1973.

<sup>2</sup> J. R. HORDER und M. F. LAPPERT, *J. Chem. Soc.* 1968, 2004.

<sup>3</sup> T. HIRABAYASHI, T. SAKAKIBARA und Y. ISHII, *J. Organometal. Chem.* 35 (1972) 19. T. HIRABAYASHI, H. IMAEDA, K. ITOH, S. SAKAI und Y. ISHII, *ebenda* 19 (1969) 299.

<sup>4</sup> H. YASUDA, T. ARAKI und H. TANI, *J. Organometal. Chem.* 49 (1973) 103.

<sup>5</sup> Y. KAI, N. YASUAKA, N. KASAI und M. KAKUDO, *J. Organometal. Chem.* 32 (1971) 165.

bestehende Lücke in der langen Reihe der metallorganischen Achtringverbindungen von Elementen der III. Hauptgruppe<sup>6</sup> zu schließen; außerdem sind die Derivate von Carbonsäureamiden wegen ihrer formalen Ähnlichkeit mit den bereits beschriebenen Dialkylmetallcarboxylaten<sup>1,7</sup> (ein O-Atom der Carbonsäuregruppierung ist durch den N-R-Rest ersetzt) für uns von Interesse.

Die Darstellung der gesuchten Verbindungen wurde nach Reaktionsgleichung (2) vorgenommen. Um die geplanten spektroskopischen Untersuchungen nicht unnötig zu erschweren, setzten wir das leicht zugängliche und einfache Carbonsäureamid  $\text{H-N}(\text{CH}_3)\text{-C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$  (N-Methylacetamid, im folgenden NMAA abgekürzt) als H-aciden Reaktanden der Metallalkyle ein. Als Lösungsmittel diente in der Regel sorgfältig gereinigtes Benzol. Stets wurde zum verdünnten Trialkyl tropfenweise und unter heftigem Rühren ebenfalls verdünntes NMAA zugegeben. Um mögliche Folgereaktionen zu vermeiden, arbeiteten wir mit einem 1- bis 2prozentigen Unterschub an NMAA. Die beiden Galliumalkyle reagieren bereits bei Raumtemperatur mit präparativ ausreichender Geschwindigkeit, die In-Alkyle erfordern Reaktions Temperaturen zwischen 40 und 80°C. Man erhält ein farbloses, im Vakuum destillierbares, zähes Öl (Et<sub>2</sub>Ga-Produkt) bzw. farblose und im Vakuum sublimierbare Feststoffe. Alle Produkte sind außerordentlich feuchtigkeitsempfindlich. Während sich die Derivate des Galliums gut in unpolaren organischen Lösungsmitteln lösen und in Benzol das zweifache Formelgewicht aufweisen, erlaubt die geringe Löslichkeit der Indiumhomologen keine kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen. Einige der wichtigen physikalischen Daten dieser Dialkylmetallverbindungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Analysenergebnisse sind durchweg sehr zufriedenstellend; der relative Fehler liegt im Durchschnitt unter 1,5%.

Tabelle<sup>5</sup>1. Wichtige physikalische Daten

	Fp °C	Kp °C/mmHg	Sublimations- punkt °C/mmHg
$[(\text{CH}_3)_2\text{GaN}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3]_2$	90	105/10 <sup>-4</sup>	
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GaN}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3]_2$		110/10 <sup>-4</sup>	
$[(\text{CH}_3)_2\text{InN}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3]_2$ ?	144		130/10 <sup>-4</sup>
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{InN}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3]_2$ ?	115, Zersetzung		110/10 <sup>-4</sup>

Mit Aluminiumtrimethyl (als Äthylätheraddukt) reagiert NMAA auch bei Temperaturen um 0°C sehr heftig. Man erhält ein zähviskoses, leicht gelblich gefärbtes Öl, das sich oberhalb 100°C unter Braunfärbung zersetzt und das aufgrund der geringen thermischen Beständigkeit nicht destilliert werden kann. Der Assoziationsgrad in Benzol ist konzentrationsabhängig und liegt bei 0,05-

bis 0,015-molaren Lösungen zwischen 4 und 6 (siehe dazu auch Lit.<sup>8</sup>).

Die <sup>1</sup>H-NMR-, IR- und Raman-Spektren sind, zumindest für die dimeren Verbindungen, mit Ringanordnungen nach (I) zu vereinbaren. Zur Diskussion der Schwingungsspektren müssen zunächst neben der (unwahrscheinlichen) planaren Form mehrere gewellte Ringmodelle in Betracht gezogen werden. Wie z. B. bei den vergleichbaren dimeren Derivaten von Sulfin<sup>9</sup>, Carbon<sup>1,7</sup> oder Phosphorsäuren<sup>10</sup> genügt es in erster Näherung auch hier, zur Festlegung der Ringsymmetrie die Valenzschwingungen der Brückengruppierungen zu betrachten. Bei den NMAA-Derivaten ist für die zentrosymmetrischen Strukturen der Symmetrie C<sub>2h</sub> und S<sub>2</sub> strenges Alternativverhalten der Gleich- und Gegentaktbewegungen ( $\nu_{\text{as,s}}\text{OCN}$ ) zu erwarten, während bei Vorliegen von Achtringanordnungen geringerer Symmetrie (C<sub>2</sub> und C<sub>1</sub>) alle vier nach der Theorie möglichen OCN-Valenzen frequenzgleich im IR und Raman auftreten müssen.

In den IR-Spektren aller Verbindungen tritt zwischen 1570 und 1590 cm<sup>-1</sup> eine sehr intensive Absorption auf, die zweifellos nur einer asymmetrischen OCN-Valenzbewegung zugeordnet werden kann. Im selben Bereich findet man in den Raman-Spektren eine Linie schwacher bis mittlerer Intensität. Das für die zentrosymmetrischen Strukturen geforderte Alternativverhalten ist nicht eindeutig festzustellen, da sowohl die Ramanlinien wie auch die IR-Banden meist stark diffus sind. Dennoch sind Aussagen möglich, wobei den Polaritätsverhältnissen der fraglichen Raman-Linien besondere Bedeutung zukommt: sie sind im Falle der Ga-Produkte (Lösung bzw. Reinsubstanz) polarisiert, was nur bei Vorliegen gewellter Grundgerüste der Symmetrie S<sub>2</sub> zu erklären ist.

Im Bereich der symmetrischen OCN-Valenzen (1390 bis 1430 cm<sup>-1</sup>) tritt selbst in den Spektren der Festkörper deutliches Alternativgebot in Erscheinung, was die Annahme zentrosymmetrischer Ringanordnungen erhärtet.

Die vollständige Zuordnung der Spektren, vor allem der Eigenbewegungen der verschiedenen Alkylgruppen, stößt auf erhebliche Schwierigkeiten. Bei der Vielzahl der zu erwartenden IR- und/oder Raman-aktiven Schwingungen ist sowohl mit Kopplungen als auch mit zufälligen Entartungen zu rechnen, was z. B. auch zu irreführenden Intensitätsverhältnissen führen kann. Da bereits die Zuordnung der Frequenzwerte der genannten Gruppierungen für die eingehend studierte Ausgangsverbindung NMAA umstritten ist<sup>11</sup>, enthält Tabelle 2 nur die wichtigsten Frequenzdaten der untersuchten Dialkylmetallderivate nebst den Zuordnungsvorschlägen.

Von den beiden Galliumverbindungen konnten in CCl<sub>4</sub> als Lösungsmittel Protonenresonanzspektren aufgenommen werden. Die gefundenen Werte der chemischen Verschiebungen sind in der nachfolgenden Zusammenstellung enthalten:

	$\delta\text{CH}_3\text{-Ga}$	$\delta\text{CH}_2\text{-Ga}$	$\delta\text{CH}_3\text{-C}$	$\delta\text{CH}_3\text{-N}$
$[(\text{CH}_3)_2\text{GaN}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3]_2$	+ 9 (2)	-	- 61 (0,6) - 60 (0,4)	- 84 (0,6) - 82 (0,4)
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GaN}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3]_2$	- 32 (2) (Triplett)	- 13 (1,33) (Quartett)	- 62 (0,6) - 61 (0,4)	- 85 (0,6) - 83 (0,4)

[Angaben in Hz bei einer Meßfrequenz von 60 MHz, die relativen Intensitäten sind in Klammern angegeben, Signale bei höherem Feld als TMS (extern) sind positiv bezeichnet]

Die Signale der Metall-Alkylprotonen liegen in den für  $\text{R}_2\text{Ga}$ -Gruppierungen spezifischen Lagen<sup>12</sup>; die Multiplizität dieser Peaks widerspricht der postulierten Struktur der Symmetrie  $S_2$  nicht.

Die Aufspaltung der Resonanzsignale der C-CH<sub>3</sub>- und N-CH<sub>3</sub>-Gruppen ist nicht durch Kopplungseffekte zu erklären. Würden die Protonen dieser CH<sub>3</sub>-Reste miteinander koppeln, so wären zwei Quartetts der Intensitätsverteilung 1:3:3:1 zu erwarten, doch sind Kopplungen über 5 Bindungen und ein N-Atom hinweg im Regelfall nicht zu beobachten. Eine plausible Deutung ist aber mit Hilfe der schwingungsspektroskopischen Befunde möglich: Es existieren zwei verschiedenartig gewellte Achtringanordnungen der Symmetrie  $S_2$ , die sich u. a. in der Stellung der N- und C-Methylgruppen unterscheiden (Abb. 1).

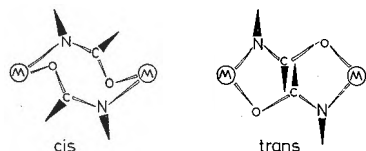


Abb. 1. *cis/trans*-Konformere der Symmetrie  $S_2$

Die Schwingungsspektren dieser beiden Konformer werden keine markanten Unterschiede aufweisen. Liegen beide nebeneinander vor, so kann dies eventuell zur Verbreiterung wichtiger OCN-Schwingungen führen. Die

in den Protonenresonanzspektren gefundene Aufspaltung der N-CH<sub>3</sub>- bzw. C-CH<sub>3</sub>-Signale kann mit der Existenz der beiden Konformer zusammenhängen. Sie liegen bei Raumtemperatur etwa im Verhältnis 3:2 nebeneinander vor. Dieses Verhältnis ist sehr stark temperaturabhängig. (Weitere NMR-Messungen sind im Gange.) Die gefundenen Ergebnisse entsprechen denen beim phenylsubstituierten Al-Homologen<sup>4</sup>.

Wie zu Beginn erwähnt, sind die besprochenen Derivate des NMAA gut mit denen der Essigsäure zu vergleichen. So ist z. B. bei beiden Verbindungsklassen die starke Abnahme der Löslichkeit in unpolaren organischen Lösungsmitteln beim Übergang vom Al- zum In-Produkt bemerkenswert. Stets zeigen die Aluminiumverbindungen eine ausgeprägte Tendenz zur Oligomerisierung; zweifach assoziierte Produkte sind nicht zu erhalten. Soweit es sich um dimere Moleküle handelt (also

- J. WEIDLEIN, *J. Organometal. Chem.* 49 (1973) 257.
- J. WEIDLEIN, *Z. anorg. allg. Chem.* 378 (1970) 245, H.-D. HAUSEN und H.-U. SCHWERING, *Z. anorg. allg. Chem.* 398 (1973) 119.
- J. R. JENNINGS, K. WADE und B. K. WYATT, *J. Chem. Soc.* 1968, 2535.
- J. WEIDLEIN, *J. Organometal. Chem.* 24 (1970) 63, V. GAISER, J. WEIDLEIN und F. LINDNER, *ebenda* 56 (1973) C 1.
- B. SCHAIBLE und J. WEIDLEIN, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
- T. MIYAZAWA, T. SHIMANOCHI und S. I. MIZUSHIMA, *J. Chem. Physics* 24 (1956) 408; *ebenda* 29 (1958) 611. K. V. RAMIA und V. V. CHALAPATHI, *Proc. Ind. Acad. Sci.* 60 (1964) 242. A. WARSHEL, M. LEVITT und S. LIFSON, *J. Mol. Spectrosc.* 33 (1970) 84.
- B. SCHAIBLE, J. WEIDLEIN und W. HAUBOLD, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.

Tabelle 2. Wichtige IR- und Raman-Daten der Derivate des NMAA

$(\text{CH}_3)_2\text{GaN}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ fest		$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GaN}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ flüssig		$(\text{CH}_3)_2\text{InN}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ fest		$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{InN}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ fest		Zuordnungen	
IR Int.	RE Int.	IR Int.	RE Int.	IR Int.	RE Int.	IR Int.	RE Int.		
1580 sst, br	1585 m, br*	1575 sst, br	1585 m, br	p	1571 sst	1581 s-m	1570 sst	1574 s, br	$\nu_{\text{as}}\text{OCN}$ { Gleichtakt Gegentakt
-	1430 st	-	1425 sst	p	-	1417 st-m	-	1418 m	$\nu_{\text{s}}\text{OCN}$ Gleichtakt
1400 sst	-	1395 sst	-	-	1392 sst	-	1395 sst	-	$\nu_{\text{s}}\text{OCN}$ Gegentakt
1360 st	1368 s-m	1358 st	1364 s-m	dp	1352 st-m	1359 m, Sch	1352 st	1359 s	$\delta\text{CH}_3(-\text{C}, -\text{N})$
1204 st	1208 sst	1195 Sch	1205 sst	p	1159 m	1160 sst	1168 m	1174 sst	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ bzw. $\delta\text{-CH}_2\text{-M}$
1079 m	1078 s	1074 s	1082 ss	-	1029 s-m	1030 ss	1029 m	-	$\nu\text{N-CH}_3 +$
1041 s	-	1038 s	-	-	1012 m	-	-	-	$\rho\text{CH}_3$
857 s-m	860 ss	852 s-m	862 s	p	840 m	844 m	840 st	845 s-m	$\nu\text{C-CH}_3$
579 st	584 s-m	555 m	555 s-m	dp	518 st	519 st-m	493 st	494 m	$\nu_{\text{as}}\text{MC}_2$
539 st-m	547 sst	518 s-m	519 sst	p	483 m	485 sst	463 m	465 sst	$\nu_{\text{s}}\text{MC}_2$
488 st-m	492 s	482 s-m	(519)	-	355 s-m, br	363 s-m	365 s-m	365 s-m	$\nu\text{M-O} +$
448 st-m	-	442 s-m	-	-	260 s-m	265 s-m	267 m	-	$\nu\text{M-N} +$
-	295 s, br	-	267 s-m	-	-	243 st-m	-	237 m	$\delta_{\text{s}}\text{MC}_2$

\* Angaben in  $\text{cm}^{-1}$ , sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, br = breit und Sch = Schulter

vornehmlich die Ga-derivate), kann anhand der schwingungsspektroskopischen Daten das Vorliegen gewellter und hochsymmetrischer Achtringgerüste plausibel gemacht werden. Die Frequenzbereiche der charakteristischen Valenzschwingungen der Brückengruppen unterscheiden sich nur um wenige Wellenzahlen:  $\nu_{\text{as}}\text{CO}_2$  1520–1570  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}\text{CO}_2$  1450–1490  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{as}}\text{OCN}$  1570 bis 1590  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}\text{OCN}$  1390–1430  $\text{cm}^{-1}$ .

Das unterschiedliche Verhalten der Verbindungen gegenüber Wasser beruht sicherlich auf der unterschiedlichen «Stabilität» des Acetat- bzw. NMAA-Anions: Während sich einige Dialkylmetallacetate in Wasser ohne Zersetzung lösen<sup>1,7</sup>, werden die Derivate des NMAA schon durch Spuren von Wasser unter Bildung des freien N-Methylacetamids zerstört. Auch gegenüber Pyridin ist ein unterschiedliches Verhalten festzustellen: Bei den Acetaten vermag Pyridin die zweifach assoziierten Moleküle zu spalten und mit der monomeren Einheit Addukte zu bilden. Diese Addukte sind zwar nicht zu isolieren, doch sind sie in Pyridin als Lösungsmittel spektroskopisch zweifelsfrei nachzuweisen<sup>1,7</sup>. Bei den Derivaten des NMAA tritt keine Ringsprengung auf.

Offensichtlich ist die nukleophile Kraft des Pyridinstickstoffs nicht so groß wie diejenige des bereits im 8-Ring vorhandenen N-Atoms.

Ob auch bei den Derivaten der Essigsäure in Lösung ein Gemisch zweier Konformer vorliegt, läßt sich NMR-spektroskopisch nicht zeigen, da für die isoliert stehende Methylgruppe der Carbonsäurebrücke die chemische Umgebung bei beiden Ringanordnungen der Symmetrie  $C_{2h}$  identisch ist.

Für die IR-Aufnahmen stand ein Beckman-Gerät, IR 12, sowie eines der Firma Perkin-Elmer, Typ 457, zur Verfügung. Die Raman-Spektren wurden mit einem Coderg-Gerät, PH 0, aufgenommen.

Wir danken dem Fonds der Deutschen Chemischen Industrie für die großzügigen Unterstützungen.

H.-U. SCHWERING und J. WEIDLEIN\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, D-7 Stuttgart-80, Pfaffenwaldring 55

\* Anfragen sind an den zweitgenannten Autor (J. W.) zu richten.

## Die 3-Kammer-Dünnschichtchromatographie – eine neue Technik der Dünnschichtchromatographie\*

### Summary

A new technique of thin-layer chromatography (TLC) named 3-Chamber-TLC is described. A specially constructed apparatus allows increasing the separation efficiency by increasing the number of theoretical plates per unit of time. Separations can be achieved in up to a tenth of time required in normal TLC. Therefore the new technique is an ideal method for quick separations as well as for handling difficult separation-systems requiring a great number of theoretical plates.

### Einleitung

Heute steht für die analytische Trennung von Substanzen mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie (DC) eine Vielzahl von Methoden zur Auswahl. Die Zusammensetzung des Fließmittels, das Adsorptionsmittel und die Entwicklungstechnik können fast allen Trennproblemen angepaßt werden. Das Ziel, innerhalb einer vertretbaren Zeitspanne eine zufriedenstellende Auftrennung der interessierenden Komponenten zu erreichen, bestimmt die Wahl der Trennbedingungen. Trotz der Vielfalt der zur Verfügung stehenden Systeme konnten sie alle bisher für eine gegebene Laufmittel-Adsorbens-Kombination eine bestimmte maximale Trennleistung pro Zeiteinheit nicht überschreiten. Da sich die Laufgeschwindigkeit des Fließmittels mit zunehmendem Abstand Fließmittelauftragung-Fließmittelfront ständig

verringert, ist eine Verwendung von DC-Platten mit Laufstrecken von mehr als 20 cm zwecks Erreichung einer besseren Trennung wenig sinnvoll. Alle bisher verwendeten DC-Techniken sind aus diesem Grund in ihrer Anwendbarkeit beschränkt.

### Prinzip

Die Laufgeschwindigkeit des Fließmittels ist in der Dünnschichtchromatographie durch die Gleichung

$$v = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{K}{z}}, \quad (1)$$

und die entsprechende Laufzeit des Chromatogramms durch

$$t = \frac{K}{z^2} \quad (2)$$

gegeben, wobei

$z$ : Abstand Fließmittelauftragung-Fließmittelfront,  
 $K$ : Konstante, abhängig von der Art der Schicht und dem Fließmittel,  
 $t$ : Fließzeit (Laufzeit des Chromatogramms),  
 $v$ : Fließgeschwindigkeit des Fließmittels.

Auch die Trennleistung eines DC-Systems läßt sich ableiten durch

$$L = \frac{N}{t} \quad (3)$$

\* Eingegangen am 12. September 1973

mit

$L$ : Trennleistung des Systems in Anzahl theoretischer Böden pro Zeiteinheit,

$N$ : Anzahl theoretischer Böden.

Für eine Substanz mit einem  $R_f$ -Wert von 0,33 bedeutet dies bei einer Laufstrecke des Fließmittels von 15 cm, einer Laufzeit von einer Stunde und einer Gesamtzahl von 1500 theoretischen Böden (in diesem Fall ist  $N = 500$ , da die Substanz nur  $1/3$  der Gesamtlauflänge wandert) eine Trennleistung von ungefähr 8 theoretischen Böden pro Minute.

Eine höhere Fließgeschwindigkeit  $v$  und damit eine Erhöhung der Trennleistung  $L$  kann ohne Modifikation des Adsorbens nur erreicht werden, indem der Abstand Fließmittelzufuhr–Fließmittelfront, also  $z$ , möglichst klein gehalten wird. In Anlehnung an die Trommel-DC von SAUNDERS und SNYDER<sup>1</sup> ist die Technik der 3-Kammer-DC entstanden.

Bei einer Konstruktion nach dem Prinzip der Durchlaufkammer von BRENNER und NIEDERWIESER<sup>2</sup> wird das Fließmittel auf einer Linie aufgegeben und an der Front fortlaufend verdampft. Da in einem solchen Fall jedoch nur Laufstrecken vom Startpunkt der Substanz bis zur Fließmittelfront möglich sind, können nun längere Laufstrecken erhalten werden, indem eine flexible Kunststoffolie als Dünnschichtträger eingesetzt und im gleichen Tempo, wie die Substanzen wandern, vorwärts geschoben wird (Abb. 1).

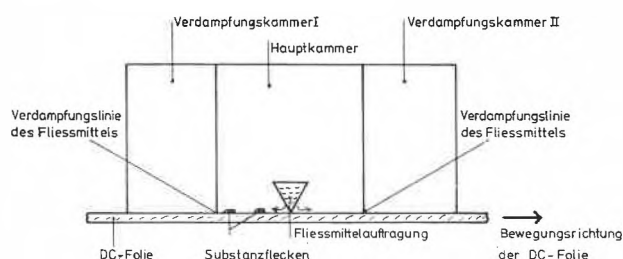


Abb. 1. Prinzip der 3-Kammer-DC

Bei der 3-Kammer-DC kann nun die Strecke  $z$  (Abstand Fließmittelauftragung–Fließmittelfront) möglichst klein und konstant gehalten werden. Dadurch können Trennprobleme, wie untenstehendes Beispiel zeigt, in bis zu einem Zehntel der bei normaler DC verwendeten Zeit gelöst werden. Durch Veränderung von  $z$  können folgende verschiedene Trennleistungen erreicht werden:

$z = 4$  cm:  $L = 20$  theoretische Böden/min

$z = 3$  cm:  $L = 30$  theoretische Böden/min

$z = 2$  cm:  $L = 60$  theoretische Böden/min

$z = 1$  cm:  $L = 100$  theoretische Böden/min

verglichen mit einer mittleren Trennleistung  $L$  von 8 theoretischen Böden/min bei der gewöhnlichen DC unter

Annahme von identischen Bedingungen (Fließmittel, Schicht). Kleinere Absände als  $z = 1$  cm sind nicht realisierbar, da die aufzutrennenden Substanzen zwischen dem Fließmittelauftragungssystem und der Verdampfungsfond auch noch Platz beanspruchen.

### Konstruktion und Arbeitsweise

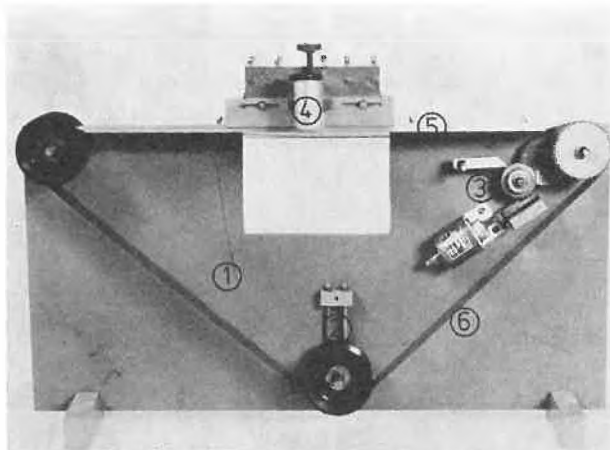


Abb. 2. Gesamtansicht der 3-Kammer-DC-Apparatur. 1 Grundgerüst, 2 Spannrolle für Dünnschichtträger, 3 Bewegungsmechanismus für Dünnschichtträger: Hubmagnet mit Sperrgreifer und Unterzungung, 4 Trennkammer, 5 Auflagefläche für Dünnschichtträger, 6 Dünnschichtträger

In Abb. 2 wird eine Gesamtansicht der 3-Kammer-DC-Apparatur wiedergegeben. Die Hauptbestandteile sind die Bewegungsvorrichtung für den Dünnschichtträger und die aufgesetzte Trennkammer.

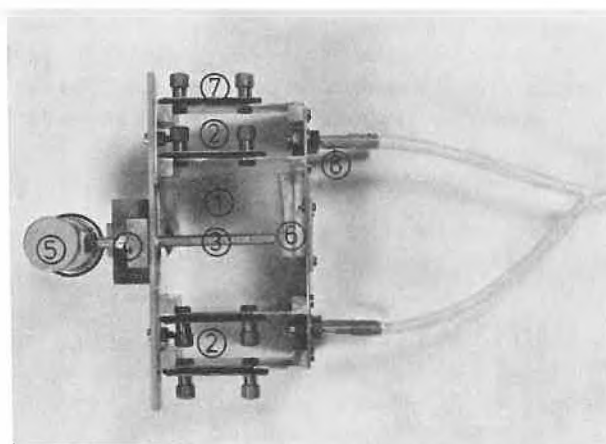


Abb. 3. Trennkammer. 1 Hauptkammer, 2 Verdampfungskammern, 3 Fließmittelauftragungsrohr, 4 Positionierungsmechanismus für die Fließmittelauftragung, 5 Fließmittelvorratsgefäß, 6 Filz zur Kammerfüllung, 7 Dichtungen (verstellbar) für die Dünnschichtträgerdurchführung, 8 Absaugung des verdampften Fließmittels

<sup>1</sup> D. L. SAUNDERS und L. R. SNYDER, *J. Chromatogr. Sci.* 8 (1970) 766.

<sup>2</sup> M. BRENNER und A. NIEDERWIESER, *Experientia* 17 (1961) 237.

Die Trennkammer (Abb. 3) ist in drei Unterkammern aufgeteilt:

- a) der Hauptkammer, in der das Fließmittel aufgetragen und die Substanzprobe aufgetrennt wird,
- b) den beiden Verdampfungskammern, an jeder Seite der Hauptkammer eine, in denen das Fließmittel fortlaufend verdampft wird. Bei leichtflüchtigen Fließmitteln genügt eine Absaugung der Dämpfe mittels einer Wasserstrahlpumpe.

Durch die Dreiteilung der Trennkammer ist es möglich, verschiedene Komponenten nacheinander aufzutrennen. Dazu wird die Probe vor der Trennkammer aufgetragen und die Trägerfolie mit dem Vorschubsmechanismus so vorwärtsbewegt, daß die Probe in die Trennkammer gelangt und so die Auftrennung der Komponenten durch das wandernde Lösungsmittel beginnt. Die Vorschubgeschwindigkeit wird so eingestellt, daß die ausgewählte Probekomponente immer relativ zum Fließmittelauftragungssystem (Rohr mit Löchern, durch welche das Fließmittel auf die Schicht hindurchtritt) am gleichen Ort bleibt. Nach der erwünschten Auftrennung wird die Vorschubgeschwindigkeit erhöht und die erste Probenkomponente möglichst schnell unter der Auftragsvorrichtung hindurchgezogen. Die erste Komponente wandert nun in der umgekehrten Richtung, d.h. in der Bewegungsrichtung der Trägerfolie, und trocknet nach dem Erreichen der zweiten Verdampfungskammer auf der Dünnschicht auf. Darauf kann das nächste Komponentenpaar analog aufgetrennt werden. Die Kammer ist gegen oben mit einer Glasplatte abgedeckt, damit die Substanzen ständig beobachtet und die Trägerfoliengeschwindigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit der Komponenten angepaßt werden kann. Durch Verschiebung des Auftragungssystems lassen sich  $z$ -Werte von 1 bis 8 cm einstellen. Ein Filz in der Hauptkammer, der jeweils mit dem Fließmittel getränkt wird, sorgt für eine ausreichende Kammersättigung. Auch die horizontale Lage der Dünnschicht bewirkt eine vollständige Sättigung der Dampfphase unmittelbar über der Schicht.

### Trennversuche

Zur Zeit der Konstruktion der Apparatur standen leider noch keine Dünnschichten auf Kunststoffolien in der erforderlichen Länge zur Verfügung. Daher wurde die hier beschriebene 3-Kammer-DC-Apparatur für die Verwendung von kommerziellem 35-mm-Film als Dünnschichtträger konstruiert.

Zur Beschichtung wurde ein Celluloseacetatmaterial ohne photographische Gelatineschicht (Eastman Green Leader No. 6) auf einer Filmlackiermaschine mit Schichten von 0,1, 0,25, 0,5 und 1,0 mm Kieselgel G (Merck) versehen. Die Trennungen auf dem so beschichteten Material verliefen sehr zufriedenstellend:

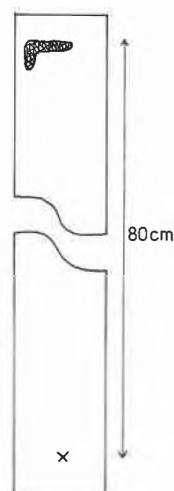


Abb. 4. Laufversuch von Sudanrot III über 80 cm,  $z = 4$  cm,  $t = 120$  min. Kieselgel G/Benzol

Wie in Abb. 4 ersichtlich, kann die Wanderung von Sudanrot III über eine Strecke von 80 cm und eine Zeit von 120 min ohne weiteres verfolgt werden. Es tritt dabei keine wesentliche Deformation des Substanzflecks auf. Eine bessere Begrenzung kann jedoch erreicht werden, indem die Schicht in einzelne Bahnen unterteilt wird, wobei vor allem Randphänomene weitgehend ausgeschaltet werden.

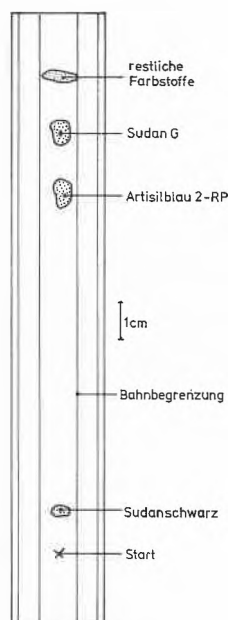


Abb. 5. Trennung ausgewählter Farbstoffe.  $z = 4$  cm,  $t = 30$  min. Sudanschwarz:  $R_f = 0,13$ , Artisilblau 2RP:  $R_f = 0,27$ , Sudan G:  $R_f = 0,33$ , übrige Farbstoffe:  $R_f \geq 0,34$

Abb. 5 zeigt die Trennung mit Bahnbegrenzung ausgewählter Komponenten einer 1:1-Mischung der Testfarbstoffe I und II der Firma Camag innerhalb von 30 min, wobei zwei der Komponenten auf einer gewöhnlichen 20-cm-Platte mit dem Fließmittel Benzol nicht getrennt werden können.

## Schlußbemerkung

Die durchgeführten Versuche zeigen, daß mit der 3-Kammer-DC Substanzen auf einfachem Wege rasch getrennt werden können. Die Methode eignet sich aber vor allem für komplizierte Trennprobleme von Substanzen mit ähnlichen  $R_f$ -Werten, bei denen konventionelle DC-Methoden versagen. Am Ausbau der 3-Kammer-DC-Technik wird an unserem Institut weitergearbeitet, wobei vorgesehen ist, den Trennprozeß durch Steuerung

der Trägerfoliengeschwindigkeit zu automatisieren und außerdem 20 cm breite Kunststoffolien zu verwenden, die unterdessen im Handel bis zu einer Länge von 5 m erhältlich sind.

H. ARM\* und Y. CRAMER

Institut für Organische Chemie der Universität Bern

\* Adresse: Institut für Organische Chemie, Erlachstraße 9a, 3000 Bern 9

## Vortragsreferate

### Universität Catholique Löwen (Belgien)

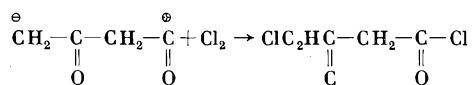
18. Oktober 1973

K.-J. BOESEN (Lonza AG, Basel), *Darstellung und Reaktionen von  $\gamma$ -Chloracetoacetylchlorid (aus Diketen und Chlor)*

Diketen ist seit den Arbeiten von STAUDINGER<sup>1</sup> und WILSMORE<sup>2</sup> über Ketene (1907/08) bekannt; es hat aber größere technische Verwendung gefunden erst im Anschluß an die Untersuchungen von A. B. BOESE<sup>3</sup> in den vierziger Jahren. Als Hersteller von Diketen lag es für die Lonza AG nahe, sich nicht nur auf die bekannten Derivate dieser Verbindung wie Acetessigester, Acetessigaryl- und -alkylamide zu beschränken, sondern auch die Halogenierung, insbesondere die Chlorierung, des Diketens sowie die Folgereaktionen des so erhaltenen  $\gamma$ -Chloracetoacetylchlorids, im folgenden CAAC genannt, genauer zu untersuchen.

#### 1. Darstellung

Die von mehreren Autoren<sup>3,4</sup> beschriebene Chlorierung verläuft nach HENECKA<sup>5</sup> so, daß sich eine polarisierte Chlormolekel an eine der mesomeren Formen des Diketens anlagert:



Die Reaktion wurde von uns optimiert und liefert unter folgenden Bedingungen in einer etwa 97prozentigen Ausbeute ein etwa 97 bis 98% reines CAAC:

1 Mol Diketen wird bei  $-20^\circ\text{C}$  in 500 ml Tetrachlorkohlenstoff mit 1 Mol Chlor behandelt, wobei die Temperatur genau eingehalten und als Ausgangsmaterial ein frisch destilliertes, mindestens 99prozentiges Diketen eingesetzt werden muß. Die Chlorierung kann auch in 100 g flüssigem  $\text{SO}_2$ /Mol Diketen durchgeführt werden. – Als Nebenprodukte der Reaktion treten auf:

- $\alpha$ -Chloracetoacetylchlorid unter HCl-Entwicklung
- Acetoacetylchlorid aus Diketen und HCl (aus Reaktion a)
- $\alpha,\gamma$ -Dichloracetoacetylchlorid durch Dichlorierung von Diketen
- Monochloraceton durch Hydrolyse von CAAC

Die nach a) bis c) entstehenden Säurechloride lassen sich in Form der Äthylester eindeutig nachweisen.

Die Chlorierung des Diketens verläuft stark exotherm; wir haben die Wärmetönung der Reaktion sowohl experimentell als auch nach verschiedenen Methoden rechnerisch ermittelt zu 43,3 kcal/Mol. CAAC ist nicht destillierbar; es beginnt sich bei

Temperaturen oberhalb  $0^\circ\text{C}$  rasch zu zersetzen und wurde deshalb bei allen nachfolgend beschriebenen Reaktionen in seiner  $\text{CCl}_4$ -Lösung zwischen  $-20$  und  $0^\circ\text{C}$  weiterverarbeitet.

#### 2. Reaktionen

##### 2.1. Mit Wasser

Die Hydrolyse des CAAC zu Chloraceton ist Gegenstand des US-Patentes 2209683 der Carbide & Carbon Chemical Corporation aus dem Jahre 1940.

Wir haben die Hydrolyse mit stöchiometrischen Mengen Wasser durchgeführt und dabei in vorzüglicher Ausbeute die freie  $\gamma$ -Chloracetessigsäure (Fp. 66 bis  $67^\circ$ ) isoliert<sup>6</sup>. Diese Säure wurde bisher einmal in der Literatur beschrieben: A. ROEDIG und Mitarbeiter<sup>7</sup> erhielten sie in 46prozentiger Ausbeute nach zweitägiger Hydrolyse von  $\gamma$ -Chloracetessigsäureäthylester mit 2-n HCl.

Auch andere halogenierte Acetessigsäuren sowie die Acetessigsäure selbst sind aus Diketen nach unserer Methode in Ausbeuten von jeweils über 90% zugänglich, z. B.  $\alpha,\gamma$ -Dichloracetessigsäure und  $\gamma$ -Bromacetessigsäure. Acetessigsäure (aus Diketen und gasförmiger HCl) fällt in Form weißer Kristalle von Fp. 31 bis  $33^\circ$  an. Ein ähnliches Verfahren zur Herstellung von Acetessigsäure aus Diketen und Wasser in Gegenwart von HCl wurde kürzlich der Wacker-Chemie<sup>8</sup> geschützt.

Problematisch ist infolge der Decarboxylierungstendenz die Lagerung der Acetessigsäuren.  $\gamma$ -Chloracetessigsäure als die stabilste läßt sich während 2 bis 3 Monaten bei  $+5^\circ\text{C}$  praktisch unverändert aufbewahren; hingegen zerfällt die Acetessigsäure unter gleichen Bedingungen bereits nach etwa 1 Woche quantitativ in Aceton und  $\text{CO}_2$ .

##### 2.2. Mit Alkoholen und Phenolen

Die Alkohololyse des CAAC, die in exothermer Reaktion (7,5 kcal/Mol) unter HCl-Abspaltung zu den entsprechenden  $\gamma$ -Chloracetessigestern führt, wurde an den niederen aliphatischen Alkoholen bis  $\text{C}_4$  und an verschiedenen Phenolen untersucht, wobei das Hauptinteresse dem Äthylester galt<sup>9</sup>.

<sup>1</sup> H. STAUDINGER, *Die Ketene*, Verlag Enke, Stuttgart 1912.

<sup>2</sup> N. T. M. WILSMORE, *J. Chem. Soc.* 91 (1907) 1938.

<sup>3</sup> A. B. BOESE, *Ind. Engng. Chem.* 32 (1940) 16.

<sup>4</sup> C. D. HURD und J. L. ABERNETHY, *J. Amer. Chem. Soc.* 62 (1940) 1147.

<sup>5</sup> H. HENECKA, *Chemie der  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen*, Verlag Springer, Berlin 1950.

<sup>6</sup> Schweiz. Pat. 492668 (1968), Lonza AG.

<sup>7</sup> A. ROEDIG, H. KLEPPE und G. MÄRKL, *Chem. Ber.* 95 (1962) 1245.

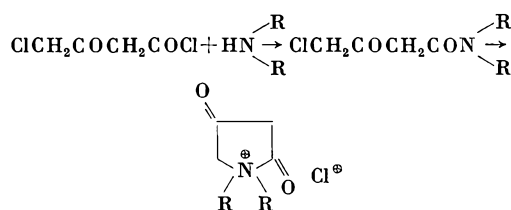
<sup>8</sup> DOS 2154875 (1973), Wacker-Chemie GmbH.

<sup>9</sup> Schweiz. Pat. 492670 (1968), Lonza AG.

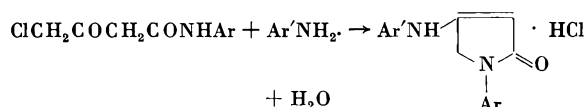
Der erhaltene Roh-Äthylester weist in der Regel eine Reinheit von etwa 95% auf und ist für eine Reihe von Folgereaktionen genügend rein. Muß jedoch destilliert werden, so ist eine möglichst tiefe Brudentemperatur einzuhalten, da sich sonst Zersetzungsreaktionen unter Bildung von Chloraceton bemerkbar machen. Ein günstiger Siedebereich liegt zwischen 40°/0,1 Torr und 50°C/1 Torr.

### 2.3. Mit aliphatischen und aromatischen Aminen

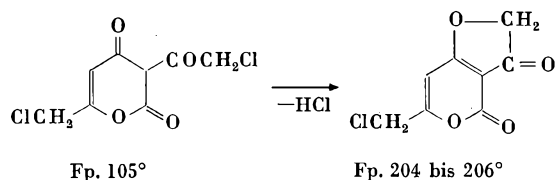
CAAC reagiert mit sekundären aliphatischen Aminen, wie Diäthylamin, Didecylamin und Dioctadecylamin, aber auch mit Ammoniak unter Bildung der entsprechenden  $\gamma$ -Chloracetoacetamide in Ausbeuten von etwa 50 bis 70%. Diese Amide sind allerdings nicht sehr lagerstabil, sie gehen nach einigen Monaten praktisch quantitativ in quartäre Ammoniumchloride (Derivate der Tetramsäure) über<sup>10</sup>:



$\gamma$ -Chloracetoacetarylamide (Ausbeuten bis über 95% je nach Substituenten) sind wesentlich stabiler; eine Zyklisierung findet in sehr geringem Umfang jedoch auch statt bei Erwärmung, z.B. bei Umkristallisation. Fast quantitativ verläuft der Ringschluß zum Tetramsäurederivat hingegen bei Zusatz eines zweiten Mols Amin und Erhitzen auf etwa 80 bis 100°; dabei bilden sich 1-Aryl-4-aryl-aminotetramsäurederivate<sup>11</sup>:



Eine andere Reaktion von CAAC mit sekundären aliphatischen Aminen führt in Gegenwart von Carbonsäuren, wie Ameisen- oder Essigsäure, zu der bisher nicht bekannten Dichlordehydracetsäure<sup>12</sup>. Diese Säure ist äußerst alkaliempfindlich; durch HCl-Abspaltung entsteht ein rotes Furanopyranon:

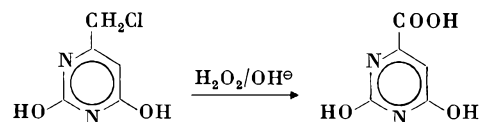


Die gleiche Reaktion liefert auch die genau analog aus Diketen und Brom herstellbare Dibromdehydracetsäure.

### 2.4. Orotsäure

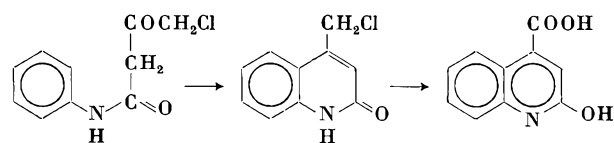
Durch Reaktion von CAAC mit Harnstoff entsteht unter Ringschluß das 4-Chlormethyluracil. Daraus läßt sich durch Oxydation mit alkalischem  $\text{H}_2\text{O}_2$  Orotsäure<sup>13</sup> (2,4-Dihydroxypyrimidin-6-carbonsäure) herstellen. Diese Säure hat einige Bedeutung u. a. in der Lebertherapie sowie als *feed additive* erlangt. Wir haben die Herstellung soweit optimiert<sup>14, 15</sup>, daß die

Ausbeute, bezogen auf Diketen, heute etwa 55 bis 60% beträgt gegenüber einer Literatursausbeute<sup>13</sup> von 22%.



### 2.5. 2-Hydroxychinolin-4-carbonsäure

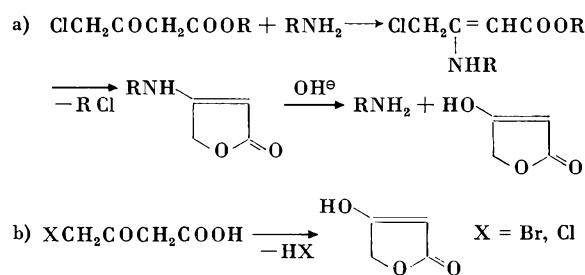
Diese als Zwischenprodukt zur Herstellung verschiedener Lokalanästhetika dienende Säure wird durch Indigo-Oxydation (über Isatin, N-Acetylisatin und Umlagerung) erhalten<sup>16</sup>. Die Herstellung läßt sich vereinfachen mit Diketen als Ausgangsmaterial durch Zyklisierung der erwähnten  $\gamma$ -Chloracetoacetarylamide, z.B. des Anilids, zu 2-Hydroxy-4-chlor-methylchinolin und dessen Oxydation mit alkalischem Wasserstoffperoxid zur entsprechenden Carbonsäure<sup>17</sup>. Die Totalausbeute, bezogen auf Diketen, beläuft sich auf etwa 70%.



### 2.6. Tetronsäure

Tetronsäure ist Grundsubstanz einer ganzen Reihe von Naturstoffen<sup>18</sup>, so z.B. auch der Ascorbinsäure (Vitamin C); sie wurde außerdem der Eastman Kodak<sup>19</sup> als Beschleuniger der fotografischen Entwicklung geschützt.

Aus  $\gamma$ -Chloracetsäurederivaten läßt sich Tetronsäure auf folgenden Wegen herstellen<sup>20, 21</sup>:



Die Ausbeuten sind nach beiden Verfahren mäßig; die Reindarstellung der Säure erfolgt durch Hochvakuumsublimation.

<sup>10</sup> Schweiz. Pat.-Anm. 8200/72, Lonza AG.

<sup>11</sup> Dos 2214488 (1972), Lonza AG.

<sup>12</sup> Schweiz. Pat. 514573 (1969), Lonza AG.

<sup>13</sup> P. RAMBACHER und N. KANISS, *Angew. Chem.* 80 (1968) 405.

<sup>14</sup> Schweiz. Pat. 512496 (1969), Lonza AG.

<sup>15</sup> Schweiz. Pat.-Anm. 16245/71, Lonza AG.

<sup>16</sup> J. BÜCHI, *Helv. Chim. Acta* 32 (1949) 1806.

<sup>17</sup> Schweiz. Pat. 514591 (1969), Lonza AG.

<sup>18</sup> L. J. HAYNES und J. R. PLIMMER, *Quart. Rev.* 14 (1960) 292.

<sup>19</sup> US-Pat. 2305363 (1967), Eastman Kodak Corporation.

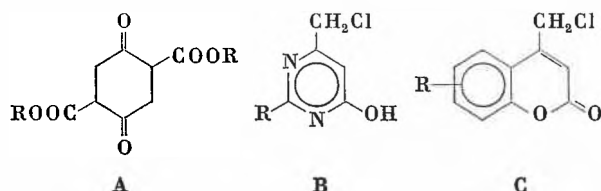
<sup>20</sup> Schweiz. Pat. 503722 (1969), Lonza AG.

<sup>21</sup> Schweiz. Pat. 529128 (1970), Lonza AG.

## 2.7. Weitere Reaktionen

$\gamma$ -Chloracetessigäthylester läßt sich nach folgenden Methoden zu technisch brauchbaren Verbindungen umsetzen:

1. mit sich selbst unter HCl-Abspaltung zum Succinylbernsteinsäureester<sup>22</sup> (A), einem Zwischenprodukt zur Herstellung von Chinacridon-Pigmenten;
2. mit Alkoholaten zu  $\gamma$ -Alkoxyacetessigestern<sup>23</sup>;
3. mit Amidinen zu Pyrimidinderivaten<sup>24</sup> (B), die als Zwischenprodukten zur Herstellung von Herbiziden und Pharmazeutika Verwendung finden.
4.  $\gamma$ -Chloracetessigphenylester geben durch Ringschluß in konz.  $H_2SO_4$  Cumarine<sup>25</sup> (C) (Vereinfachung der bekannten Pechmann-Reaktion), wobei die 4-Chlormethylgruppe von C ebenso wie die von B weiteren interessanten Reaktionen zugänglich ist.



<sup>22</sup> Schweiz. Pat.-Anm. 4237/72, Lonza AG.

<sup>23</sup> Schweiz. Pat.-Anm. 13277/71, Lonza AG.

<sup>24</sup> Schweiz. Pat. 524617 (1971), Lonza AG.

<sup>25</sup> DOS 2243202 (1971), Lonza AG.

Autoreferat

## Schweizerische Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie

(vormals Gesellschaft Schweizerischer Mikroanalytiker Basel)

## 21. Hauptversammlung

Samstag, den 23. Juni 1973, in Bern

Der Präsident, Dr. H. LEHNER, begrüßt die anwesenden Mitglieder und leitet den geschäftlichen Teil ein, der anhand der ausgesandten Traktandenliste abgewickelt wird.

Wichtigstes Traktandum ist die Beschlußfassung über eine Namensänderung der Gesellschaft und die sich daraus ergebende Anpassung der Statuten. Die anwesenden Mitglieder stimmen ohne Gegenstimme dem in diesem Zusammenhang vom Vorstand bereits vorgängig ausgesandten schriftlichen Vorschlag zu. Der Name der Gesellschaft lautet neu «Schweizerische Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie». Sie hat ihren Sitz weiterhin in Basel.

Über die im wissenschaftlichen Teil gehaltenen Vorträge informieren die folgenden beiden Autoreferate.

Dr. G. MEIER, Institut für Angewandte Festkörperphysik, Freiburg im Breisgau: «Flüssige Kristalle – Physikalische Grundlagen und Anwendungen.» Der flüssig-kristalline Zustand stellt eine besondere Erscheinungsform der Materie dar, die zwischen dem festen Kristall einerseits und der normalen Flüssigkeit andererseits steht: Flüssige Kristalle sind wie Flüssigkeiten beweglich und nehmen die Form ihres Behälters an, sind aber wie feste Kristalle in allen physikalischen Eigenschaften anisotrop. Diese Anisotropie wird durch einen gewissen Ordnungszustand der Moleküle verursacht, der sich über makroskopische Dimensionen erstreckt (Fernordnung). Je nach Art dieser Ordnung unterscheidet man verschiedene Typen flüssiger Kristalle: nematisch (Parallelstellung der Moleküllängsachsen), smektisch (zusätzlich Anordnung der Molekülschwerpunkte in Ebenen) und cholesterinisch (verschraubte nematische Struktur). Aufgrund der Fluidität läßt sich die Orientierung flüssiger Kristalle sehr leicht beeinflussen. Wegen der

Anisotropie des Brechungsindex (Doppelbrechung) resultieren daraus bemerkenswerte elektrooptische Effekte, die für Displays ausgenutzt werden können. Am weitesten fortgeschritten ist die Entwicklung auf der Basis der Dynamischen Streuung, bei der eine dünne flüssig-kristalline Schicht durch eine angelegte Spannung von etwa 10 Volt in einen stark lichtstreuenden Zustand versetzt wird. Neuerdings treten einige elektrooptische Effekte in den Vordergrund des Interesses, bei denen die Doppelbrechung einer dünnen Schicht (etwa 10  $\mu$ ) durch eine Spannung von nur wenigen Volt stark verändert werden kann. Zur Beobachtung flächenhafter Temperaturverteilung eignen sich cholesterinische flüssige Kristalle, deren brillante Reflexionsfarben stark temperaturabhängig sind.

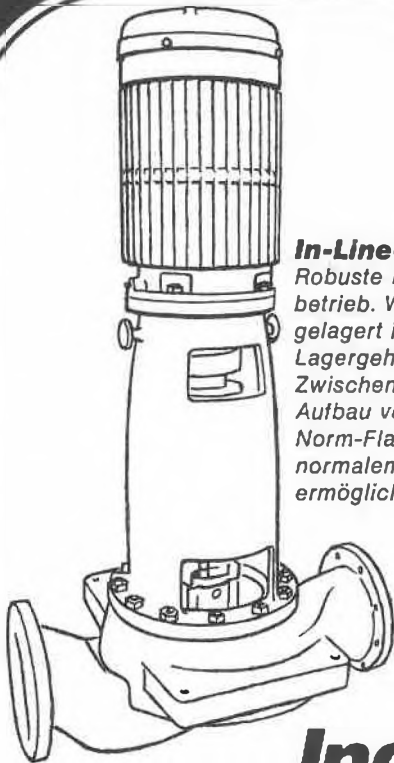
Prof. Dr. P. DIEHL, Physikalisches Institut der Universität Basel: «NMR orientierter Moleküle in flüssig-kristallinen Lösungsmitteln.» Da in der NMR-Spektroskopie wegen der Brownschen Bewegung der Moleküle lediglich zeitliche Mittelwerte der Parameter chemische Verschiebung und indirekte Spin-Spin-Kopplung beobachtbar sind, wird oft vergessen, daß diese Größen anisotrop sind, d.h. von der Richtung des äußeren Magnetfelds in bezug auf die Molekülachsen abhängen. Ebenfalls wegen der Mittelung sind zwei weitere Parameter, die direkte Spin-Spin-Kopplung und die Quadrupolkopplung in der gewöhnlichen NMR-Spektroskopie, nur indirekt als Relaxationsbeiträge beobachtbar. Im Gegensatz dazu beeinflussen alle vier erwähnten Größen die Spektroskopie orientierter Moleküle, die somit viel informationsreicher ist als die «rudimentäre» Spektroskopie in isotropen Flüssigkeiten. Die Molekülorientierung wird durch Verwendung von nematischen flüssigen Kristallen als Lösungsmittel erreicht. Diese weisen im Magnetfeld eine homogene uniachiale Orientierung auf. Die auf diese Art erhaltenen Spektren erlauben sowohl die Untersuchung von Molekülstrukturen und innermolekularen Bewegungen aufgrund der direkten Kopplungen als auch die Messung der Anisotropie chemischer Verschiebungen und indirekter Kopplungen. Darüber hinaus kann für Kerne mit einem Spin, der größer als 1/2 ist, die Quadrupolkopplung gemessen werden. Die neu erhaltenen Parameter sind von großem Interesse besonders für die allgemeine theoretische Chemie als auch im speziellen für die Theorie der NMR-Parameter.

Die vielversprechenden Möglichkeiten dieser relativ neuen und wenig verbreiteten spektroskopischen Methode wurde an einigen Beispielen demonstriert. W. Padowetz



## Directives rédactionnelles pour la section «Recherche Science»

1. *Chimia*, revue mensuelle de l'Association Suisse des Chimistes est éditée par la maison Sauerländer AG, Aarau. La première partie «Recherche et Science» présente des *comptes-rendus* concernant progrès et problèmes de la recherche fondamentale ou appliquée dans tous les domaines de la chimie, ainsi que des *notes originales* sur les résultats des recherches entreprises. Langues admises: allemand, français, anglais.
2. Les travaux destinés à être publiés dans *Chimia* ne doivent pas avoir paru sous la même forme ni sous le même titre dans une autre revue.
3. Les auteurs adressent leurs *manuscrits* au secrétariat de rédaction ou au rédacteur responsable (les adresses figurent sur la couverture de chaque numéro de la revue). La réception des manuscrits ainsi que leur date d'arrivée seront confirmées par écrit à l'auteur.
4. Le rédacteur décidera lui-même, ou après consultation d'un expert de la publication d'un article. Les auteurs endossent l'entière responsabilité de leurs communications. La publication d'un manuscrit remis ne peut être exigée.
5. Avec l'acceptation et la publication d'un manuscrit par la revue *Chimia*, l'Association Suisse des Chimistes acquiert le droit exclusif de reproduction en toutes langues et pour tous les pays.
6. En règle générale aucun compte-rendu ne devrait dépasser 25 pages dactylographiées (figures et formules comprises). Les notes originales se limiteront à six pages dactylographiées de 35 lignes ou à un espace équivalent.
7. Les comptes-rendus sont publiés en règle dans l'ordre de réception. Les notes originales reçues jusqu'au 15 du mois courant, seront en général publiés le mois suivant.
8. Pour les notes originales, la date d'entrée sera mentionnée par une note au bas de la page. Si le travail en question doit être publié ultérieurement sous une forme plus détaillée, la remarque «communication provisoire» y sera adjointe.
9. Les manuscrits doivent être dactylographiés au recto seulement (interligne moyen ou large, marge suffisante). Il est recommandé d'y ajouter une copie.
10. Chaque travail portera les initiales des prénoms et le nom de l'auteur ou des auteurs, la désignation de l'entreprise ou de l'institut scientifique ou les recherches ont été effectuées ou alors le domicile de l'auteur ou des auteurs. Dans un compte-rendu signé par plusieurs auteurs figurera, au bas de la page, l'annotation suivante: Adresser toutes demandes à... (nom et adresse postale complète).
11. Tous les travaux, quelle que soit la langue dans laquelle ils sont rédigés, seront précédés d'un «*Summary*» anglais. Lors de sa rédaction, il conviendra de veiller à ce que le texte fournisse aux auteurs des organes de référence les mots-clefs requis. Le «*Summary*» d'un manuscrit rédigé en français doit commencer avec le titre complet en anglais.
12. Les descriptions expérimentales ou les passages très détaillés seront composés en caractères Borgis. Les auteurs peuvent marquer eux-mêmes, d'un trait au crayon bleu dans la marge, les passages à imprimer en petits caractères. Le rédacteur se réserve le droit de décider du genre de l'impression.
13. Le nombre de *figures* doit être limité au strict minimum. Les dessins seront fournis sur des feuilles séparés. Les dessins au trait ainsi que les chiffres, lettres et mots incorporés seront exécutés à l'encre de Chine noire. Les formules compliquées qui ne peuvent être composées en caractères typographiques et notamment celles en représentation stéréo, doivent également être dessinées à l'encre de Chine. Les frais qui résulteraient d'une épure insuffisante, à refaire, seront à la charge de l'auteur. Si par ailleurs, la reproduction des figures occasionne trop de frais, une participation de l'auteur peut être exigée.
14. Les clichés sont la propriété de la revue *Chimia*, à moins que l'auteur ne paie les deux tiers des frais de leur exécution; dans ce cas ils deviennent sa propriété.
15. Les citations bibliographiques doivent être numérotées et rédigées comme suit: W.F.BERG, *Chimia* 26 (1972) 611.
16. L'auteur apporte lui-même les *corrections* nécessaires. Pour éviter que la parution d'un article soit différée, on respectera le délai de réexpédition indiqué sur les épreuves. Les frais de modifications relativement importantes, apportées ultérieurement au texte (corrections d'auteur) sont à la charge de ce dernier.
17. L'auteur d'un compte-rendu ou d'une note originale ayant fait l'objet d'une publication, reçoit gratuitement 50 tirés à part. L'éditeur livrera d'autre *tirés a part* sur commande. Les conditions de livraison accompagnées du bulletin de commande sont communiquées à l'auteur lors de la remise des épreuves. Les tirés à part ne sont pas destinés à la vente.



**In-Line-Pumpen**

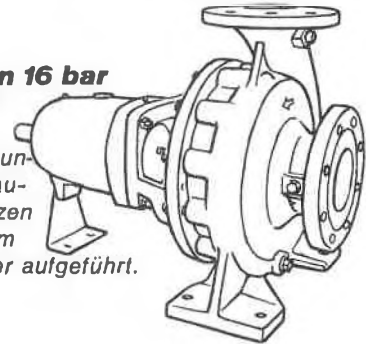
Robuste Bauart für Dauerbetrieb. Welle zweifach gelagert in vertikalem Lagergehäuse, das über Zwischenflansche den Aufbau verschiedener Norm-Flanschmotoren mit normalem Wellenende ermöglicht.

**Werkstoff-Ausführungen:** In Anpassung an das Fördermedium und die Betriebsbedingungen können die Pumpen in folgenden Werkstoff-Ausführungen geliefert werden:

Grauguss, Sphäroguss, Stahlguss, warmfester Stahlguss, nichtrostende Stähle verschiedener Legierung, Hastelloy, Monel, Titan und weitere Speziallegierungen.

**ISO-Norm-Pumpen 16 bar**

Zur Vermeidung hoher Reibungsverluste in Armaturen und Rohrleitungen sind bei einigen Baugrößen die Druckstutzen gegenüber der Norm um eine Nennweite grösser aufgeführt.

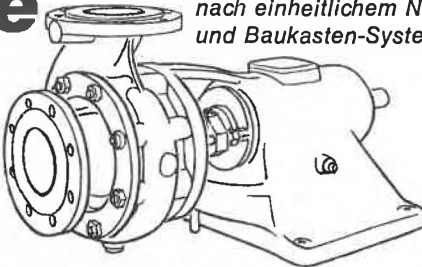
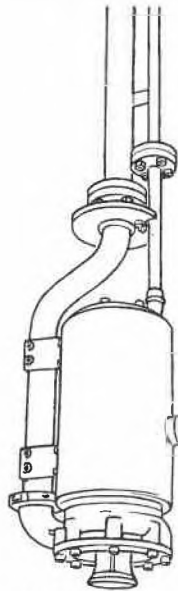
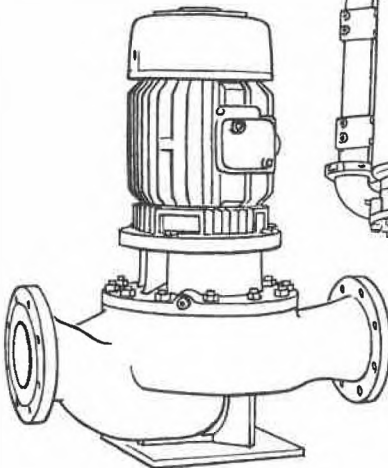


**Pumpen für die chemische Industrie**

Aufbau der Pumpen-Programme nach einheitlichem Norm-Leistungsfeld und Baukasten-System.

**In-Line-Pumpen**

Leichte Bauart. Motor mit verlängertem Wellenende und fliegend angeordnetem Laufrad.

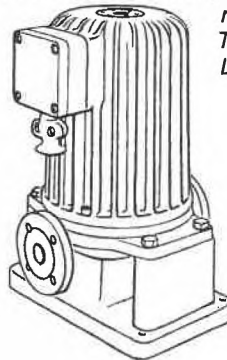


**NCP-Chemie-Pumpen – Säurepumpen**

Besonders robuste Bauart mit Lagerbock für hohe Anforderungen und Dauerbetrieb. Das Spiralgehäuse kann in verschiedenen Druckstutzenstellungen montiert werden. Wellenabdichtung mit Packungs-Stoptbüchse oder Gleitringdichtung.

**Spaltrohrmotor-Pumpen – Chemie-Perfecta**

Keine Wellenabdichtung. Lagerschmierung durch das Fördermedium. Absolut wartungsfrei. Temperaturen von  $-200^{\circ}\text{C}$  bis  $+400^{\circ}\text{C}$ . Links: Bauart mit eingetauchtem Spaltrohrmotor



Hinter jeder Rüttschi-Pumpe steht ein einsatzbereiter Service

K. Rüttschi AG, Pumpenbau, 5200 Brugg  
Telefon 056 410455

Vertretungen und Servicestellen in allen Ländern Westeuropas.

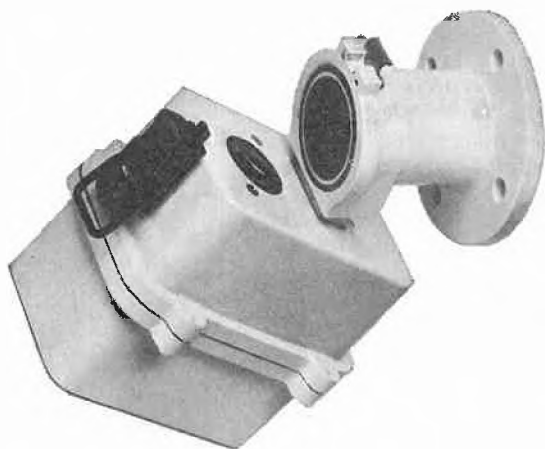
**RÜTSCHI PUMPEN**



**HAENNI** MESSGERÄTE

Rauch-Staub-Dichte-Messgeräte  
Mess- und Schaltverstärker  
Lichtschrakenprogramm  
Infrarot-Schaltgeräte

## Rauch-Dichte-Messgerät RT



Für Umweltschutz ist  
**HAENNI Ihr Partner**

- Grenzwertanzeige
- Schreiber Ausgang
- hohe Stabilität
- volltransistorisiert
- preislich sehr attraktiv
- geeignet für Staub- und Trübungsmessung
- Filterüberwachung
- keine Verschmutzung der Optik

**HAENNI & Cie AG**  
Abteilung Elektronik

CH-3303 Jegenstorf 031/96 00 11

Grosses Sortiment an  
geprüften Chemikalien

Reagenzien

Labor-Chemikalien  
«Merck»

Unser gut ausgebauter  
Kundendienst  
wird auch Ihre  
Anforderungen erfüllen

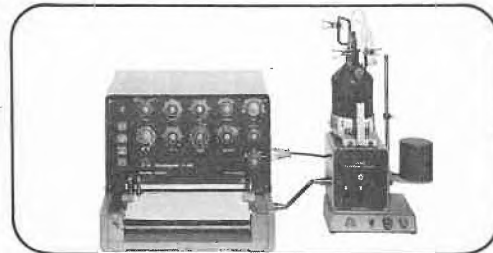
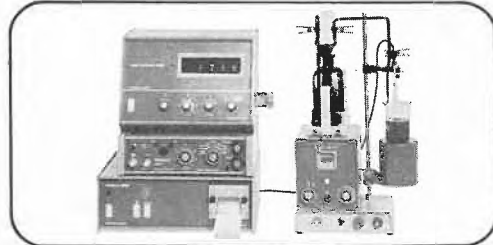
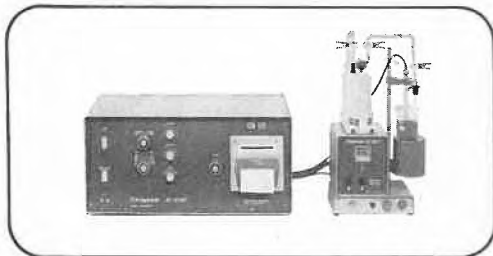
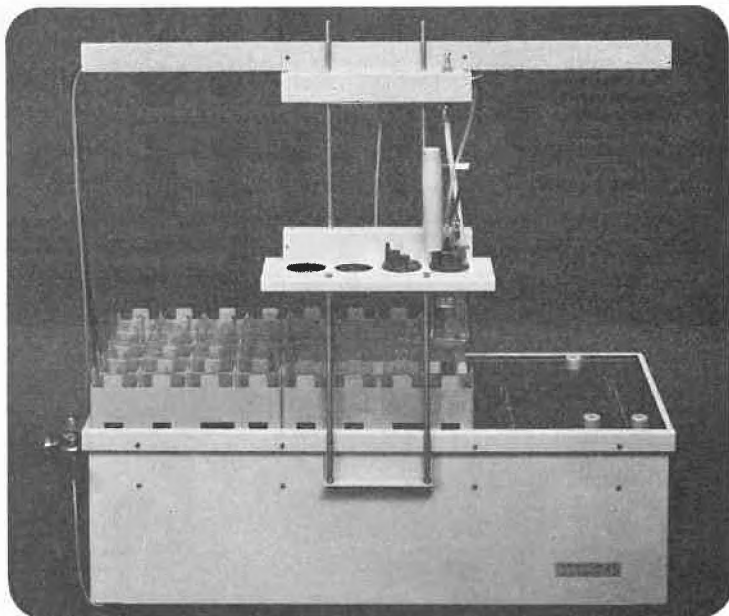
Bitte konsultieren  
Sie uns.

**SIEGFRIED**

**Siegfried AG**  
4800 Zofingen  
Telefon 062 51 51 51 Telex 6 84 34

# Die neue Titriertechnik

Der Analysenautomat E 503 von Metrohm ist mehr als ein reiner Probenwechsler, an den man ein Titriergerät hängt und der bis zu 44 Proben automatisch titriert. Es werden Operationen der Probenvorbereitung wie Lösen, Verdünnen, Dosieren von Hilfslösungen in kritischen und unkritischen Mengen vorgenommen. Eintauchende Teile wie Rührer, Bürettenspitze, Elektrode und Gaseinleitungsrohr werden nach jeder Titration gespült. Jede Probe kann über codierte Magazinplätze elektronisch identifiziert werden. Vorgesehen sind weitere Probenvorbereitungsstationen für: Heizen, Kochen am RF-Kühler, Lösen mit Ultraschall, Filtrieren, Probenglasreinigung und Anschluß für Photometer. Die Serien-pH-Messung ist ebenfalls sehr elegant durchführbar.



**Diese Variante wird für Ihr spezifisches Problem zusammengestellt.**

## Wichtige Varianten sind:

### E 553/1 = Analysenautomat mit Titroprint E 475

Diese Anordnung wird dort interessieren, wo die Datenverarbeitung im Vordergrund steht. Der Titroprint liefert sämtliche Titrationsdaten die zur EDV, sei es on-line oder off-line, benötigt werden.

### E 553/2 = Analysenautomat mit Combititrator 3 M

Wenn Ihr Problem die Endpunktstittation auf definierten pH-Wert ist – beispielsweise Säuregrade der verschiedensten Art – dann sollten Sie sich über diese Variante informieren. Verbräuche und Probennummer werden protokolliert.

### E 553/3 = Analysenautomat mit Combititrator 3 M-500

Prinzip wie E 553/2, jedoch zusätzlich pH-Messung in der Probe vor der Titration und zur Kontrolle bei Titrationsende. pH-Werte, Verbräuche und Probennummer werden protokolliert.

### E 553/4 = Analysenautomat mit Potentiograph E 436

Für Probleme bei denen die Titrationskurve registriert werden muß. Hier ist man keineswegs an die potentiometrische Indikation gebunden. Hier können voltametrische, amperometrische, konduktometrische u. a. Indikationssysteme zur Anwendung kommen.

Wenn Sie bereits METROHM-Geräte gekauft haben, dann werden Sie sicherlich erfreut sein – man kann diese, wie Sie sehen, in die neuen, weiter automatisierten Systeme integrieren.

Schreiben Sie oder rufen Sie an – wir freuen uns auf guten Kontakt.

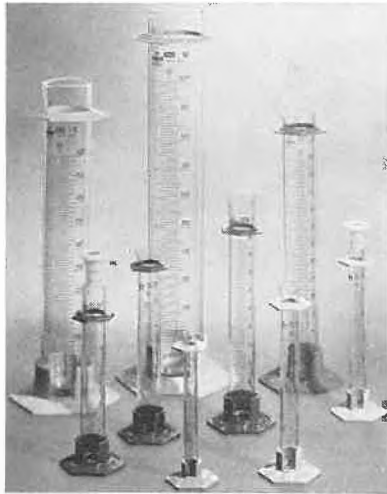
## Unser Lieferprogramm:

pH-, Redox-, Leitwert-Meßgeräte, Titrier-Automaten, Polarographen, Coulometer, Spektralkolorimeter, Laborschreiber, Meßverstärker und elektronische Regler, Elektroden, Kolbenbüretten, Magnetrührer



**METROHM AG**

CH-9100 Herisau  
Telefon (071) 5118 84  
Telex 77 267



## Meßzylinder mit Plastikfuß

- preisgünstig
- bruchsicherer

Größen: 5, 10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000 ml

Plastikschutzkragen als Zubehör lieferbar



### Auer & Co. AG Zürich

Sihlquai 131/133  
Postfach, 8031 Zürich  
Telephon 01 42 62 55



**MEMMERT**  
**HEINICKE**  
**RUNNE**  
**CATALIN**  
**HARTNER**  
**KREMP**

Brutschränke  
Wärmeschränke  
Laborglaswaschmaschinen  
Laborzentrifugen  
Gittermodelle  
Laborwaagen  
Mikroskope

**Armin Lüdi, Apparate**      Generalvertretung  
**3028 Spiegel-Bern, Bellevuestraße 112, Tel. (031) 53 83 53**

*Schleiffer*



Viscotimer

## Bausteine zur automatischen Bestimmung der Viscositäten

- automatische Messung (Anschluss für Rechner)
- personalsparend
- zeitsparend
- präzise und sicher
- im Baukastensystem ausbaufähig

**Louis Schleiffer AG, CH-8714 Feldbach, Tel. 055/42 22 12**

**H**eizhauben  
**E**xplosionsgeschützte Schränke  
**R**ohröfen  
**A**nlassöfen  
**E**inbauschränke  
**U**ltra Zentrifugen  
**S**terilisatoren

**L**abor Kühlzentrifugen  
**A**nalysenautomaten  
**B**rottschränke  
**O**efen für Vakuum und Umluftbetrieb  
**R**egelgeräte  
**G**lastrockenschränke  
**E**xplosionsgeschützte Zentrifugen  
**R**ührwerke für Heizhauben  
**A**erobenschränke  
**E**xtraktionsheizgeräte  
**T**rockenschränke  
**E**lektronische Regler

**A**usgezeichneter Service  
**G**rosses Ersatzteillager



WA

Heraeus Laborgeräte AG  
 Pfingstweidstrasse 31B, 8040 Zürich  
 Telefon 01 44 53 11

2 route des Jeunes, 1227 Carouge-Genève  
 tél. 022 43 21 67

Ankreuzen, worüber Sie Literatur  
 wünschen, Adresse am Rand notieren und das  
 Inserat an uns schicken. Danke!

Das ist die neue



**CAMAG**  
**Universal**  
**UV-Lampe**  
 für die Dünnschicht-  
 Chromatographie

langwelliges UV 366 nm  
 kurzwelliges UV 254 nm



- 1 formschönes, handliches Gehäuse aus schlagfestem Kunststoff
- 2 Kombinationsschalter ein - aus - 366 nm - 254 nm
- 3 zwei Röhren für das langwellige UV ergeben eine grosse Leuchtdichte
- 4 abnehmbares UV-Filter mit geometrisch optimal angeordnetem Fenster für das kurzwellige UV
- 5 Stativ, schirmt Fremdlicht auf drei Seiten wirksam ab

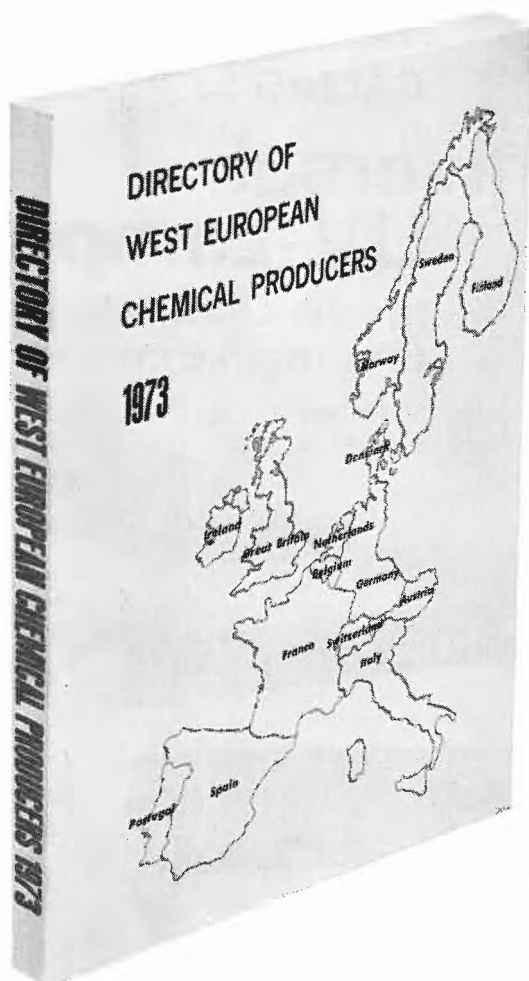
**CAMAG**

Führend in Dünnschicht-Chromatographie  
 Dünnschicht-Elektrophorese  
 Hochspannungs-Elektrophorese

4132 Muttenz/Schweiz  
 Homburgerstrasse 24  
 Tel. (061) 53 14 30

1000 Berlin 41  
 Bismarckstrasse 27-29  
 Tel. (0311) 791 50 91

# DIRECTORY OF WEST EUROPEAN CHEMICAL PRODUCERS 1973 EDITION



Das DIRECTORY OF WEST EUROPEAN CHEMICAL PRODUCERS enthält 320 Seiten, Format 21½ × 28 cm, und umfaßt die auf der Karte im nebenstehenden Bild erscheinenden 15 Länder von Westeuropa. Es führt etwa 20 000 organische und anorganische Chemikalien, Synonyme inbegriffen, welche von etwa 3000 Produzenten hergestellt werden. Die Herausgeber haben sich bemüht, alle im Handel und in der Industrie üblichen Synonyme zu erfassen. Kein bisher erschienenes Werk ist in diesem Punkt so sorgfältig ausgearbeitet.

Jeder der etwa 3000 Produzenten ist mit einem Code von drei Buchstaben bezeichnet, wovon der erste das Land, die beiden anderen den Produzenten selbst identifizieren. Neben jedem Produkt sind sämtliche Fabrikanten der genannten Länder angegeben.

Ein separater Teil erfaßt die Fabrikanten in alphabetischer Reihenfolge der Code-Bezeichnungen mit deren Adresse und, in den meisten Fällen, auch Telefon, Telex und Telegrammadresse.

Auszüge verschiedener Seiten des Produkts sowie des Adressenteils erscheinen auf der nebenstehenden Seite.

Diese Ausgabe ist ausschließlich in englischer Sprache abgefaßt.

Preis (Porto inbegriffen)

	US\$	DM	sFr.
per Seepost	54.—	135.—	160.—
per Luftpost	59.—	150.—	175.—

**Kein Rabatt an Buchhandlungen**

**Wir bitten, den Scheck der Bestellung beizufügen oder den entsprechenden Betrag auf eines unserer Konten zu überweisen. Danke.**

US\$:	Chase Manhattan Bank, N. A. 267 Old Country Road, Carle Place, N.Y. 11514 – Konto: 305-1-014.39
DM:	Deutsche Bank, AG Postfach 176, D-5160 Düren 1 – Konto: 819/2619
sFr.	Chase Manhattan Bank (Suisse) Case postale 476, CH-1211 Genève 3 – Konto: 60.746.00

**CHEMICAL INFORMATION SERVICES, LTD.**

P. O. Box 61-S  
Oceanside, N.Y. 11572 USA

# AN CHEMICAL PRODUCERS

## uszüge von Musterseiten

FROM PAGE 11

3-Amino-6-chloroindazole DFH  
 1-Amino-4-chloro-6-methylanthraquinone DBA  
 ← 2-Amino-4-chloro-5-nitroanisole - see: 5-Chloro-4-nitroanisidine  
 2-Amino-4-chloro-5-nitrophenol DBA  
 2-Amino-4-chloro-6-nitrophenol DBA

FROM PAGE 56

3-Chloro-4-methoxybenzoic acid FNL  
 γ-Chloro-p-methoxybutyrophenone BJA  
 ← 3-Chloro-6-methoxy-4-nitroaniline - see: 5-Chloro-4-nitroanisidine  
 2-Chloro-6-methoxypyridine DST DWE  
 4-Chloro-6-methoxy-m-toluidine DFH DST

FROM PAGE 57

4-Chloro-3-nitroaniline DWA KPM  
 5-Chloro-2-nitroaniline KPM  
 → 5-Chloro-4-nitro-o-anisidine DBA KPM  
 2-Chloro-5-nitroanisole FKL MAZ  
 4-Chloro-3-nitroanisole DFH FKL KPM MAZ

FROM PAGE 59

3-Chloro-1-phenylpropene FBD KPD OAC  
 4-Chlorophenylpropyl carbinol - see: 4-Chloro-α-propylbenzyl alcohol  
 ← 1-(p-Chlorophenylsulfonyl)-3-propylurea - see: Chlorpropamide  
 4-(4-Chlorophenyl)-1,2,3,6-tetrahydropyridine hydrochloride BJA  
 N-(3-Chlorophenyl)-urethane GCC

FROM PAGE 60

Chlorproguanil hydrochloride FIC  
 Chlorpromazine hydrochloride FMB KRP MCN MPD NFH NMX WDO  
 → Chlorpropamide KIN MAX MPP MSS NFH NGL NIL  
 Chlorquinadol DRU DTD DWE KFI NFH  
 Chlortetracycline BRI KRP MPU NAR NFH NIR

FROM PAGE 205

Sodium borohydride DBA DME DMF FKL FMB MEC  
 Sodium bromate DDG DST FBL FOT MBR MEC OAZ  
 Sodium bromide DKA DLK DME DRH DSL DST FJM FLC FMB FOT GCC KBI KPC  
 KPF KPT KRO KRP MBR MEC OAZ SAS  
 Sodium bromoaurate - see: Sodium tetrabromoaurate  
 Sodium 2-bromoethanesulfonate - see: 2-Bromoethanesulfonic acid sodium salt

FROM PAGE 251

DAU Chemische Fabrik Aubing Te: (0811) 876376 Tx: 524314  
 Postfach 2140, 8000 München 66, Germany Ca: Aubingchemie  
 DBA Farbenfabriken Bayer AG Te: (02172) 301 Tx: 8510881  
 5090 Leverkusen-Bayerwerk, Germany Ca: Bayer  
 DBB Bruno Bock Chemische Fabrik Te: (04176) 197 Tx: 2189219  
 Postfach 800 367, 2050 Hamburg 80, Germany Ca: Bophenyl

FROM PAGE 272

KPL Plastugil Te: 522-1988 Tx: 28378  
 5. rue du Général-Foy, 75-Paris 8<sup>e</sup>, France Ca: Plastugil  
 KPM Société des Produits Chimiques & Matières Colorantes Te: 924-6810 Tx: 29219  
 de Mulhouse, 21 rue Henri-Rochefort, 75-Paris 17<sup>e</sup>, France Ca: Indul  
 KPN Société des Produits Chimiques de la Montagne Noire Te: 874-3447; 874-3592 Tx: 28671  
 24 rue de Londres, 75-Paris 9<sup>e</sup>, France Ca: Montanoir

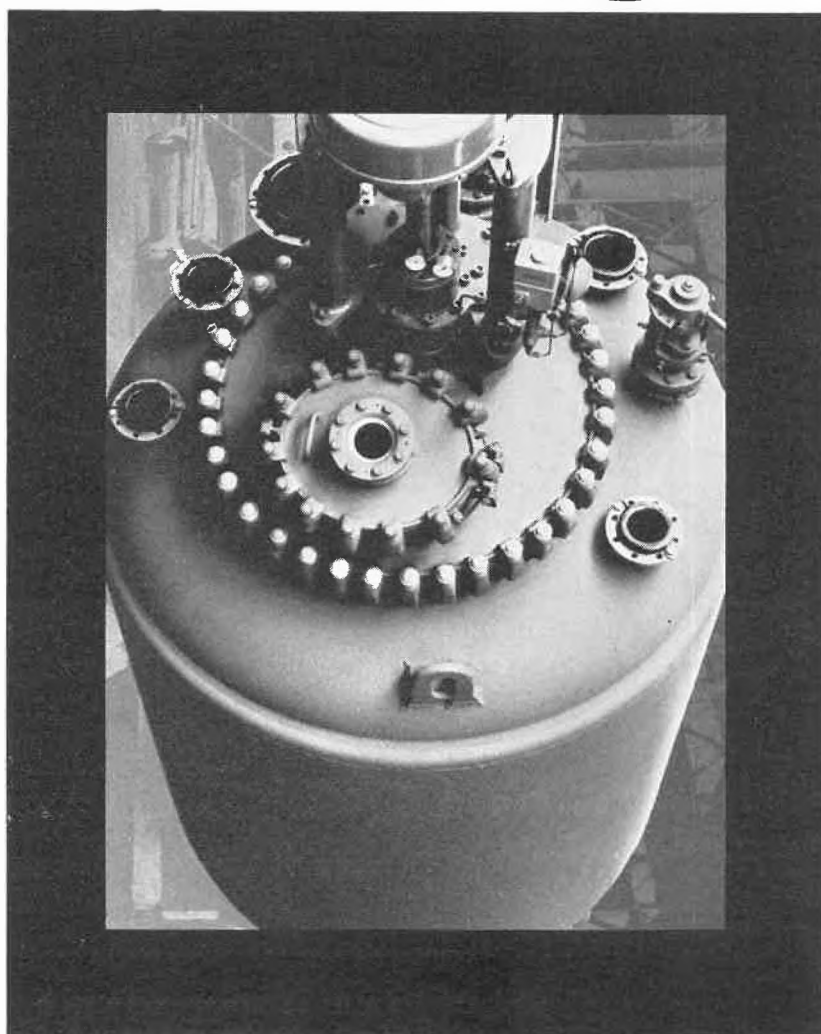
FROM PAGE 284

MSR Elettochimica Dr A Sordon SAS Te: (041) 51444  
 12 via dei Molini, Porto Marghera (Venezia), Italy Ca: Elechimica  
 MSS ← SIMS, Società Italiana Medicinali Scandicci Te: (055) 250051 Tx: 57312  
 Casella postale 390, 50100 Firenze, Italy Ca: Sims Scandicci  
 MSU Smigatec SpA Te: (081) 221529; 354794  
 144 via Galileo Feraris, 80100 Napoli, Italy

## Die neue Generation pfaudleremallierter Rührbehälter...



# Sie gewinnen noch mehr Betriebssicherheit<sup>1)</sup> und einen größeren Anwendungsbereich<sup>2)</sup>



**Ein Fortschritt bei Pfaudler  
kommt selten allein**

1)  
Weil wir unsere Rührbehälter zum größten Teil ohne jede Pore liefern, weil wir bei Serienapparaten bis 20 m<sup>3</sup> sogar garantieren: höchstens 1 (eine), und weil wir dafür den Porenverschluß mit Tantal weiter verbessert haben.

1)  
Weil wir den Rührerschaft bis hoch in die Dichtung emaillieren (das Korrosionsproblem eliminierend), weil pfaudleremallierte Meßsonden für die Prozeßkontrolle und Emailüberwachung verfügbar sind, und weil Sie mit Nucelite eine mechanisch widerstandsfähigere Auskleidung wählen können, bei gleicher chemischer Beständigkeit.

2)  
Weil unsere Serienapparate heute für Tieftemperaturen bis -60 °C geeignet sind, und weil wir als Sonderkonstruktion jetzt Rührbehälter mit Halbrohrschlangen für höchste Heißdampfdrücke liefern.

### Informationen:

Lieferprogramm	200
Werkstoffe	204/205
Meßsonden	171 bis 175
Allgemein	Pfaudler News

### Pfaudler-Werke AG

D-6830 Schwetzingen  
Postfach 87  
Telefon (06202) 3041  
Telex 466312a



# PFAUDLER

Sybron (Europe) AG · CH 4010 Basel  
Aeschengraben 10 Telefon 061 - 220696

C 321.14

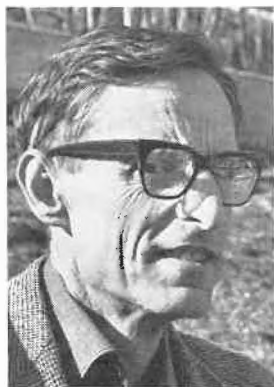
## Praxis Technik Industrie

Die wissenschaftliche und technische Presse, aber auch die Tagespresse müssen sich mit Problemen des

### Umweltschutzes

beschäftigen. Es fällt nicht immer leicht, die negativen Aspekte in den richtigen Proportionen darzustellen. So finden wir, namentlich auch bei der Darstellung schädigender Folgen von Kernenergiewerken, Behauptungen, die einer wissenschaftlichen Betrachtung nicht standhalten und die fast geeignet sind, an die sektiererhafte Bekämpfung der ersten Eisenbahnen zu erinnern. Es muß auch Sorge getragen werden, daß die Presse mit dem Einhängern der Einsicht zur Notwendigkeit des Umweltschutzes Maß hält, damit beim Leser nicht Übersättigung und Verleider eintreten. Die ernsthaften Maßnahmen zur Bekämpfung der Wasserverschmutzung wurden viel zu spät ergriffen. Man darf behaupten, daß die Lehre daraus gezogen wurde und daß man Überwachung und Gegenmaßnahmen auf dem Gebiete der Luftverschmutzung schon besser im Griff hat. Noch besser steht es beim Schutz gegen Radioaktivität, wo die Vorschriften und Schutzmaßnahmen dem Auftreten schädigender Wirkungen recht eigentlich vorangegangen sind.

Die Novembernummer der *Chimia* wird uns Betrachtungen aus der *Lebensmittelindustrie* und eine Zusammenfassung der Resultate des Internationalen Farbensymposiums in Basel bringen.



### Reinhaltung der Luft und Immissionsgrenzwerte

Von D. Högger \*

#### 1. Allgemeine Zielsetzung der Lufthygiene

Im Interesse von Gesundheit und Wohlbefinden des Menschen sowie des Schutzes der natürlichen Umwelt soll die *Luft so rein wie möglich* gehalten werden. Fremdstoffe in der Atmosphäre sind grundsätzlich unerwünscht. Jede vermeidbare Luftverunreinigung, auch wenn sie im Einzelfall geringfügig erscheinen mag, soll unterbleiben. Maßnahmen zur Reinhaltung der Luft sollen nicht erst dann ergriffen werden, wenn an einem bestimmten Ort Schäden oder Belästigungen drohen oder wenn ein bestimmter Verunreinigungspegel in der Außenluft erreicht oder überschritten worden ist, sondern grundsätzlich sollen in jedem Fall beim Betrieb einer Heizung, eines Motorfahrzeuges oder einer gewerblichen oder industriellen Anlage entsprechend dem jeweiligen Stand der Technik und den gegebenen Verhält-

nissen die bestmöglichen Maßnahmen ergriffen werden, um die Emissionen und ihre allfälligen Auswirkungen auf ein Mindestmaß zu beschränken. Was in diesem Sinn als praktisch durchführbare bestmögliche Maßnahme gelten kann, bemißt sich auf Grund von Vergleichen mit den besten vergleichbaren Anlagen des In- und Auslandes. Der Gesetzgeber wird künftig die entsprechenden Mindestanforderungen durch Aufstellung von Emissionsgrenzwerten festlegen.

Eine völlige Reinhaltung der Atmosphäre läßt sich unter den heutigen Verhältnissen allerdings nicht erreichen. Gewisse Verunreinigungen können entweder aus technischen Gründen nicht völlig beseitigt werden, oder der Aufwand für ihre Beseitigung wäre derart, daß er in keinem Verhältnis zu ihrer Bedeutung stehen würde. Damit muß man sich abfinden, allerdings nur solange die Gesundheit von Menschen, Tieren und Pflanzen gewährleistet bleibt und Belästigungen nur sporadisch und in geringfügigem Ausmaß auftreten. Nach den Vorschlägen der Eidgenössischen Kom-

\* Prof. Dr. med. D. Högger  
Präsident der Eidgenössischen Kommission für Lufthygiene

mission für Lufthygiene von 1970 sollten zum mindesten drei Ziele erreicht werden:

- Die Luftverunreinigung sollte sowohl regional als auch im Landesdurchschnitt nicht weiter ansteigen. Dies gilt insbesondere für die weitverbreiteten Verschmutzungen mit Schwefeldioxid, Ruß, Staub, Blei u. a. Örtlich ist dieses Ziel allerdings nicht immer voll erreichbar, insbesondere wenn in ländlichen Gegenden stärkere Überbauungen oder eine Industrialisierung angestrebt werden. Zum mindesten sollte aber der Regions- und Landesdurchschnitt nicht weiter zunehmen.
- In Fällen, wo schon bisher der Pegel regional überdurchschnittlich hoch war, muß eine Herabsetzung auf die Durchschnittswerte von 1970 erreicht werden.
- Wo industrielle oder gewerbliche Betriebe ihre Umgebung durch spezifische Emissionen wie Fluor, Blei, üble Gerüche usw. belästigen oder gefährden, muß unverzüglich eine Reduktion erreicht werden, die Gewähr für einen ausreichenden Schutz von Menschen, Tieren und Pflanzen bietet.

## 2. Die Luftüberwachung

Durch die Luftüberwachung soll in erster Linie festgestellt werden, ob die Maßnahmen zur Reinhaltung der Luft an einem bestimmten Ort bzw. in einer bestimmten Region, gemessen an der oben umschriebenen Zielsetzung, ausreichend seien. Ferner soll verhütet werden, daß es an kritischen Punkten infolge unvorhergesehener Umstände plötzlich zu Katastrophen kommt, ein Fall, der allerdings nach den vorliegenden Meßergebnissen in der Schweiz noch an keinem Ort zu befürchten ist. Schließlich soll die regelmäßige Überwachung Unterlagen darüber liefern, inwieweit sich die Zusammensetzung der Atmosphäre im Verlauf längerer Zeiträume nicht nur landesweit, sondern auch global verändert.

Die meßtechnische Erfassung von Luftverunreinigungen ist sehr viel schwieriger als die Messung einfacher Größen, wie Lufttemperatur, Barometerstand usw. In überbauten Gebieten, entlang von Verkehrsstraßen und in der Umgebung von Industriebetrieben enthält die Luft eine *große Zahl verschiedener Fremdstoffe*. Gesamtmenge, aber auch das Mengenverhältnis zwischen den verschiedenen Substanzen schwanken in einem bestimmten Gebiet von Ort zu Ort, aber auch in kurzen, zeitlichen Intervallen sehr stark, da der Auswurf aus den verschiedenen Verunreinigungsquellen gewöhnlich nicht konstant ist und da der wechselnde Wind sowie die lokalen Luftströmungen in Bodennähe die Verteilung dauernd verändern. Regen vermag einzelne Bestandteile selektiv auswaschen. Aus diesem Sachverhalt ergeben sich für die Messung gewisse Probleme, die bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden müssen.

### 2.1 Probleme der Immissionsmessung

Aufgabe der Immissionsmessungen ist es, nicht nur die Konzentration bestimmter Fremdstoffe an einzelnen Meßpunkten einmalig zu irgendeinem Zeitpunkt zu messen, sondern vor allem den *Konzentrationsverlauf* an einem bestimmten Punkt oder in einem bestimmten Gebiet über längere Zeit zu verfolgen. Es gilt einerseits die Durchschnittswerte über längere Zeiträume zu ermitteln; andererseits müssen aber auch Ort, Höhe, Dauer und Häufigkeit der auftretenden Maxima erfaßt werden, da bei einzelnen Stoffen allfällige Schäden in erster Linie von den Maxima herrühren (Peracynitrit u. a.).

Es ist aus chemisch-analytischen Gründen nicht möglich, alle vorhandenen Stoffe gleichzeitig quantitativ nebeneinander zu bestimmen. Es muß vielmehr eine *Auswahl* getroffen werden. Es werden diejenigen Stoffe ausgewählt, denen entweder im gegebenen Fall (zu Recht oder zu Unrecht)

eine besondere hygienische Bedeutung beigemessen wird, oder die, wie z. B. das Schwefeldioxid oder das Kohlenmonoxid, in den vorkommenden Konzentrationen verhältnismäßig leicht bestimmbar sind. Stoffe wie nitrose Gase oder üble Gerüche werden, obwohl sie hygienisch interessant wären, nur selten bestimmt, da sie meßtechnisch nur schwer einwandfrei zu erfassen sind. Die Notwendigkeit der Auswahl kann zu einer ersten Irrtumsquelle werden.

Wegen der bereits erwähnten starken örtlichen Unterschiede der Luftverunreinigung ist die *Wahl der Meßpunkte*, an denen die Luftproben entnommen werden, von entscheidender Bedeutung für das Ergebnis. Ob in einer Straße am Randstein oder an der Hausmauer gemessen wird, kann bezüglich Kohlenmonoxid oder Bleigehalt der Luft bereits zu erheblichen Differenzen führen. Welcher Wert ist der «Richtige»? Soll gemessen werden, wo besonders hohe Werte zu erwarten sind, oder vielmehr dort, wo Konzentrationen vermutet werden, die für die durchschnittliche Exposition der Bevölkerung repräsentativ sind?

Auch der *Wahl des Zeitpunktes*, in dem die Messung durchgeführt wird, kommt große Bedeutung zu, da die Fremdstoffkonzentrationen in der Luft sehr rasch wechseln und oft einen ausgeprägten Tagesgang aufweisen. Stoffe wie Schwefeldioxid und Kohlenmonoxid können in relativ einfacher Weise fortlaufend registriert werden. Für viele andere Stoffe fehlen jedoch derartige Verfahren. Es müssen hier entweder Tag und Nacht lückenlos aneinandergereichte Einzelmessungen durchgeführt werden, was sehr aufwendig und nicht immer sinnvoll ist, oder es werden in bestimmten Zeitabständen über Tag und Nacht verteilte Stichproben entnommen, die eine ausreichende Beurteilung der Situation ermöglichen. Aus statistischen Überlegungen, die durch die praktischen Erfahrungen gestützt werden, ergibt sich, daß mit Rücksicht auf die starken zeitlichen Schwankungen der Verunreinigungskonzentration an jedem Meßpunkt rund 100 Stichproben verteilt auf 100 Tage über ein Jahr erforderlich sind, wenn ein zuverlässiges Bild des Konzentrationsverlaufs gewonnen werden soll.

Die *Technik der Probleme und der chemischen Analyse*. Mit verschiedenen Techniken erhobene Werte sind oft nicht ohne weiteres miteinander vergleichbar. Es besteht deshalb vielfach das Bestreben, die Untersuchungstechniken zu vereinheitlichen und vorzuschreiben. Es darf indessen nicht verkannt werden, daß solche Bestrebungen geeignet sind, den dringend notwendigen Fortschritt der Untersuchungstechnik zu hemmen, da neue Verfahren vorerst rechtlich nicht anerkannt werden, auch wenn sie besser sind als die alten. Ferner besteht die Schwierigkeit, daß ein Laboratorium, das mit großem Aufwand eine bestimmte Untersuchungstechnik erarbeitet und das Personal instruiert hat, aus begreiflichen Gründen nicht ohne weiteres bereit ist, von der bekannten, in bestimmtem Rahmen als zuverlässig erwiesenen Methodik ab- und auf neue, unbekannte Verfahren überzugehen, insbesondere wenn nicht feststeht, wie lange das neue Verfahren in Gebrauch sein wird, denn ein solcher Methodenwechsel bringt meist erhebliche Aufwendungen mit sich. Schließlich kann nicht übersehen werden, daß bei der Empfehlung bestimmter Verfahren in internationalen Gremien ein gewisser Einfluß der nationalen Apparateindustrien unverkennbar ist und daß es oft vor allem darum geht, die eigenen, bereits geübten Verfahren als international verbindlich erklären zu lassen.

Mit der Vereinheitlichung der Probenahme- und Analyseverfahren ist die Vergleichbarkeit der Meßergebnisse noch nicht gewährleistet. Wesentlich wäre auch die Vergleichbarkeit der Meßpunkte, die bei Untersuchungen in verschiedenen Ortschaften durch verschiedene Untersucher praktisch jedoch kaum erreichbar ist. Auf dieses Problem soll unten noch näher eingegangen werden.

Die Ergebnisse von Immissionsmessungen fallen nicht als einfache Einzelzahlen, sondern als umfangreiche Zahlenreihen an, die nach den Regeln der mathematischen Statistik analysiert werden müssen. Einzelergebnisse und einfache Durchschnittsberechnungen sind in den wenigsten Fällen ausreichend, um die Informationen zu gewinnen, die für die Beurteilung allfälliger Auswirkungen oder die Planung von Maßnahmen notwendig sind.

Schließlich ist darauf hinzuweisen, daß *Immissionsmessungen sehr aufwendig sind*. Die Ausrüstung einer registrierenden Meßstation kostet meist Zehntausende von Franken. Dazu kommt der Zeitaufwand für die regelmäßige Kontrolle der Apparaturen und, bei gewissen Verfahren, der Aufwand für die chemische Analyse des anfallenden Materials. Die Zahl der Stationen, die aufgestellt werden können, wird im Hinblick auf die Kosten und das verfügbare Personal immer beschränkt sein. Die Meßorte müssen sehr sorgfältig ausgewählt werden. Die Errichtung eines das ganze Land umfassenden Meßnetzes, das mehrere Fremdstoffe mißt und sich dauernd in Funktion befindet, kommt angesichts des Aufwandes und des praktisch nur beschränkten Nutzens nicht in Frage. Sie ist heute auch nicht dringlich, da an den meisten Orten in der Schweiz die Luftverunreinigung nur gering ist. Zur Beschaffung der erforderlichen Informationen genügen hier einzelne Stichproben. Eine dauernde Überwachung des Konzentrationsverlaufes ist nur für besonders exponierte Gebiete vorzusehen, in denen tatsächlich gewisse Schäden drohen.

## 2.2 Die Beurteilung der Meßergebnisse

Regelmäßig an bestimmten Referenzpunkten über längere Zeiträume durchgeführte Immissionsmessungen zeigen, ob die Luftverunreinigung in einem bestimmten Gebiet im Lauf der Jahre zu- oder abnimmt. Dies ist für die allgemeine Beurteilung und für die langfristige Planung von entscheidender Bedeutung. Man wird sich dabei allerdings vor Augen halten müssen, daß Schwankungen von Jahr zu Jahr oft nur eine beschränkte Aussage erlauben, da die Konzentration gewisser Stoffe in der Luft sehr stark von der Witterung abhängig ist. So liegt der durchschnittliche Schwefeldioxidgehalt der Luft in kalten Wintern mit stabiler Wetterlage, wenn viel geheizt wird, naturgemäß tendenziell höher als in milden Wintern. Nur jahrelange Messungen können ein zutreffendes Bild der langfristigen Entwicklung vermitteln.

Der Einfluß der Luftverunreinigung auf die Gesundheit von Menschen, Tieren und Pflanzen hängt einerseits von den Durchschnittswerten über längere Zeiträume ab, andererseits aber auch von der Höhe, Dauer und Häufigkeit der Maxima. Je nach Wirkung des Stoffes steht das eine oder das andere Moment im Vordergrund. Die besondere Bedeutung der Höchstwerte gilt vor allem bei rasch wirkenden Stoffen, aber auch bei Reizstoffen, bei üblen Gerüchen, usw. sowie bei gewissen Luftverunreinigungen, die die Pflanzen schädigen. Bei Stoffen ohne akute Wirkung, wie z. B. beim Blei, geht es dagegen nicht so sehr um die Spitzenwerte als vielmehr um den über Tag und Nacht zu beobachtenden Langzeitdurchschnitt. Allgemein ist zu beachten, daß Spitzenwerte über einem hohen Durchschnittspegel gewöhnlich gefährlicher sind als solche über einem niedrigen Pegel. Ferner sei einmal mehr daran erinnert, daß die Wirkung verunreinigter Luft in vielen Fällen nicht von einem einzelnen Stoff, sondern von einer Stoffkombination abhängt. Eine Beurteilung erfordert dementsprechend gewöhnlich die Berücksichtigung mehrerer Stoffe.

Die Weltgesundheitsorganisation hat sich bemüht, die Beobachtungen, die in der Fachliteratur über die Beziehungen zwischen den Verunreinigungskonzentrationen, den Einwirkungszeiten und den entsprechenden Wirkungen auf

die Gesundheit veröffentlicht sind, als sogenannte *Indizes (guides)* zusammenzustellen. Diese sollen eine Grundlage für die Beurteilung allfällig bestehender Gefährdungen und gegebenenfalls einen Ausgangspunkt für die Festsetzung von Immissionsgrenzwerten bieten. Die Arbeiten stehen heute noch im Anfang und beziehen sich nur auf vier Stoffe. Sie ziehen vorderhand vor allem die drohenden Schädigungen der menschlichen Gesundheit in Betracht. Es ist zu hoffen, daß die Untersuchungen fortgesetzt und vermehrt durch Hinweise auf die Schäden an Pflanzen und Tieren ergänzt werden.

*Die Verhütung von akuten Katastrophen.* Vor allem die Luftverunreinigungskatastrophe in London im Dezember 1952 hat die Bevölkerung seinerzeit stark beunruhigt. Durch regelmäßige Luftüberwachung soll künftig die Gefahr frühzeitig erkannt werden, damit rechtzeitig Gegenmaßnahmen ergriffen werden können. In der Schweiz sind bisher niemals Luftverunreinigungen festgestellt worden, die eine akute Gefahr bedeuten würden. Auch im Ausland haben sich in den letzten Jahrzehnten keine akuten Katastrophen ereignet.

## 3. Immission und Exposition

Entgegen vielfach herrschender Vorstellungen ist es nicht möglich, durch Immissionsmessungen die Exposition von Menschen und Tieren gegenüber einem Fremdstoff in der Luft zuverlässig festzustellen. Der Grund liegt darin, daß sich die Luftverunreinigung von Ort zu Ort, aber auch innerhalb kurzer Zeit stark ändert. Menschen und Tiere, die im Lauf des Tages sich für kürzere oder längere Zeit bald hier und bald dort aufhalten, unterliegen immer wieder wechselnden, bald stärkeren und bald schwächeren Einwirkungen. Es ist nicht möglich, alle diese Einwirkungen, wie sie sich im praktischen Leben ergeben, auch nur über einen Tag zu integrieren. Man vergegenwärtige sich die Situation eines modernen Berufstätigen: beispielsweise Wohnung im Vorort, Fahrt im Auto zur Stadt, Weg zum Arbeitsplatz zum Teil zu Fuß durch Straßen mit stärkerer oder schwächerer Luftverschmutzung, Aufenthalt im Büro, vielleicht in einem Hochhaus, oder in einer Werkstatt mit zusätzlicher Luftverschmutzung, abendliche Einkäufe, usw. Wo sollen unter derartigen Bedingungen die maßgebenden Konzentrationswerte gemessen, welche Zeitfaktoren sollen eingesetzt und wie eine durchschnittliche Exposition der Bevölkerung errechnet werden? Während Expositionsbestimmungen bei Arbeitern, die während einer bestimmbar Zeit an ihrem Arbeitsplatz einer Luftverunreinigung ausgesetzt sind, noch einigermaßen durchführbar erscheinen, ist man bei der Bestimmung der Exposition der allgemeinen Bevölkerung, selbst wenn ausgedehnte Messungen durchgeführt werden, auf grobe Schätzungen mit sehr großer Fehlerbreite beschränkt.

Bei einzelnen Stoffen ist eine Beurteilung der Exposition möglich, ohne daß man auf Immissionsmessungen angewiesen wäre. Vor allem bei Kohlenmonoxid und beim Blei kann die zurückliegende Exposition auf Grund von *Blutuntersuchungen* errechnet werden. Aus Reihenuntersuchungen exponierter Gruppen lassen sich Hinweise auf eine allfällige Gefährdung der Bevölkerung gewinnen. Allerdings sind nur Nichtraucher für Kohlenmonoxiduntersuchungen geeignet. Bei Rauchern stammt das Kohlenmonoxid im Blut ganz überwiegend aus dem Zigarettenrauch und nicht von der Straßenluft. Beim Blei ist zu berücksichtigen, daß der größere Teil aus Nahrung und Trinkwasser stammt und nur ein kleiner Teil aus der Luft. Findet man auffällig hohe Werte, so ist die Herkunft sowohl beim Kohlenmonoxid als auch beim Blei genau abzuklären. Nicht selten sind die im Blut gefundenen Mengen, verglichen mit den Angaben über die entsprechenden Immissionen, auffallend niedrig. Die

Erklärung dürfte darin liegen, daß die Immissionen häufig an Punkten gemessen werden, die überdurchschnittlich hohe Werte liefern, an denen sich jedoch kaum jemand längere Zeit aufhält. Ferner wird meist nur tagsüber gemessen. Der niedrigere Pegel während der Nacht, der für die Einstellung des Kohlenmonoxid-Hämoglobin-Spiegels im Blut von entscheidender Bedeutung ist, wird in den Angaben über die Immissionen nicht berücksichtigt. Für das Blei sind analoge Beobachtungen gemacht worden.

Klaffen die Ergebnisse der Immissionsmessungen und der biologischen Untersuchungen am Menschen stark auseinander, so sind für die Beurteilung der Gefährdung die biologischen Feststellungen maßgebend. Es muß darauf hingewiesen werden, daß der Nachweis eines Fremdstoffes in der Umwelt zwar einen Hinweis auf eine mögliche Gefährdung, aber keinen Beweis für eine tatsächliche Gefahr darstellt. Nur epidemiologische und klinische Beobachtungen an Menschen, Tieren und Pflanzen erlauben letztlich eine sachgerechte Beurteilung der Situation.

#### 4. Immissionsgrenzwerte

In einer Reihe von Ländern sind für einzelne Stoffe Immissionsgrenzwerte im Gebrauch (vor allem für Schwefeldioxid, zum Teil auch für einzelne andere Stoffe, wie Staub, Ruß und Kohlenmonoxid). In den USA, der BRD, der UdSSR und den meisten osteuropäischen Staaten sind solche Werte – allerdings mit verschiedenen Anwendungsmodalitäten – in der Gesetzgebung verankert, in zahlreichen anderen Staaten (Frankreich, Schweden, Holland, Schweiz usw.) stellen sie lediglich Richtlinien dar, die von sachverständigen Gremien aufgestellt wurden. Großbritannien kennt keine Immissionsgrenzwerte. Es wird dies vor allem mit dem Hinweis begründet, daß die biologischen und medizinischen Unterlagen für die Festsetzung solcher Werte unzureichend seien.

Die Anwendung der Grenzwerte in den einzelnen Ländern ist verschieden. In den USA ist man neuerdings bestrebt, die Grenzwerte zu einer allgemeinen Grundlage für die Maßnahmen zur Reinhaltung der Luft zu machen. Eine entsprechende Regelung soll am 1. Juni 1975 in Kraft treten. In der Bundesrepublik Deutschland werden die gesetzlich festgelegten Grenzwerte heute vor allem als Rechnungsgrundlage für die Lösung von Planungsaufgaben und für die Berechnung der erforderlichen Kaminhöhen bei neuen Fabrikanlagen verwendet, daneben auch für die Beurteilung des Luftzustandes (Buck, Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft 1964, 1973). In Frankreich ist ihre Anwendung auf die Berechnung von Kaminhöhen in der Region von Paris beschränkt. Analog zu Unterschieden in der Art der Anwendung finden sich von Land zu Land auch erhebliche Unterschiede in der Art der Umschreibung und der Festsetzung, so daß direkte Vergleiche zwischen den Ländern kaum möglich sind.

In der Schweiz bestehen zur Zeit lediglich die 1964 von der Eidgenössischen Kommission für Lufthygiene empfohlenen Grenzwerte für Schwefeldioxid. Von verschiedenen Seiten wird gefordert, daß vermehrte Grenzwerte festgesetzt, ja, daß sie als maßgebendes Element in die kommende Gesetzgebung eingebaut werden müßten. Die Befürworter hoffen dadurch einfache, gesetzlich verankerte Kriterien zur Beurteilung des Luftzustandes zu gewinnen, die auch von Laien verstanden und angewendet werden könnten und die in der Folge als maßgebende Grundlage allen Maßnahmen zur Reinhaltung der Luft dienen müßten.

Die Anwendbarkeit der Grenzwerte darf indessen nicht überschätzt werden. Die nähere Betrachtung zeigt, daß ihre Grundlagen in mancher Beziehung fragwürdig sind. Zur Beurteilung bestimmter Fälle (Planungsaufgaben, Kaminhöhenberechnungen, Beschwerdefälle) können sie ein praktisches

Hilfsmittel sein. Als maßgebende Grundlage für die Maßnahmen zur Reinhaltung der Luft eignen sie sich jedoch grundsätzlich nicht. Die Gründe sollen nachstehend erörtert werden.

##### 4.1 Definition

Immissionsgrenzwerte sind Festsetzungen, die allgemein oder bei Lösung bestimmter Aufgaben die *Mindestanforderungen* umschreiben, die an die Reinheit der Luft gestellt werden sollen. Sie werden ausgedrückt als *Konzentrationen* eines Stoffes in der Außenluft, die als Durchschnitt während einer bestimmten *Zeitspanne* (30 Minuten, 24 Stunden, 1 Monat, 1 Jahr, usw.) nicht überschritten werden sollen. Ein Immissionsgrenzwert gilt als eingehalten, wenn der festgesetzte Wert in einem bestimmten Prozentsatz von Einzelmessungen (z. B. 97,5%) nicht überschritten wird. Soweit für die Anwendung der Grenzwerte Immissionsmessungen erforderlich sind, sind diese *nach vorgeschriebenen Verfahren* durchzuführen.

Grenzwerte sind keine meßbaren naturwissenschaftlichen Größen. Sie werden vielmehr unter Berücksichtigung bestimmter Beobachtungen von verantwortlichen Gremien nach pflichtgemäßem Ermessen festgesetzt, wobei nicht nur medizinische und biologische, sondern auch andere, vielfach politische Erwägungen in Betracht gezogen werden.

Ein Grenzwert sollte ein operationelles Mittel sein. Wird er im Rahmen der Luftüberwachung verwendet, sollten, wenn er überschritten wird, bestimmte Maßnahmen, die in einem angemessenen Verhältnis zur allenfalls drohenden Gefahr stehen, vorgesehen werden. Es ist wenig sinnvoll, Grenzwerte festzusetzen, ohne gleichzeitig die konkreten Vorkehrungen, die bei ihrem Überschreiten zu treffen sind, festzulegen.

##### 4.2 Festsetzung der Grenzwerte

Immissionsgrenzwerte werden unter verschiedenen Gesichtspunkten festgelegt:

- a) «*Sicherheitsgrenzwerte*» sind Höchstkonzentrationen, die im Hinblick auf die Sicherung der Gesundheit von Menschen, Tieren und Pflanzen noch als zulässig betrachtet werden (biologische Begründung).
- b) «*Richtwerte*.» Bei der Festsetzung von «*Richtwerten*» wird vom Grundsatz ausgegangen, daß die Verunreinigung der Luft, wie sie derzeit besteht, in Zukunft nicht weiter zunehmen dürfe. Die Immissionswerte, die tatsächlich in einem bestimmten Zeitpunkt vorgefunden worden sind, werden dementsprechend zur Grundlage der Grenzwerte gemacht.
- c) «*Zielwerte*.» Die bestehende Luftverunreinigung wird als zu hoch betrachtet. Als Grenze werden deshalb tieferliegende Werte festgesetzt, die innert eines bestimmten Zeitraums erreicht werden sollen.

##### 4.21 «Sicherheitsgrenzwerte»

Die Verwendung von «*Sicherheitsgrenzwerten*» erscheint auf den ersten Blick zweckentsprechend und logisch; bei näherem Zusehen zeigt sich jedoch, daß deren Festsetzung und praktische Anwendung eine Reihe von Problemen mit sich bringt, die nur schwer befriedigend zu lösen sind.

Die *Abklärung der biologischen Wirkungen kleinster Fremdstoffmengen*. Bei der Abklärung der biologischen Wirkung von Luftverunreinigungen ergeben sich erhebliche Schwierigkeiten. Diese werden besonders groß, wenn es sich, wie bei Grenzwertuntersuchungen, um sehr kleine Konzentrationen handelt, deren Einwirkung sich allerdings oft über längere Zeit erstreckt. Je geringer die Fremdstoffmengen sind und je verzettelter sie einwirken, um so geringfügiger und seltener werden allfällige Krankheitszeichen. Sie verschwimmen schließlich mehr und mehr mit

Erscheinungen, die auch von anderen Ursachen herrühren können (Müdigkeit, Kopfweg, chronische Bronchitis, usw.).

Wird im Experiment unter gestellten Umweltsbedingungen untersucht, so stellt sich darüber hinaus unvermeidlich die Frage, inwieweit sich die Ergebnisse auf die Vorgänge unter natürlichen Bedingungen übertragen lassen. Bei epidemiologischen Untersuchungen am Menschen oder bei Feldversuchen an mehrjährigen Pflanzen bestehen gewöhnlich Schwierigkeiten, den Gesamtkomplex der *in natura* tatsächlich vorhandenen Einwirkungen, der das Befinden bzw. das Gedeihen beeinflusst, in vollem Umfang während einer vieljährigen Versuchsperiode zu erfassen. Infolge der Vielfalt der Einwirkungen gelingt es kaum, den Anteil des Schadens, der einer bestimmten Komponente anzulasten ist, quantitativ abzugrenzen. Spätwirkungen oder Effekte von Stoffkombinationen sind oft kaum zu erfassen, da jahrelang zurückliegende Einwirkungen bei Auftreten des Schadens nicht mehr rekonstruiert werden können. Die heute vorliegenden Kenntnisse über die Einwirkung kleinster Fremdstoffmengen sind aus diesen Gründen vielfach unsicher und lückenhaft.

*Die Deutung der Symptome.* Nicht allein die Erfassung der biologischen Vorgänge und ihre Zuordnung zu den äußeren Einwirkungen bereitet Schwierigkeiten, sondern auch ihre Deutung. Wie sollen geringfügige Symptome im Hinblick auf die Prophylaxe bewertet werden? Ist jede nachweisbare Abweichung einer biologischen Reaktion von einer angenommenen Norm als potentielle Gesundheitsschädigung zu betrachten, oder ist anzunehmen, daß es sich vielfach um belanglose Erscheinungen, um Anpassungsreaktionen, um wirksame Schutzvorgänge handelt? Soll auf Grund solcher Beobachtungen grundsätzlich immer eine Gefahr vermutet werden – ob etwas beobachtet wird, hängt weitgehend vom Stand der Untersuchungstechnik ab! –, oder ist nur dann eine Gefahr anzunehmen, wenn zum mindesten in Einzelfällen Erkrankungen oder eindeutig mit der Immission in Zusammenhang stehende Beeinträchtigungen von Wohlbefinden und Leistungsfähigkeit oder eine Verkürzung der Lebensdauer beobachtet worden ist? Dem Entscheid über diese Probleme sollten in erster Linie konkrete medizinische, biologische und epidemiologische Beobachtungen und nicht überwiegend ideologische Erwägungen zugrunde gelegt werden.

Tiere und Pflanzen können als gesund betrachtet werden, wenn keine Krankheit vorliegt und wenn Fortpflanzung, Wachstum, Leistung und Ertrag in normalem Rahmen liegen.

*Der Begriff der «Sicherheit».* Angesichts der Unsicherheiten bei der Erfassung der biologischen Wirkungen ist zu fordern, daß die Sicherheitsgrenzwerte für die praktische Anwendung mit einer Sicherheitsmarge versehen werden. Welche Höhe der Sicherheit soll gewährleistet werden? Grenzwerte sollen definitionsgemäß Mindestanforderungen umschreiben. Bei der Festsetzung ergibt sich der Konflikt, daß man im Bestreben, die Sicherheit zu erhöhen, von den biologisch begründbaren Mindestanforderungen abrückt. Es besteht vielfach die Tendenz, daß aus Gründen irgendwelcher Art die zulässigen Grenzwerte, losgelöst von präzisen Kriterien, unter Berufung auf angebliche Erfordernisse der Sicherheit und der Prophylaxe auf Grund spekulativer Erwägungen festgesetzt werden. Die ursprüngliche biologische Bedeutung der Grenzwerte geht dabei verloren und macht Erwägungen anderer Art, nicht selten politischer Natur, Platz.

#### 4.22 Richtwerte

Weniger problematisch als Festsetzung von «Sicherheitsgrenzwerten» ist die Festsetzung von «Richtwerten». Diese sind definitionsgemäß im Bereich der heute vorhandenen

Luftverunreinigung festzusetzen, über die die Bevölkerung größtenteils eigene praktische Erfahrungen hat. Wenn Grenzwerte in diesem Bereich festgesetzt werden, kann sich jedermann ein Bild machen, was im ungünstigsten Fall zu erwarten ist.

Bei der Festsetzung von Richtwerten sollten, im Hinblick auf die Gewährleistung der Gesundheit, in jedem Fall die Indizes der Weltgesundheitsorganisation beachtet werden (siehe Kapitel 2.2). Für die Schweiz erwächst aus dieser Forderung vorderhand kaum ein Problem. Die bisherigen Immissionsmessungen haben gezeigt, daß die heute bestehende Luftverunreinigung in den allermeisten Fällen um ein Mehrfaches unterhalb der Grenzen liegt, bei denen sich im biologischen Versuch oder klinischen oder epidemiologischen Untersuchungen Gesundheitsschäden nachweisen lassen.

Es mag bedauerlich erscheinen, daß bei Anwendung des Richtwertkonzeptes auf eine unmittelbar philosophische und naturwissenschaftliche Grundlegung der Grenzwerte verzichtet und lediglich ein pragmatisches Kriterium gewählt wird. Wichtiger ist aber wohl, daß durch diese Lösung aus der problematischen Begriffswelt der Sicherheitsgrenzwerte eine Basis für die Festsetzung und den Vollzug der gesetzlichen Bestimmungen gefunden wird, die klar, leicht überprüfbar und in ihren Auswirkungen für jedermann überblickbar ist.

#### 4.23 Zielwerte

In Ergänzung zu den Richtwerten, die auf dem bestehenden Zustand basieren, sind für bestimmte Fälle *Zielwerte* notwendig. In verschiedenen Gebieten besteht eine erhebliche Belästigung durch Autoabgase, im Winter auch durch Ruß und üble Gerüche aus Heizungen. In der Umgebung gewisser Industrien kommt es zu Schäden durch Fluoremissionen, seltener durch andere Stoffe. In derartigen Fällen muß eine Verbesserung gegenüber dem heutigen Zustand erreicht werden. Das erforderliche Maß läßt sich durch Vergleich mit Gebieten gewinnen, in denen der Zustand befriedigend ist.

#### 4.3 Anwendung der Immissionsgrenzwerte

Immissionsgrenzwerte (Richtwerte) sind ein zweckmäßiges Instrument der Planung von großstädtischen Zentren und Industriegebieten sowie eine unentbehrliche Rechnungsgrundlage zur Kaminhöhenberechnung bei der Erstellung neuer Fabrikanlagen. Sie können überdies bei der Beurteilung von Nachbarschaftsklagen herangezogen werden.

Eine breitere Anwendung der Immissionsgrenzwerte, ja ihre Verwendung als maßgebendes Kriterium für die Ergreifung von Maßnahmen zur Reinhaltung der Luft, wie sie bei uns zur Zeit von gewisser Seite angestrebt wird, ist bis heute in allen Ländern im allgemeinen Theorie geblieben. Hindernd wirken sich verschiedene Umstände aus:

- Sollen Immissionsgrenzwerte als Rechtsgrundlage für Maßnahmen zur Reinhaltung der Luft verwendet werden, so setzt dies voraus, daß präzise, unanfechtbare Ergebnisse von Immissionsmessungen in ausreichendem Umfang vorliegen. Fehlen diese, so fehlt für die Anwendung der Grenzwerte, d. h. für den Vergleich von Grenzwert und Meßwert, die Grundlage. Die Probleme, die Immissionsmessungen über ein größeres Gebiet mit sich bringen, sind in Kapitel 2.1 eingehend erörtert worden. Sie können hier nur in Stichworten noch einmal angedeutet werden: beschränkte Genauigkeit, beschränkte Wiederholbarkeit, starke Abhängigkeit der Ergebnisse von Meßort und Meßzeit, Meßverfahren sowie meteorologischen Bedingungen, Unvollständigkeit hinsichtlich der Zahl der bestimmten Stoffe, Unmöglichkeit der Bestimmung der Exposition, sehr großer Aufwand an Mitteln und Personal, erheblicher Zeitbedarf. Für einen raschen, zielbewußten

Rechtvollzug ergeben sich daraus kaum zu überwindende Schwierigkeiten. Begründete Anzweiflung von Meßergebnissen und Meinungsverschiedenheiten über ihre Bedeutung dürften in allen Fällen, in denen die Immissionsgrenzwerte zu einschneidenden Maßnahmen führen sollten, an der Tagesordnung sein.

- Ein weiterer Nachteil ist das rechtliche Ungenügen. Aus dem Überschreiten eines Immissionsgrenzwertes folgt in der Mehrzahl der Fälle – im Gegensatz zur Überschreitung eines Emissionsgrenzwertes – nicht ohne weiteres eine konkrete Verhaltensvorschrift für den einzelnen oder die Behörden. Die Frage, wer der schuldige Emittent sei, bleibt vielfach unangeklärt. Immissionsgrenzwerte bedeuten lediglich ein allgemeines Programm, aber keine an einen bestimmten Adressaten gerichtete gesetzliche Anweisung. Ihr Überschreiten ist zwar ein Hinweis, daß etwas getan werden sollte, d. h. daß die Emissionen herabgesetzt werden sollten. Damit ist aber im Rahmen einer Gesetzgebung, die ohnehin überall und in jedem Fall eine bestmögliche Emissionsbegrenzung anstrebt, nichts Zusätzliches gewonnen (außer in akuten Notsituationen, in denen eigentliche Notmaßnahmen verfügt werden müssen; diese liegen jedoch außerhalb der regulären Anstrengungen zur Reinhaltung der Luft). Die früher erwähnte Forderung, daß Grenzwerte operationell sein sollten, d. h. daß ihre Überschreitung bestimmte, wohl umschriebene Maßnahmen besonderer Art zur Folge haben müsse, wird nicht erfüllt.
- Wo man Immissionsgrenzwerte zu Kriterien für die Ergreifung von Maßnahmen zur Reinhaltung der Luft macht, gerät man grundsätzlich in Widerspruch zur eben erwähnten Forderung, daß in jedem Fall beim Betrieb einer Heizung, eines Motorfahrzeuges oder einer gewerblichen oder industriellen Anlage die bestmöglichen Maßnahmen zur Verminderung der Emissionen getroffen werden sol-

len. Man wird nur allzubald auf den Einwand stoßen, Maßnahmen in diesem oder jenem Fall seien nicht notwendig, da die Grenzwerte noch nicht erreicht seien. Es führt dies dazu, daß auch in heute noch relativ sauberen Gegenden der Verschmutzungspegel mehr und mehr ansteigen wird, bis schließlich der Grenzwert erreicht wird. Das kann wohl nicht der Zweck der Anstrengungen zur Luftreinhaltung sein.

Zusammenfassend ergeben sich folgende Postulate:

1. Die Luft soll so rein als möglich gehalten werden. Zum mindesten darf die Luftverunreinigung in Zukunft nicht weiter zunehmen.
2. Zur Erreichung dieses Zieles sind überall die bestmöglichen Maßnahmen zur Beschränkung der Emissionen zu treffen. Die entsprechenden Mindestanforderungen werden dabei durch Emissionsgrenzwerte umschrieben, deren Einhaltung in den meisten Fällen in verhältnismäßig einfacher Weise zuverlässig kontrolliert werden kann.
3. Die Luftüberwachung erfolgt durch Immissionsmessungen an geeigneten Referenzpunkten. Auch wenn auf diese Weise keine absoluten Pegelwerte gewonnen werden können, so erlaubt das Verfahren doch eine Beurteilung der langfristigen Entwicklung der Luftverunreinigung, auf die die generellen Maßnahmen zur Reinhaltung der Luft abgestützt werden können.
4. Immissionsgrenzwerte (Richtwerte) sind zweckmäßig als Instrument der Planung, als Rechnungsgrundlage für Kaminhöhenberechnungen und zur Beurteilung von Beschwerdefällen. Für Fälle besonders starker, einmaliger Luftverschmutzung (Katastrophengefahr) sollen besondere Alarmgrenzwerte festgesetzt werden, bei deren Erreichen Notmaßnahmen wie Einschränkung des Autoverkehrs usw. zu verfügen sind.

## Coopération pour la sauvegarde des eaux : la lutte contre l'eutrophisation

L'eutrophisation croissante des eaux a provoqué depuis quelques années une sérieuse inquiétude dans de nombreux pays membres et l'OCDE a, sur la demande de ces pays, poursuivi un programme d'évaluation sur les moyens de lutte et de surveillance possibles. L'article suivant donne une idée de la nature et de la portée des efforts entrepris. Il est dû à Gérard Dorin, de la Direction de l'Environnement de l'OCDE.

Les eaux naturelles, rivières et lacs, ont été souvent considérées dans la plupart des pays comme un système aux capacités quasi illimitées, autant pour l'approvisionnement en eau que pour l'évacuation des déchets. Mais la grande phase de développement économique de ces deux dernières décennies en particulier est venue démontrer que la capacité des eaux à «digérer» des charges croissantes de déchets avait des limites, qui ne peuvent être dépassées sans de graves conséquences pour la sauvegarde des eaux, en tant que ressource vitale pour la société et le milieu écologique naturel.

L'ignorance ou le mépris de ces limites a causé dans de nombreuses régions une pollution aiguë des eaux, et aussi l'extension spectaculaire d'une facette particulière de la pollution, le phénomène d'eutrophisation qui affecte sévèrement la qualité des eaux et leur écologie. Ce phénomène qui, il y a vingt ans seulement, n'était connu que de quelques spécialistes, s'est développé si rapidement en étendue et en intensité, de façon quasi «épidémique», qu'il a soulevé une inquiétude et une émotion considérables dans certains pays. Ceci peut être attribué à un certain senti-

ment d'impuissance en face d'un phénomène dont le développement présente encore beaucoup d'inconnues et dont le contrôle est difficile.

### Le phénomène d'eutrophisation

La pollution des eaux présente un aspect complexe. On peut envisager trois catégories de polluants.

La première, représentant en général la plus grande partie de la charge polluante, se compose de substances assez aisément biodégradables (les déchets organiques en particulier) qui, si la teneur en oxygène des eaux est normale, peuvent être décomposées sans trop de problèmes quand ces apports sont limités.

La seconde catégorie comprend les substances qui ne sont pas dégradables, ou très peu; certaines ne sont pas trop nuisibles tant que leur concentration reste basse (chlorure de sodium par exemple); d'autres, des substances toxiques, produits chimiques en général (tels que les composés organochlorés ou les sels de métaux lourds), sont très nocives même à faible teneur car elles sont suscep-

tibles de se fixer et de s'accumuler dans les organismes vivants et peuvent donner lieu à des concentrations dangereuses dans la chaîne alimentaire. On pourrait inclure dans cette catégorie certains micro-organismes (virus, bactéries, œufs ou larves de parasites) qui se montrent particulièrement résistants dans les eaux et présentent un danger pour l'homme.

Enfin, la troisième catégorie dont cet article traitera spécialement comprend toutes les substances qui agissent comme des fertilisants (comme les produits phosphatés ou azotés en particulier) et qui, d'ailleurs, sont fréquemment des produits de biodégradation de substances plus complexes. Ces fertilisants, toujours présents à faibles doses dans les eaux naturelles, provoquent, quand leur concentration augmente, le phénomène d'eutrophisation.

Bien qu'il soit difficile à définir simplement, on peut schématiser le phénomène d'eutrophisation comme une croissance explosive et anarchique, sous l'effet des fertilisants, de variétés particulières d'algues microscopiques (algues bleues surtout, comme *Scenedesmus rubescens*, *Microcystis*, *Anabaena*, etc.). Ces algues, de courte durée de vie, se multiplient et meurent à un rythme intense, produisant ainsi dans les eaux de grandes quantités de matières organiques, alors que les substances fertilisantes qu'elles contiennent redeviennent disponibles pour un autre cycle. La décomposition des matières organiques produites peut mener à une rapide désoxygénation des eaux, surtout en profondeur, avec formation de substances putrides. On assiste donc à un phénomène que l'on pourrait baptiser «autopollution» car les eaux, avec des apports relativement modérés de substances fertilisantes, loin de dégrader ces substances, les utilisent pour produire elles-mêmes leur propre pollution.

#### Impact de l'eutrophisation sur les eaux et leur gestion

Les effets de l'eutrophisation peuvent être considérables sur la qualité des eaux et le milieu écologique. L'équilibre biologique initial se trouve généralement détruit, la plupart des espèces existantes (poissons en particulier) disparaissent plus ou moins complètement. Les eaux peuvent devenir un milieu presque mort, sauf une mince couche en surface qui contient de l'oxygène. Les eaux naturelles voient aussi se dégrader leur fonction de centre d'attraction des loisirs et du tourisme; la pêche, les baignades et sports nautiques deviennent impossibles ou aléatoires et la valeur esthétique des eaux (noirâtres et malodorantes) est grandement altérée. De plus, les eaux très touchées par l'eutrophisation deviennent pratiquement inutilisables pour l'alimentation en eau potable; malgré un traitement très coûteux, on ne peut produire qu'une eau de qualité inférieure, au goût désagréable, et dont la teneur en matière organique favorise la prolifération de bactéries. Corrélativement, l'augmentation assez générale du taux de nitrates dans les eaux (les eaux souterraines aussi) pose un problème inquiétant pour l'avenir de l'approvisionnement en eau potable.

L'opinion publique, dans de nombreux pays, réagit de plus en plus sévèrement contre la détérioration rapide des eaux naturelles et la qualité médiocre de l'eau potable. Cependant, la tâche des autorités responsables est de plus en plus difficile car les besoins en eau pour l'approvisionnement domestique et industriel, l'irrigation, les loisirs, etc., augmentent vite, alors que les volumes d'eau disponibles, mais surtout leur qualité, diminuent régulièrement. De plus, l'appauvrissement des eaux naturelles en oxygène causé par l'eutrophisation limite encore le potentiel de ces eaux de «biodégrader» les charges polluantes diverses qu'elles reçoivent. L'eutrophisation se présente donc comme un sé-

rieux facteur d'aggravation supplémentaire de la pollution des eaux en général. Son développement spécialement rapide ces dernières années peut faire craindre, dans un avenir assez proche, une emprise presque généralisée du phénomène sur les eaux de surface; ceci aurait des conséquences socio-économiques et écologiques extrêmement sérieuses.

#### Sources de pollution responsables

Les conclusions des experts de l'OCDE indiquent que, dans la majorité des cas, c'est le phosphore qui joue le rôle le plus important dans le développement et le contrôle de l'eutrophisation, soit qu'il représente naturellement le facteur limitatif principal, soit qu'il puisse par une technique appropriée être rendu limitatif; ensuite ce sont les produits azotés; de nombreuses autres substances généralement présentes dans les eaux usées jouent aussi un certain rôle. Les sources de produits fertilisants (phosphore, azote) proviennent en partie de phénomènes naturels, généralement en quantités limitées et «raisonnables», qui contribuent aux cycles biologiques normaux; mais elles viennent aussi en doses croissantes et souvent massives d'activités humaines «polluantes» qui feront ici l'objet d'une attention spéciale car ces apports supplémentaires déclenchent l'eutrophisation. Dans les pays développés, ce sont le plus souvent les égouts domestiques et urbains qui représentent la source la plus importante en substances fertilisantes: en moyenne 60 à 70 % du phosphore et 30 à 40 % de l'azote des eaux; le phosphore provient pour la moitié ou les deux tiers des détergents synthétiques et, pour le reste, surtout des excréments humains.

Les activités agricoles viennent en général au second rang et sont, en moyenne, responsables de 50 % des charges d'azote et de 20 à 30 % de celles de phosphore. L'utilisation généralisée et intensive d'engrais agricoles est, bien sûr, souvent une cause importante de pollution directe ou indirecte des eaux, surtout en nitrates. L'élevage, et tout spécialement l'élevage intensif de type «industriel», est la cause d'une pollution considérable et croissante.

L'industrie dans son ensemble, qui représente souvent le plus important pollueur, vient généralement au troisième rang seulement pour la pollution par les fertilisants et contribue pour 10 à 20 % du phosphore et de l'azote des eaux. Cependant, son impact peut être prépondérant dans certains bassins hydrographiques, en raison des rejets massifs et concentrés. Les industries alimentaires, celles du bois, du textile, des engrais, sont parmi les plus polluantes à ce point de vue.

Les apports atmosphériques de composés azotés et de phosphore ne sont pas négligeables dans les conditions naturelles. Mais dans les régions à forte activité économique comme le Nord-Ouest de l'Europe et l'Est de l'Amérique du Nord, ces apports sont considérablement plus élevés (environ dix fois). Ils sont dus à la pollution atmosphérique, en raison de la retombée des particules et de l'hydrolyse par la pluie des composés chimiques gazeux. Les fumées industrielles, la consommation croissante de combustibles, et la tendance actuelle à incinérer les déchets, sont des causes majeures de pollution atmosphérique et de retombée de cette pollution dans les eaux, directement ou indirectement.

#### Remèdes et possibilités d'intervention

L'objectif de base de la lutte contre l'eutrophisation consiste à maintenir la concentration des eaux en substances fertilisantes au-dessous du niveau jugé dangereux pour les eaux considérées. Il faut d'ailleurs noter que les lacs et

réservoirs sont beaucoup plus vulnérables à l'eutrophisation que les rivières, et les rivières lentes plus sensibles que les rivières rapides, ceci essentiellement pour des raisons de renouvellement et de turbulence des eaux. Il s'agit donc pour les autorités responsables de limiter les pollutions domestiques, agricoles et industrielles au-dessous des niveaux jugés dangereux. Ceci représente en fait un problème extrêmement difficile, autant pour l'estimation des niveaux dangereux que pour l'identification et l'évaluation des sources de pollution, et les moyens de les contrôler. Aussi la majorité des pays membres ont-ils entrepris, au sein de l'OCDE, un vaste programme en coopération sur l'évaluation des moyens de lutte contre l'eutrophisation.

A la lumière des recherches entreprises, les pays membres ont décidé en 1970 de concentrer leurs efforts communs sur quatre points clés de la lutte contre l'eutrophisation: le problème des détergents au phosphore, les traitements d'épuration des eaux usées, la pollution par les engrais agricoles et les élevages, et les méthodes de surveillance des eaux. Quatre Groupes de travail formés d'experts des pays membres ont travaillé pendant dix-huit mois pour faire la lumière sur ces questions difficiles et ont fourni leurs rapports, sous la coordination d'un Groupe directeur chargé de synthétiser les résultats et d'en extraire les conclusions et les recommandations d'ensemble.

#### **Impact des détergents sur la pollution et l'eutrophisation des eaux**

Les détergents sont intimement liés à la pollution des eaux en général, à laquelle ils contribuent de par leur fonction même. Mais ce sont deux sérieux problèmes, tenant à la composition chimique même des détergents, qui depuis plusieurs années ont soulevé l'attention. Le premier, maintenant résolu dans presque tous les pays membres, tenait à la faible dégradabilité des détergents (type ABS-Alkylarylsulfonate) qui demeuraient très longtemps dans les eaux naturelles, y causant des nuisances dont les mousses étaient l'aspect visible. L'adoption de détergents plus dégradables (type LAS par exemple) a en bonne partie résolu ce premier point; mais pas du tout le second point, qui tient au fait que, dans les produits détergents en général, la moitié environ en poids du produit est composé de polyphosphates, dont le rôle est en particulier de neutraliser la dureté des eaux.

Il est intéressant de constater que depuis vingt ans le développement de l'eutrophisation et de la concentration en phosphore des eaux a suivi assez fidèlement la consommation croissante de détergents au phosphore dans les pays de l'OCDE.

Il n'a pas encore été trouvé de solution définitive au problème, après plusieurs années de recherches très poussées pour trouver un substitut des polyphosphates qui soit universellement valable et accepté. Pour le moment deux produits surtout ont retenu l'attention: le NTA dont l'efficacité est assez bonne mais qui a soulevé des objections quant à ses effets possibles sur l'environnement ou la santé; le citrate dont les performances sont peut-être moins élevées mais qui est parfaitement dégradable et inoffensif. Ajoutons enfin que l'utilisation bien plus importante de produits à base de savons naturels paraît extrêmement désirable partout où la dureté des eaux n'est pas élevée, car ils sont efficaces et non polluants.

Certains pays membres ont déjà pris des mesures, parfois depuis plusieurs années, tendant à réduire progressivement au minimum le taux de phosphore des produits détergents avec addition ou non de substituts. L'exemple de ces pays montre qu'une approche rationnelle de la question demande un ajustement plus réaliste des produits déter-

gents aux conditions réelles d'environnement, à l'échelle nationale ou régionale, c'est-à-dire essentiellement à la dureté de l'eau et au risque d'eutrophisation. Ceci n'empêche d'ailleurs pas une standardisation internationale des produits autour de trois degrés de dureté des eaux, par exemple faible, moyenne, forte.

#### **Traitements d'épuration des eaux usées**

En général, la majeure partie des charges polluantes (urbaines, industrielles, agricoles) atteignant les eaux naturelles pourraient être assez facilement interceptées et traitées dans des stations d'épuration convenables. On est cependant obligé de reconnaître que, dans les pays de l'OCDE considérés dans leur ensemble, l'état de l'épuration des eaux usées est très déficient, et ceci est la cause majeure de la pollution actuelle des eaux et de l'eutrophisation. La plus grande partie des eaux usées industrielles et domestiques est directement rejetée dans les eaux naturelles sans aucun traitement. Le taux des effluents réellement traités est voisin de 0% dans plusieurs pays et ne dépasse 50% que dans très peu de pays membres, la moyenne pouvant se situer entre 20 et 30%. De plus, une proportion importante des stations d'épuration fonctionne de façon déficiente, et leur efficacité réelle d'épuration sur 365 jours ne dépasse souvent pas 50% de leur efficacité théorique, parfois moins. Ceci est dû à la gestion, à la vétusté, à la surcharge, etc. et aussi à l'empoisonnement de l'épuration biologique par des substances d'origine industrielle.

Certains pays membres font actuellement des efforts remarquables dans l'équipement et la gestion de l'épuration des eaux usées, à l'échelle nationale. Cependant, dans d'autres pays, le retard est si important qu'il faudra de très nombreuses années pour parvenir peut-être à une situation acceptable, car pour le moment la pollution augmente à un taux beaucoup plus rapide que les efforts pour la contrôler. Les traitements d'épuration conventionnels sont un outil indispensable de la lutte contre la pollution des eaux, mais là où le danger d'eutrophisation est important, ils ne sont pas suffisants car ils n'arrêtent que 25% en moyenne des composées de phosphore et d'azote, le reste passant en solution dans les eaux épurées sous forme de phosphates et de nitrates. On doit donc y ajouter un stade supplémentaire de traitement (appelé parfois traitement tertiaire). Dans le cas des stations déjà existantes, ce traitement supplémentaire peut être ajouté assez facilement. Le coût additionnel est de l'ordre de 30% pour l'élimination du phosphore et de 70% pour l'élimination de l'azote. Dans les nouvelles stations, ces traitements d'élimination peuvent être intégrés dans le traitement général et le coût est plus faible.

L'élimination du phosphore est pratiquée de façon croissante dans un certain nombre de pays membres en concentrant les efforts sur les régions les plus vulnérables à l'eutrophisation, ou en l'appliquant d'une manière systématique (Scandinavie). L'élimination des produits azotés, beaucoup moins pratiquée pour le moment, pourra devenir indispensable dans beaucoup de cas, non seulement à cause de l'eutrophisation elle-même, mais aussi en raison de l'augmentation du taux de nitrates dans les eaux de boisson de nombreuses régions.

Il a été utilisé avec succès, spécialement dans les régions alpines, une stratégie intéressante pour la protection des lacs contre la pollution et l'eutrophisation. Il s'agit de canalisations périphériques de protection entourant le lac et interceptant toutes les eaux polluées, qui sont ensuite, après épuration conventionnelle, dirigées vers une rivière en aval du lac. On peut citer comme exemple le lac d'An-

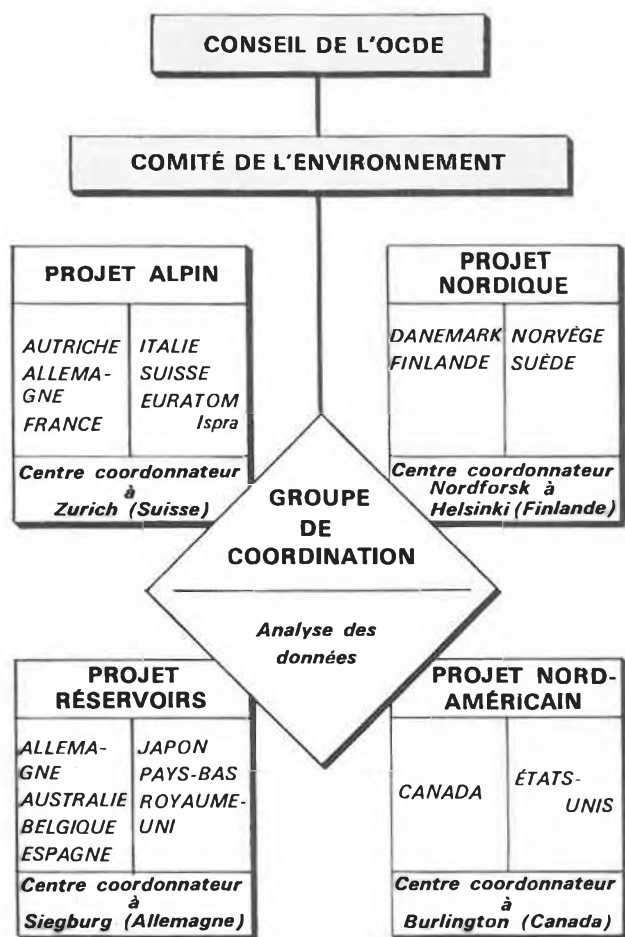
necy en France, plusieurs lacs bavarois (Ammersee), plusieurs lacs autrichiens (Weissensee), ainsi que certaines réalisations scandinaves. D'autre part, pour la protection des réservoirs et lacs artificiels contre l'eutrophisation, on met au point en Allemagne un procédé pour l'élimination du phosphore de la rivière affluente entière (Wahnbachtal). D'autres méthodes utilisées au Royaume-Uni et en Allemagne par exemple produisent, par des courants d'eau ou une injection d'air, un brassage et une réoxygénation des eaux qui ont un effet limitatif sur l'eutrophisation.

**Eutrophisation et agriculture**

De même que le passage de l'artisanat à la grande industrie, et d'un mode de vie rural à une société de plus en plus urbanisée a été la cause de dégradations majeures de l'environnement, les grandes mutations récentes d'une agriculture traditionnelle à une agriculture moderne ont pu se traduire également, dans certains cas, selon les conditions

belle présentation et de qualité supérieure, à des prix minimaux et compétitifs, mais permettant cependant des revenus agricoles satisfaisants, et tout ceci sans détérioration de l'environnement. Des choix politiques sont à faire qui, généralement, se traduisent par des compromis entre les diverses issues. Les experts de l'OCDE qui ont été chargés d'évaluer l'impact des activités agricoles sur la pollution des eaux, et l'eutrophisation en particulier, se sont penchés spécialement sur les deux points qui leur ont paru essentiels: les conditions d'utilisation des engrais chimiques et les rejets incontrôlés des déchets de l'élevage (surtout les élevages de type «industriel»). Dans le cadre des pays développés de l'OCDE, le prix des engrais chimiques a en général augmenté relativement moins que celui de la main-d'œuvre, des équipements et des produits agricoles. Ceci a déterminé à la fois une consommation de plus en plus élevée de ces engrais chimiques et un abandon de plus en plus marqué de l'utilisation des engrais animaux, les quantités croissantes d'excréments animaux produits par les élevages étant alors déversées dans l'environnement de façon polluante, d'une manière ou d'une autre. Les experts, tout en reconnaissant qu'il n'existait pas dans les circonstances actuelles de solutions simples et radicales satisfaisant à la fois l'agriculture et l'environnement, ont proposé un certain nombre de mesures réalistes d'ordre technique ou administratif susceptibles d'apporter une amélioration à la pollution des eaux, sans répercussions notables sur l'économie agricole. On peut citer en particulier le besoin d'un effort national d'éducation des agriculteurs sur les techniques agricoles, et en particulier sur les méthodes de fertilisation optimales – à la fois du point de vue de la récolte et de l'environnement (applications de doses d'engrais plus faibles et en plusieurs fois, tardivement au printemps, etc.). En ce qui concerne le problème des déchets de l'élevage, on peut résumer ainsi l'avis des experts: la solution qui, du point de vue de l'environnement en général (eau, air, sol), est la moins polluante et la plus préconisable est l'utilisation rationnelle de ces excréments pour la fumure des terres agricoles; de grands efforts sont à faire du point de vue technique et commercial pour une gestion moderne de ces déchets (stockage, traitement et compostage, transport, distribution, épandage). De plus, certaines mesures légales et fiscales pourront être utiles pour assurer une balance plus équilibrée entre engrais chimiques et engrais animaux, permettant ainsi une meilleure harmonie entre les intérêts de l'agriculture et de l'environnement.

**PROJETS RÉGIONAUX  
POUR LA SAUVEGARDE DES EAUX**



naturelles et les techniques utilisées, par des effets négatifs sur l'environnement, dont un accroissement de la pollution des eaux et de l'eutrophisation en particulier. Il faut bien comprendre que les agricultures nationales ont dû s'adapter rapidement à la pression croissante des marchés internationaux, et qu'il est pratiquement très difficile d'obtenir tout à la fois: une production agricole massive de

**Projet international de surveillance des eaux**

Un contrôle rationnel et efficace de la pollution des eaux, et spécialement de l'eutrophisation, exige des données hydrologiques valables et quantifiées. Un gain de temps et un bénéfice considérables peuvent être obtenus d'une coopération étroite entre les pays de l'OCDE dans la lutte contre l'eutrophisation. Cette coopération, qui a déjà pris place à une échelle importante, a jusqu'à présent été fortement gênée par le fait qu'en général les divers pays membres (et même parfois les divers laboratoires d'un pays) utilisent des méthodes de mesures différentes et obtiennent ainsi des résultats non comparables. Devant cette importante lacune, il a été jugé indispensable de parvenir à une standardisation suffisante des mesures. Les experts des pays membres ont élaboré en 1972 un système commun de mesure des eaux particulièrement adapté au contrôle de l'eutrophisation et ont proposé, comme cadre à cette coopération internationale, un programme commun de surveillance des eaux qui a été agréé par les pays membres et vient de démarrer au début de 1973.

La majorité des pays membres (dix-sept pays) participent activement à ce Projet international de surveillance des

eaux, prévu pour quatre ans; quelque quarante instituts nationaux ont coordonné leurs efforts dans ce programme subdivisé en quatre projets régionaux et spécifiques: projet alpin, projet nordique, projet nord-américain, projet sur les réservoirs. Deux organisations internationales, l'Euratom et le Nordforsk, coopèrent au programme, ainsi que trois Commissions internationales concernées par les grands lacs alpins. La liaison est assurée dans chacun des quatre

projets par un centre de coordination régional et le programme dans son ensemble est sous la direction d'un groupe de coordination générale. On attend de ces projets qu'ils permettent de faire un important pas en avant en répondant à de nombreuses questions en suspens, dont la solution est indispensable à la gestion des eaux, et le sera chaque jour davantage.

Reproduit de *L'Observateur de l'OCDE*, août 1973

## Wärmebelastung der Gewässer und der Atmosphäre

Beruhend auf den bisherigen Annahmen über die Aufheizung von Gewässern und Atmosphäre, worüber im Zusammenhang mit dem Bau von Kernenergiewerken auch in der Bevölkerung heftig diskutiert wird, auf falschen Voraussetzungen? Dies war eine zentrale Frage bei einer Tagung des Vereins Deutscher Ingenieure (VDI) über «Wärmebelastung der Gewässer und der Atmosphäre» (am 13. Juni/Mitte Juni) in Düsseldorf.

Unvermeidlich ist das Entstehen von «Abfallwärme» bei jedweder Industrieproduktion und Energieerzeugung in Kraftwerken, aber auch durch warme Abwässer aus Wasch- und Geschirrspülmaschinen und Abgase unserer Öfen und Heizungen. Umstritten ist dagegen, welche Wärmebelastung von unseren Wasserläufen und unserer Luft ohne schwerwiegende Nachteile für die Umwelt verkraftet werden kann. Zunehmend interessanter wird das Thema Abwärme in jüngster Zeit noch unter dem Aspekt eines möglicherweise heraufziehenden Energie-Engpasses in fernerer Zukunft. Nur eines ist so gut wie sicher: das Abwärmeproblem dürfte sich in der absehbaren Zukunft noch zuspitzen, auch wenn ein ähnlich rasanter Anstieg des Energieverbrauchs wie in der Vergangenheit – eine Verdoppelung alle zehn Jahre – zweifelhaft und problematisch sein dürfte. Der VDI hat Wissenschaftler mehrerer Disziplinen und Fachleute aus der Energiewirtschaft deshalb eine Plattform zur klärenden Bestandsaufnahme auf einem noch nicht bis in die letzten Falten ausgeleuchteten Terrain geboten und auch dazu, Ansätze zu besseren Lösungen aufzuzeigen. Die bei der Erzeugung elektrischer Energie in Kraftwerken anfallende Abwärme stand dabei im Mittelpunkt.

### Oben millimeterdünne «Warmwasserverfahren»

Aus physikalischer und biologisch-chemischer Sicht wurden bei der VDI-Tagung Zweifel an bisherigen Berechnungen für die Wärmebelastung von Gewässern laut, die von einer völligen Vermischung von Flußwasser und erwärmten Kühlwasser sowie warmen Industrie- und Siedlungsabwässern ausgingen. Diese Zweifel bezogen sich insbesondere auf größere Flüsse wie Rhein und Weser, denen nur ein Teil ihrer Wasserführung zu Kühlzwecken entnommen würde. Zum einen, so hieß es bei der VDI-Tagung, seien verallgemeinernde Aussagen über einen Fluß unscharf, da viele auf den Wärmehaushalt einwirkende Bedingungen – z. B. Kühlung bringende Nebenflüsse – von Ort zu Ort wechselten. Deshalb könne die Situation eines Flusses nur innerhalb sogenannter thermodynamischer Systeme – das sind Teilstücke eines Flusses mit gleichen Bedingungen – sicher und genau beurteilt werden. Zum anderen sei zu berücksichtigen, daß sich zufließendes warmes Wasser keineswegs ideal mit kaltem mische, sondern sich in einer nur wenige Millimeter dicken Schicht über das kalte Wasser schiebe.

So schwierig es auch sei, exakte Meßwerte über die Ausdehnung dieser millimeterdünnen «Warmwasserverfahren» zu gewinnen, so sicher sei zweierlei: 1. Unterhalb der

Warmwasserverfahren ist das Wasser kälter, was bei der Temperaturbestimmung des Gewässers berücksichtigt werden müßte. 2. Die dünne Wärmeschicht an der Oberfläche kühle viel schneller ab als völlig durchmischtes Wasser, auf dem bisherige Wärmebelastungsrechnungen beruhen. Für die Praxis wurde daraus die Forderung abgeleitet, den Gewässern erwärmtes Kühlwasser nicht mehr wie bisher an der Sohle, sondern an der Oberfläche zuzuleiten.

### Mehr Atem für die Flüsse: Sauerstoffeinblasung

Übrigens war an der Tagung zu hören, daß die Aufheizung der Gewässer dann kein Kardinalproblem wäre, wenn es nur um sauberes Wasser ginge. Fische, so hat man beobachtet, gedeihen in den warmen, gereinigten und sauerstoffreichen Kraftwerksabwässern ausgezeichnet. In der Wirklichkeit unserer mehr oder minder verschmutzten Flüsse schädigt Aufheizung jedoch das Leben im Wasser. Davon werden weniger die ortsfesten Lebensgemeinschaften wie Wasserpflanzen oder Muscheln als die mit der Strömung schwimmenden Fische geschädigt. Sie sind Temperaturschocks durch Warmwasserzuflüsse – insbesondere im Winter – nicht ohne weiteres gewachsen und werden geschädigt. Vor allem verstärkt sich in erwärmten Wasserläufen die Wirkung vieler toxischer Substanzen. Experten forderten deshalb in Düsseldorf im Interesse der Selbstreinigungskraft der Gewässer, des tierischen Lebens und der Trinkwasserversorgung – warmes Grundwasser ist sauerstoffzehrend und verkeimungsfördernd – eine Aufwärmung der Flüsse auf mehr als 28 °C keinesfalls zuzulassen und den schon in geringer erwärmtem Wasser durch unerwünscht rasches Wachstum bestimmter Algenarten erhöhten Sauerstoffverbrauch sozusagen durch künstliche Belüftung auszugleichen. Mit einem Wort: Sauerstoffeinblasung, damit unsere Flüsse wieder atmen können.

Technisch würde Sauerstoffzufuhr dieser Art offenbar keine Probleme aufgeben. Man denkt sowohl an Einblasung am Flußgrund mittels Druckluft als auch an verstärkte Oberflächenbelüftung der Gewässer durch zusätzliche «Luft»-Schrauben an allen Schiffen. Man verspricht sich davon einiges, denn: «In Gewässern, die sowohl durch organische Stoffe als auch thermisch (durch Wärme) belastet sind, wird vielfach nicht die zulässige Maximaltemperatur, sondern vielmehr der Sauerstoffhaushalt zum begrenzenden Parameter (Einflußwert).» Tatsächlich nimmt der Sauerstoffverbrauch unserer großen Flüsse schon bei gering zunehmender Erwärmung beträchtlich zu. Steigt die Wassertemperatur um nur 1 °C, wird um 16 % mehr Sauerstoff verbraucht.

### Naßkühlung: preiswert, aber problematisch

Um die Gewässer zu entlasten, baut man Kühltürme, die die Abwärme an die Luft abgeben, indem sie das von Maschinen oder Turbinen erhitzte Kühlwasser «rückkühlen».

Grundsätzlich unterscheidet man zwei Arten der Kühlung: die seit etwa hundert Jahren bekannte Naßkühlung und die erst in den letzten Jahrzehnten entwickelte Trockenkühlung. Hauptproblem der Naßkühlung, bei der Abwärme an Wasser abgegeben wird und verdunstet, ist die Dampfbildung. Man muß kein Meteorologe sein, um die Wechselwirkung zwischen Naßkühltürmen und Klima zu erkennen. Übrigens spielen die Dampfschwaden oder -fahnen nach Meteorologenauskunft im Umkreis von Kraftwerken im weniger gut durchlüfteten und bergigeren Süd- und Mitteldeutschland wegen der Entstehung besonderer örtlicher Klimabedingungen eine problematischere Rolle als in den insoweit klimatisch begünstigten nördlichen und westlichen Landesteilen. Abgesehen vom Nässen oder Spucken älterer Naßkühltürme mit Glatteisgefahr zur Winterszeit kann Dampfbildung längs der Hauptwindrichtung im 1-km-Abstand von einem Kühlturm bis zu 5 % der jährlichen Sonneneinstrahlung kosten, in 7 km Entfernung immerhin noch 1 %. Meteorologen verweisen allerdings auf die Unterschiedlichkeit von Ort zu Ort. Moderne Naßkühltürme spucken zwar nicht mehr, da Tropfenfänger etwa 90 % der Zerstäubungstropfen abfangen, doch enthalten die Kühlturmschwaden weit mehr Nässe in Form von unsichtbarem Wasserdampf als in Tropfenform. Der Wasserverlust bei der Naßkühlung ist daher beträchtlich. Bei einem konventionellen 1000-Megawatt-Kraftwerk (1 Million kW) verdunsten im Jahresmittel 340 kg Wasser pro Sekunde, bei einem Kernenergiewerk 470 kg. Wie groß man sich die Menge verdunstenden Wassers vorstellen muß, wird am folgenden, auf das Jahr 2000 hochgerechneten Beispiel klar. Bei einer geschätzten Kraftwerksleistung in der Bundesrepublik Deutschland von dann 200 000 Megawatt, je zur Hälfte erzeugt in konventionellen und Kernkraftwerken und bei 75 % Ausnutzung, würden etwa 12 % der Wasserführung des Rheins bei Niedrigwasser verdunsten, wenn alle Kraftwerke an seinen Ufern errichtet würden. Es wurde ferner ein Gutachten von S. Clodius für das Bundesgesundheitsministerium zitiert, wonach im Jahre 2000 nur etwas mehr als 2 % der Niederschläge der Bundesrepublik als Verdunstung der Industrie zu erwarten sind, was «keineswegs alarmierend» wirke.

#### **Trockenkühlung: kein Dampf, keine Nässe**

Wo viel Schatten ist, muß es natürlich auch Licht geben. Naßkühltürme sind vergleichsweise billig in Bau und Betrieb, und sie haben eine den Trockenkühltürmen überlegene Kühlwirkung.

Mit der Trockenkühlung läßt sich dagegen eine Reihe problematischer Folgen der Naßkühlung ausschalten, weil bei diesem Kühlungsverfahren Abwärme ausschließlich an die Luft abgegeben wird. Zwar steigt dadurch die Lufttemperatur, aber die Luftfeuchtigkeit bleibt unverändert. Die Abwärme kann entweder direkt durch Kondensation des Abdampfes mittels Luftkühlung oder auf dem Umweg über im geschlossenen Kreislauf umgewälztes Kühlwasser an die Luft abgegeben werden. Nach dem direkten System arbeiten bisher Anlagen bis zu 160 Megawatt, nach dem indirekten System bis zu 220 Megawatt elektrischer Leistung. Das sind nach heutigen Maßstäben schon bescheidene Werte. Üblich sind bereits Kraftwerksblöcke von 300 Megawatt, und selbst 600 Megawatt bei konventionellen und 1200 Megawatt bei Kernkraftwerken sind keine Ausnahme mehr. Bisher gab es noch keine technisch befriedigende Möglichkeit zum Bau von Trockenkühltürmen für derart große Kraftwerkseinheiten. Da Luft Wärme nicht so gut aufnimmt wie Wasser, hätten Kühltürme gigantischen Ausmaßes mit großen Wärmeübertragungsflächen gebaut werden müssen. Thermodynamische Schwierigkeiten waren dabei vorauszu sehen. Alle Bemühungen konzentrieren sich deshalb darauf, geeignete Kühlrippenrohre im Kühlturminnern so günstig anzuordnen, daß auch in kleineren Kühlturmbauwerken große Kühlleistungen erreicht werden. Zwar ist die Trockenkühlung teurer als die Naßkühlung, doch war beim VDI in Düsseldorf zu erfahren, daß beim Übergang von der nassen zur trockenen Kühlung nur mäßige Mehrkosten entstehen: 5 % für Kraftwerke, die mit fossilen Brennstoffen – Kohle, Öl, Erdgas – betrieben werden, und 12 % für Kernkraftwerke.

Alle Probleme löst leider auch die Trockenkühlung nicht. Es bleibt die Erhöhung der Lufttemperatur, über deren klimabeeinflussende Auswirkungen man noch keineswegs genau Bescheid weiß. Wird es durch die aufsteigenden warmen Luftmassen mehr Wolken geben, oder welche anderen meteorologischen Auswirkungen werden sich einstellen?

Früher oder später, darauf wurde bei der VDI-Tagung wohl nicht ohne Grund hingewiesen, werden die Grenzen für die Belastung der Gewässer und der Atmosphäre auch durch Abwärme erreicht sein. So hausälterisch mit allen Naturschätzen umzugehen, daß dies erst in möglichst ferner Zukunft eintritt, wurde als wichtige Aufgabe erkannt und akzeptiert. Denn niemand kann wünschen, daß uns buchstäblich das Licht ausgeht. VDI



## **Jugend und technischer Fortschritt**

Von M. Sieber

Es ist zur lobenswerten Tradition geworden, daß die Firma Bopp & Reuther GmbH, Mannheim, die Fachpresse anläßlich derACHEMA zu einer Informationskonferenz einlädt. So hat Dr. Fritz Reuther an der letzten solchen Konferenz vom 21. Juni 1973 zunächst Ausführungen über die Ziele der Verfahrenstechnik des Unternehmens und seiner Erfolge gemacht. Es dürfte aber auch zur Tradition des Anlasses werden, daß Bopp & Reuther jeweils einen Gastredner zu sich bittet, der ein Referat hält, das weit über den eigentlichen Interessenskreis hinausreicht. Wenn an der letzten Achema Prof. Dr. Krauch über «Technik nach Maß des Menschen» sprach, war es diesmal Prof. Dr. M. Sieber aus Basel, dessen vielbeachteten Vortrag wir in der Folge wiedergeben dürfen.

\* Professor Dr. Marc Sieber (Jahrgang 1927), Direktor der Sandoz AG, Basel; außerordentlicher Professor für Geschichte an der Universität Basel

### Fehlendes Weltverständnis

Jugend und technischer Fortschritt, zwei Begriffe, die noch vor einigen Jahrzehnten harmonisierende Übereinstimmung ausgedrückt haben, die heute aber von uns als Gegensätze, als Antithesen in der Diskussion um den Sinn des Lebens empfunden werden. Sosehr die Jugend zu Recht als Träger des Fortschritts gilt, im Abrücken vom Begriff «technischer Fortschritt» zeigt sich, daß die technische Entwicklung von der jungen Generation nicht mehr als wirklicher Fortschritt empfunden wird. Im Gegenteil, sie wird als Ursache für unser oft undefinierbares Mißbehagen gegenüber manchen Erscheinungen unserer Zivilisation gesehen, als Grund für unser gestörtes Verhältnis zur Umwelt, kurz als Sündenbock für eine in ihren Zusammenhängen nicht mehr verständliche Welt. Um das Wiederherstellen dieses Weltverständnisses, um das Auffinden einer gemeinsamen Sprache zwischen Jugend und älterer Generation geht es uns in den folgenden Ausführungen. Auch wenn unser Thema vor allem von der Jugend handelt, werden wir doch mehr von den im öffentlichen, kulturellen und wirtschaftlichen Leben Verantwortlichen sprechen, da von der jetzt aktiven Generation das Aufzeigen neuer Leitideen als einzig überzeugende Antwort auf die kritische Herausforderung der Jugend erwartet werden darf. Daß ein renommiertes Haus mit vorwiegend technischer Blickrichtung ein solches Thema zur Diskussion stellt, betrachte ich als ein eindrucksvolles Zeugnis für den Verantwortungssinn der Geschäftsleitung und als gutes Vorzeichen für ein neues Verständnis gegenüber der Technik als einem integrierenden Bestandteil einer sinnvollen Menschheitsentwicklung.

In der Entwicklungsgeschichte des Homo Faber wird die Technik als ein Mittel zur Selbstbefreiung des Menschen gesehen. Der Mensch hat sich im Laufe der Jahrhunderte immer wieder neue Energien erschlossen, die von ihm gesteuert und zielbewußt eingesetzt wurden. Technischer Fortschritt hieß das in allen Zeiten wirtschaftlicher Krise und großer Armut geforderte Heilmittel, das allein dem Menschen die gesicherte Befriedigung seiner ökonomischen Bedürfnisse vermitteln und ihn damit für das wirkliche, nicht nur auf das Materielle gerichtete Menschsein freimachen konnte. Mit der Technik sollten, vor allem in den Augen des 18. und 19. Jahrhunderts, die Unzulänglichkeiten des irdischen Daseins überwunden werden. Ihr kam eine rettende und erlösende Funktion zu.

### Die Technik, ein Mittel zur Selbstbefreiung oder zur Versklavung des Menschen?

Der Mensch am Steuerrad der Technik, oder aber, der Mensch als Sklave der Technik?

Das eine, das Leitbild der vergangenen 200 Jahre, das andere, die Anschuldigung einer gegenwärtigen Jugend gegenüber den heutigen Sachwaltern des wirtschaftlichen, kulturellen und öffentlichen Lebens. Wie läßt sich dieser abrupte Übergang von einer fast absoluten Verherrlichung der Technik zu einer ebenso absoluten Verkettung erklären, und wie läßt sich emotionsfreies, die menschlichen Werte förderndes Leben mit der Technik verwirklichen? Zu diesem Problem seien im folgenden einige Gedanken geäußert.

Der Begriff «technischer Fortschritt» vermag wohl am deutlichsten den Zwiespalt zwischen idealisierter und verdammt Technik aufzuzeigen. «Technischer Fortschritt», das Wort allein strahlt etwas von dem naiven und in seiner Naivität zugleich überheblichen Glauben an den Menschen als Beherrscher der Schöpfung und ihrer Wirkungsmechanismen aus, an eine in Naturgesetzen zu fassende mecha-

nische Welt, deren immer perfekteres Räderpiel mit einem absoluten Fortschritt der Menschheit gleichgesetzt wird. Die stürmische Entwicklung von Naturwissenschaft und Technik seit dem 17. Jahrhundert, die dank den neuen Verkehrsmitteln erstmals im 19. Jahrhundert zur Einheit gewordene Welt, all diese Faktoren erklären die positivistische, faktengläubige Einstellung der Generationen vor 1914, die durch den retardierenden Prozeß der Schulbücher bis in unsere Tage nachwirkt. Fügt man dazu den Hintergrund der großen Wirtschaftskrisen und der Hungersnöte in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts, dann muß der bedingungslose Glaube an die Macht der technischen Kräfte, ein wirkliches Menschsein erst zu ermöglichen, verständlicher erscheinen. So richtig der Begriff «technischer Fortschritt» in seiner begrenzten, fachlich bezogenen Aussage ist, so verheerend hat sich die Erhöhung dieser technologischen Bezeichnung zu einer Leitidee des 19. und 20. Jahrhunderts ausgewirkt. Der Fachbegriff wurde zu einem geistigen Programm, das in seiner materienbezogenen Dürtigkeit für die Entwicklung der Menschheit einen Rückschritt bedeutete. Das völlig unhistorische Bild eines allgemeinen Fortschritts ließ sich nur durch einen absoluten Fakten- und Zahlen-Glauben stützen, der die Menschen zu Versuchstieren einer übergeordneten technischen Allmacht erniedrigte. Das Wort «technischer Fortschritt» wurde zu einem Substitut für ein fehlendes Bildungsideal und bestimmte nachhaltig die Ausdrucksmittel unseres geistigen Lebens, von den Lehrplänen bis zu den Kinderbüchern, von der Politik bis zum künstlerischen Schaffen.

Diese Eigengesetzlichkeit einer Entwicklung zu immer größerer technischer Perfektion unter Zurückdrängung des Menschen läßt sich auf den verschiedensten Gebieten verfolgen. In absolut nihilistischer Weise in der Entfaltung der Kriegstechnik, die dem Krieg den ursprünglichen Sinn eines Zweikampfes völlig nahm und den Menschen zum anonymen Helfer und Opfer der Technik werden ließ. In ebenso verhängnisvoller Weise in der Verkehrstechnik, die durch die rücksichtslose Zerstörung der Dörfer und Städte den Menschen das Gefühl der Wohnlichkeit und Geborgenheit raubte.

Wir haben bewußt ein düsteres Bild von der absoluten Hingabe an das rein materienbezogene, technisch orientierte Denken gezeichnet, ohne auch die helleren Seiten der in ihrer Zweckgebundenheit großartigen technischen Leistungen miteinzubeziehen. Technischer Fortschritt allein, dies mag unser Gedankengang gezeigt haben, kann kein tragendes Bildungsideal sein, eine Feststellung, die durch die Haltung der jungen Generation nur allzu deutlich bestätigt wird. Nun ist es wesentlich leichter, aus der Retrospektive und in Kenntnis der Konsequenzen einer früheren Geisteshaltung die Einstellung der älteren Generation zu kritisieren, als selbst eine gültige, in die Zukunft wirkende Bildungsidee vorzuschlagen. Wenn wir diesen Versuch trotzdem wagen, so in der tröstenden Überzeugung, daß die menschlichen Wertelemente in ihrer Gesamtheit seit Jahrhunderten die gleichen sind, daß wohl einzig ihre Rangordnung wechselt und daß somit die grundlegenden Erkenntnisse der Vergangenheit, die durch modische Augenblickseindrücke nicht getrübt werden, ihre zeitlose Gültigkeit bewahrt haben.

### Forderung nach neuer, universaler Bildungsidee

Lassen Sie mich kurz skizzieren, wie ich mir eine solche universale Bildungsleitidee vorstelle und was Öffentlichkeit und Wirtschaft zur Verwirklichung dieser Bildungsziele beitragen können.

Wenn ich unsere jetzige Lage richtig analysiere, so wird sie vor allem dadurch charakterisiert, daß zwischen den traditionellen, durch Schule, Hochschule und Gesellschaft vermittelten Leitideen und dem heutigen Weltverständnis eine immer größer werdende Lücke klafft. Um es ganz einfach zu sagen, die traditionellen Ausbildungsmethoden lassen uns nicht mehr die Welt verstehen, unsere Umwelt begreifen. Aus diesem Nichtverständnis entsteht das Mißverständnis, entstehen Isolationen und Aggressionen. Es wäre eine zu grobe Vereinfachung, dieses mangelnde Verständnis für die Erscheinungen der eigenen Umwelt auf ein Kommunikationsproblem reduzieren zu wollen. Es fehlt nicht an Informationen, wohl aber an der Fähigkeit, diese Informationen richtig zu bewerten und zu interpretieren. Obwohl noch nie zuvor eine solche Flut von Fakten und Informationen über die Leistungen der Wirtschaft zur Verfügung stand, mangelt es gerade heute am elementaren Verständnis für eine Leistungs- und Wettbewerbsgesellschaft. Dieses Verständnis kann nicht durch eine noch feinmaschigere Informationstechnik, wohl aber durch ein grundlegendes Verstehen der menschlichen Entwicklungsgeschichte erreicht werden. Es geht also nicht, wie am Beispiel der Information gezeigt wurde, um die Verbesserung einer Technik, sondern um die Schaffung einer neuen Geisteshaltung. Nicht die fachspezifischen Erkenntnisse sollen allein gefördert werden, sondern das Erkennen der universalen Zusammenhänge hat im Zentrum unseres Schulungswesens zu stehen. Statt Ausbildung Bildung lautet die Forderung, die unsere weiteren Gedanken bestimmen und einen Weg zur Überbrückung der Kluft zwischen Schulung und Weltverständnis aufzeigen soll.

#### Das humanistische Bildungsideal

Was ist Bildung? Werfen wir zur Beantwortung dieser Frage einen Blick zurück auf die Entwicklungsgeschichte des Menschen. Das mittelalterliche, im Christentum fußende und vom Rittertum geprägte Bildungsideal war die Ehre. Dem Erwerb der Ehre diente die Reise, sei es die Reise an fremde Höfe, zum Pagen- oder Knappendienst, oder die Wallfahrt nach Rom, Santiago und Jerusalem. Der Begriff Ehre umschloß einen auf die Menschen und die aktuelle Umwelt bezogenen Katalog geistlicher und weltlicher Tugenden, wie Frömmigkeit, Tapferkeit, Maßhalten und Gerechtigkeit. Dieses umfassende Bildungsideal erforderte in seiner praktischen Ausbildung, wie sie im 15. Jahrhundert, in der Zeit des Humanismus, am vollendetsten in Erscheinung trat, Menschenkenntnis, Kunde fremder Sprachen, Gewandtheit im Turnier, Kriegskunst und diplomatisches Geschick. Das Mittel zur Erlangung dieses hohen allgemeinen Bildungszieles war die Wanderung, sei es in der Form der höfischen Reise, der peregrinatio academica an verschiedenen Universitäten, oder als Fußreise der Handwerkeresellen. Als theoretische Grundlage diente eine nach den griechischen und lateinischen Klassikern ausgerichtete allgemeine humanistische Bildung, die an den Schulen, Bursen und Universitäten erworben werden konnte. Diesen theoretischen Humanismus in die Praxis umzusetzen war das Ziel der Fahrten in fremde Länder; hier wurde man «erfahren», und in diesem Wort drückt sich das ganze umweltbezogene und umfassende Bildungsideal des ausgehenden Mittelalters aus.

Shakespeare formuliert dies in den «Two gentlemen of Verona» besonders prägnant, wenn er Antonio sprechen läßt: «And how he cannot be a perfect man, not being tried and tutor'd in the world.» Wir sehen, dieses Bildungsziel war auf die Erkenntnis der menschlichen Verhaltensweisen und Zusammenhänge ausgerichtet, auf das Verstehen der

Gegenwart mit Hilfe der Vergangenheit durch das Studium der Klassiker und auf die Erprobung dieser theoretischen Erkenntnisse in der Erfahrung. Diese Bildungsidee war insofern umfassend, als sich ihr, wenigstens in den bürgerlichen und adligen Gesellschaftsschichten, sowohl der angehende Kaufmann, der spätere Söldnerführer wie auch der künftige Staatsmann und der kommende Gelehrte unterzogen. Es bestand somit bei den Trägern des damaligen Lebens eine Übereinkunft über die anzustrebenden Bildungswerte, ein gemeinsames Bildungsziel, das von der späteren beruflichen Tätigkeit unbeeinflusst war.

#### Die moderne Ausbildungstechnik

stellen wir dem gegenüber unser heutiges Ausbildungssystem. Durch das rasche Wachsen der wissenschaftlichen Erkenntnis, vor allem wieder durch den rasanten Fortschritt auf dem Gebiet der Technik und der Naturwissenschaften, wurde der an den Bildungsstätten zu bewältigende Lehrstoff so groß, daß die fachspezifisch orientierte Organisation des Unterrichts sich aufdrängte und damit die mit festen Lehrplänen durchsetzte Universität der Hochschule immer näher und der Universitäts litteratur immer ferner rückte. Die lehrplanmäßig erfolgte Einengung des Horizontes, die mit einer fachtechnischen Vertiefung identisch sein kann, führt zu Spezialisten, die in Bereichen außerhalb ihres Faches bestenfalls auf der Mittelschulstufe stehen geblieben sind. Diese geistig allzu früh kanalisiert Hochschulabsolventen bilden die Nachwuchskräfte für Staat, Wissenschaft, Technik und Wirtschaft. Sie sind die geistigen Führer ihrer Generation, von ihrem Verstehen oder Nichtverstehen der Erscheinungen und Zusammenhänge unserer Welt hängt das Urteil über den Sinn unseres Lebens, über den Sinn des technischen Fortschritts ab. Das Problem des Weltverständnisses unserer heutigen Jugend können wir somit weitgehend auf ein Problem des Erziehungskonzepts, auf ein Bildungsproblem reduzieren. Es ist zu hoffen, daß sich diese Einsicht vor allem bei den Trägern des sogenannten technischen Fortschritts, bei Industrie und Wirtschaft verbreiten wird. Sie haben durch ihre Forderungen an die Bildungsstätten den früh spezialisierten, mit Fachkenntnissen überlasteten Schulabsolventen geschaffen, der als Spezialist sofort gewinnbringend in den Arbeitsprozeß eingegliedert werden konnte. Daß dabei die Ausbildung der menschlichen Werte oft sträflich vernachlässigt wurde, ist eine Erkenntnis, die sich erst beim offensichtlichen Auseinanderklaffen von beruflichem, gesellschaftlichem und privatem Lebensziel langsam durchzusetzen beginnt.

#### Managementtechnik als Bildungersatz

Die im Positivismus des 19. Jahrhunderts fußende, auf Faktenverarbeitung beruhende Bildungstechnik, die sich in jüngster Zeit auf dem Umweg über die USA auch in die Industrie breit macht und für ihre reichhaltige Menükarte von Managementtechniken gläubige und gut zahlende Abnehmer findet, droht nun, dank geschickter Marktforschung, auch das Gebiet der «human relations» zu erschließen. So nützlich gewisse Managementtechniken sein können, es wäre ein gravierender Rückfall in die Absolutierung des technischen Fortschritts und damit in die Kluft zwischen fachtechnischer Schulung und Menschenbildung, wenn in der Nachwuchsausbildung in Staat, Wirtschaft und Politik die Persönlichkeitswerte durch Führungstechniken überlagert würden. Natürlich läßt sich das

Beherrschen des modernen Managementhandwerks viel leichter beurteilen als die mehr intuitiv zu erfassenden Charakterwerte. Gerade in diesem Ausweichen auf die Technik zeigt sich erneut der Verlust eines humanistischen Bildungsbegriffs. Dies ist um so bedenklicher, als die so erzogene Führungsschicht das Weltbild der in der nächsten Zeit ins aktive Leben tretenden Jugend bestimmen und das Auseinandergehen von menschenbezogenem Erfassen der Umwelt und isolierten Geistestechokraten noch viel größer werden wird. Das Problem des technischen Fortschritts stellt sich hier in neuerer, aber noch viel folgereicherer Form. War es im 19. und beginnenden 20. Jahrhundert vor allem die Überbewertung der erfolgreichen technischen Leistung, die das nicht Meßbare und in klaren Fakten nicht Erfassbare in der menschlichen Entwicklung vernachlässigte, so ist es heute die Flucht in erlernbare Führungstheorien, die den Mangel an natürlicher Beziehung zur eigenen Umwelt überbrücken helfen sollen. So nützlich solche Führungsschulungen dort sein können, wo die menschlichen Voraussetzungen gegeben sind, so gefährlich wirken sie dann, wenn es an den elementaren Charakterwerten fehlt, die auch die raffinierteste Schulung nicht ersetzen kann. Also auch hier, wenn es um die Beurteilung unseres künftigen Führungsnachwuchses geht, die Frage nach dem gültigen Maßstab, der uns das Erfassen einer menschlichen Potenz erlaubt. Daß dieser Maßstab nicht allein auf technischen Daten gründen darf, wurde mit aller Deutlichkeit unterstrichen. Auf welchen Werten soll er denn fußen? Da sich an den Grundelementen der menschlichen Geistesentwicklung in den letzten Jahrhunderten nicht viel geändert hat, liegt es nahe, den Maßstab auf einer weniger zeitgebundenen Ebene zu suchen, in den Werken nämlich, die sich grundsätzlich mit der Entwicklung der Menschheit auseinandersetzen.

#### Programm eines modernen Humanismus

Das von uns kurz skizzierte, umfassende Bildungsideal des späten Mittelalters, das sich auf die antiken Klassiker stützte und zugleich die Ausformung der musischen und gesellschaftlichen Werte des Menschen förderte, hat von seiner Bedeutung nichts eingebüßt. Ein Studium der Geisteswissenschaften im Sinne der englischen «classics» kann die beste Voraussetzung bieten für eine natürliche Beziehung zu den Erscheinungen der Umwelt. Ein solches Studium läßt auch sehr bald die Grenzen der Entwicklungsmöglichkeiten eines Menschen erkennen und gibt uns den gesuchten, auf die nicht quantifizierbaren Persönlichkeitswerte gerichteten Maßstab. Studium der Geisteswissenschaften, natürlich nicht im Sinne einer sturen Überheblichkeit gegenüber allem Technischen und Naturwissenschaftlichem, wie sie von manchen Absolventen eines engen phil. I Studiums zur Schau getragen wird, sondern eine wirklich humanistische Bildung im integralen Sinn, d. h. unter Einbezug der Entwicklungen auf dem Gebiet der Technik, Wissenschaft und Wirtschaft. Am Nichtverstehen unserer Umwelt ist ja vor allem auch diese unselige Teilung unseres Bildungssystems in Schüler mathematisch-naturwissenschaftlicher Richtung und in Schüler geisteswissenschaftlicher Observanz schuld. Oder primitiver ausgedrückt im Hinblick auf die künftigen Berufschancen, in Leute ohne Kultur mit gewinnbringenden Berufen und in Leute mit Kultur, die immer in den roten Zahlen leben. Dieses Bild ist natürlich völlig falsch und wird beiden Seiten nicht gerecht. Es betont aber doch den wirklich vorhandenen Graben zwischen den beiden Lagern, der sich nicht etwa auf die Universitätsabsolventen beschränkt, sondern ebenso die Mittel- und Berufsschulen oder die Lehr-

lingsausbildung beeinflußt. Wenn ein Pfarrer oder Lehrer, um nur zwei Beispiele zu nennen, seinen Zuhörern oft Dinge über Wirtschaft und Technik erzählt, die von völliger Unkenntnis strotzen, dann ist dies eine typische Folge unseres zweigeteilten Bildungssystems.

#### Neuer Bildungsbegriff in Industrie und Wirtschaft

Sie werden nun mit Recht sagen, daß es sehr leicht ist, die Forderung nach einem neuen Humanismus zu erheben, daß aber über die Verwirklichung dieses Postulats bisher nichts gesagt wurde. Die Realisierung dieser Idee darf, so glaube ich, nicht etwa den staatlichen Organen überlassen werden. Soll sie Erfolg haben, so muß der Anstoß dazu aus dem Kreise der Abnehmer der Schuljugend, also aus den Reihen der Arbeitgeber, kommen. Wenn Industrie und Wirtschaft dartun, daß nicht Fremdsprachenkenntnisse und Zeugnisse einer Führungsakademie alleingültige Qualifikationen sind, sondern daß auf die gute Allgemeinbildung schon bei der Einstellung mindestens ebenso großer Wert gelegt wird, dann werden diese neuen Anforderungsprofile die Bildungsziele der Schulen und Universitäten stark mitbeeinflussen. Dies genügt aber nicht; auch dem bestehenden Mitarbeiterstab muß vom Unternehmen aus Gelegenheit geboten werden, nicht nur seine fachspezifische, sondern auch seine allgemeine Bildung weiterzufördern. Für angehende Führungskräfte müßte dies sogar die Vorbedingung für ihr Weiterkommen sein, gleich wie bisher die Absolvierung eines Managementkurses. Praktisch hieße dies, daß zum Beispiel unsere Universitäten in den Semesterferien einen 3- bis 4monatigen Intensivkurs in den Humanwissenschaften veranstalten könnten, der für alle Karrierleute zur Grundausbildung gehörte.

#### Lehrplanreform an Universität und Schule

Soviel zu den Anstößen, die von seiten der Wirtschaft gegeben werden können. Auf der Hochschulebene bedingt diese Forderung eine Lehrplanänderung, indem auch bei den naturwissenschaftlichen, technischen oder medizinischen Studiengängen die Zahl der fachspezifischen Stunden reduziert und die Anregung zum Besuch von geisteswissenschaftlichen Fächern gegeben werden muß. Das gleiche gilt, mit umgekehrten Vorzeichen, für die Studenten der geisteswissenschaftlichen Richtung. Ferner könnte durch eine viel liberalere Fächerkombination der Fakultätengraben überwunden werden. Wichtig scheint mir, daß solche Reformen nicht in ein Obligatorium gekleidet werden, wie bei den verschiedenen Versuchen mit dem Studium generale. Es sollte vielmehr nur das neue Bildungsziel gesteckt und gleichzeitig Möglichkeit und Anregung zur Erreichung dieses Ziels gegeben werden. Gewiß, die Spezialisierung wird etwas darunter leiden, aber ist es nicht besser, wirklich gebildete Menschen mit etwas kleinerem Fachwissen zu haben als glänzende Spezialisten mit verkümmerten Bildungsansätzen?

Natürlich muß dieses neue Bildungsziel auch auf die wichtigste Lehranstalt, die Schule, ausstrahlen. Genau so wie die Wirtschaft durch ihre immer höheren Spezialistenanforderungen die Lehrpläne von Schule und Universität allzu einseitig beeinflußt hat, kann sie jetzt wiederum den Anstoß dazu geben, daß die Schule zu einem humaneren und wirklichkeitsbezogeneren Bildungsideal zurückfindet. Dem Verhältnis Lehrer-Wirtschaft kommt hier primäre Bedeutung zu, sieht doch der Lehrer die Entwicklung der Wirtschaft, die ihn aus materiellen Gründen viel-

leicht beeindruckt, aus grundsätzlichen Überlegungen aber mit berechtigter Sorge erfüllt, mit einer Mischung von Neid und Abwehr. Er mißt also mit emotionalen Maßstäben, die auch dem Schüler das Verständnis für die wirtschaftlichen Zusammenhänge erschweren. Hier hat sicher die Wirtschaft zuerst gesündigt, indem sich ihre Entwicklung oft außerhalb der Gemeinschaft in fast eigenständiger Gesetzmäßigkeit vollzog, ohne daß sich die Öffentlichkeit über die Beweggründe, Probleme und Konsequenzen eines solchen Prozesses Rechenschaft geben konnte. In diesem jahrzehntelang gestörten Kommunikationsverhältnis liegt die Ursache für die weltweite Skepsis gegenüber Industrie, Leistungsgesellschaft und Fortschritt, wie sie besonders bei unserer Jugend manifest wird.

### Lehrer und Wirtschaft

Wenn wir den Vorwürfen auf den Grund gehen, die vor allem von jugendlicher Seite gegenüber unserem Wirtschaftssystem erhoben werden – ich erinnere nur an die Umweltschutzfrage, an das Wachstumsproblem, an die vermeintliche Manipulation des öffentlichen Lebens durch die Wirtschaft, an die laufende Geldentwertung usw. –, dann erkennen wir als primäre Ursache immer wieder die mangelhafte Kenntnis der ökonomischen und politischen Zusammenhänge. Hier kommt dem Lehrer eine Schlüsselposition zu: von seinem Erfassen der wirtschaftlichen und technischen Relationen hängt weitgehend die Einstellung seiner Schüler gegenüber unserer Wirtschaftsordnung ab. Eines der Hauptziele unserer Arbeitgeber sollte deshalb die gezielte Wissensvermittlung über ökonomische Zusammenhänge sein. Dies läßt sich zum Beispiel durch Lehrerpraktika in der Industrie, durch Veranstalten von Seminarien mit Industrievertretern und Lehrern, durch Delegation von Lehrkräften aus der Wirtschaft in die staatlichen Schulen und durch Schaffen von Unterrichtshilfen verwirklichen. Gerade auf dem Gebiet der Lehrmittelproduktion bietet sich der Wirtschaft eine bisher noch kaum genützte Gelegenheit, mit Hilfe des technischen Fortschritts, also der neuesten technischen Errungenschaften, einen wesentlichen Beitrag an die Humanisierung unseres Bildungssystems zu leisten. Ich denke hier an audiovisuelle Lehrprogramme für Mittelschulen, die eine effizientere, den Schüler zum aktiven Mitarbeiten anregende und dadurch motivierende Stoffvermittlung erlauben. Ein zusammen mit erfahrenen Pädagogen und Didaktikern entwickeltes Lehrprogramm kann die Wissensübermittlung mindestens so gut gestalten wie der Durchschnitt unserer Lehrkräfte. Von der Stoffarbeit zum Teil befreit findet der Lehrer mehr Zeit für seine eigentliche Aufgabe der Wissensvertiefung in der Diskussion und für das Herausarbeiten der größeren Zusammenhänge. Für die Wirtschaft bietet sich die einmalige Möglichkeit, an der Gestaltung des Lehrstoffes mitzuwirken und dank dieser neuen Technik, die schon aus finanziellen Gründen vorläufig vom Staat nicht übernommen werden kann, einen praktischen Beitrag an die Verwirklichung eines umfassenderen Schulungsziels zu leisten.

### Die Frage nach dem Sinn unserer Tätigkeit

Die Idee eines universalen und humanen Bildungsideals, die wir in verschiedenen Variationen vorgeführt haben, mag manchen etwas abstrakt und akademisch erscheinen. Dabei geht es doch um ein sehr elementares Anliegen, näm-

lich um die wieder zu gewinnende Fähigkeit, die verschiedenartigen Tätigkeiten der Menschen in ihren Beziehungen untereinander und als Summe aller menschlichen Anstrengungen erfassen zu können. Nur diese integrale Schau, davon sind wir überzeugt, wird die Mißverständnisse beseitigen können, die auch dem über einen normalen Generationenkonflikt hinausgehenden Abseitsstehen unserer Jugend zugrunde liegen. Auf die von der jungen Generation immer wieder gestellte Frage nach dem Sinn unserer Tätigkeit und unserer Gesellschaftsordnung muß es klare Antworten geben, die ein Mißverstehen gar nicht aufkommen lassen. Diese Antworten können aber nur gegeben werden, wenn die einzelnen Interessengruppierungen, seien sie nun politisch, konfessionell oder wirtschaftlich begründet, ihre Isolation durchbrechen und sich ihrer Verpflichtung gegenüber der Umwelt bewußt werden. Für die Wirtschaft bedeutet dies die Schaffung eines neuen Managertyps, eines umweltbezogenen, mit dem Gemeinwesen verbundenen Mannes, der dank seiner breiten Bildung für die externen Probleme genügend Verständnis aufbringt. Für die Wirtschaft heißt dies ferner Abbau des Spezialistentums und vermehrte Freistellung von Führungskräften für öffentliche Aufgaben. Nur so wird unser Wirtschaftssystem bei den jungen Leuten seine Glaubwürdigkeit wieder erlangen können.

Das Gefühl der Verpflichtung dem Ganzen gegenüber ist eines der hervorstechendsten Ergebnisse von Motivationsuntersuchungen bei jungen Arbeitnehmern. Waren es früher Einkommen und soziale Sicherheit, die in der Wertliste zuoberst standen, so ist es jetzt das Problem der Arbeitszufriedenheit und damit verbunden die Frage nach dem Sinn unserer Tätigkeit. Die Existenz dieser Frage allein ist ein bedenkliches Zeichen für die Beziehungslosigkeit zwischen den einzelnen menschlichen Tätigkeitsbereichen. Nur wenn es wieder gelingt, ein zusammenhängendes Weltbild zu zeigen, läßt sich auch die so unüberbrückbare, Mißverständnisse schaffende babylonische Sprachverwirrung beseitigen. Das Infragestellen unserer politischen Ordnung, unseres Gesellschaftssystems, des technischen Fortschritts, des Wirtschaftswachstums, der Religion usw. durch unsere Jugend beruht vor allem auf einem natürlichen Empfinden der jungen Generation für die verlorenen Wertmaßstäbe in unserem Handeln. Hier kann einzig eine geistige Neuorientierung Abhilfe schaffen; welche Leitideen sie bestimmen könnten, haben wir oben zu zeigen versucht.

Objektivierung der Tatbestände und Förderung der individuellen Fähigkeiten, die letztlich den Maßstab für die Beurteilung der Umwelterscheinungen bilden, dieser entscheidende Schritt in der Menschheitsentwicklung wird für uns in besonders vollendeter Form in der Zeit der Renaissance faßbar. Dort gilt es wieder anzuknüpfen, wollen wir zu einem weltverbundenen und menschenfreundlichen Bildungsziel zurückfinden. Jacob Burckhardt hat dies in der «Kultur der Renaissance» mit den folgenden Worten formuliert, die zum Abschluß unserer Ausführungen wiedergegeben seien: «Im Mittelalter lagen die beiden Seiten des Bewußtseins – nach der Welt hin und nach dem Innern des Menschen selbst – wie unter einem gemeinsamen Schleier träumend oder halbwach. Der Schleier war gewoben aus Glauben, Kindesbefangenheit und Wahn; durch ihn hindurchgesehen erschienen Welt und Geschichte wundersam gefärbt, der Mensch aber erkannte sich nur als Rasse, Volk, Partei, Korporation, Familie oder sonst in irgendeiner Form des Allgemeinen. In Italien zuerst verweht dieser Schleier in die Lüfte; es erwacht eine objektive Betrachtung und Behandlung des Staates und der sämtlichen Dinge dieser Welt überhaupt; daneben aber erhebt sich mit voller Macht das Subjektive; der Mensch wird geistiges Individuum und erkennt sich als solches.»

## Kernenergie-Streiflichter

### Schweizerischer Kernenergie-Film

Am 21. August 1973 wurde in Bern der Film «Kernkraftwerke: Unsere neue Energiequelle» uraufgeführt. Er ist im Auftrage der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie (SVA) hergestellt worden und ist spezifisch auf die Informationsbedürfnisse der breiten Öffentlichkeit ausgerichtet. Folgende Themen werden behandelt: Energiewirtschaftliche Einführung – Warum Kernkraftwerke? – Kernspaltung und Kettenreaktion – Der kompakte Kernbrennstoff – Die Funktionsweise eines Kernkraftwerkes – Die Kühlung der Kernkraftwerke – Die Sicherheit der Kernkraftwerke – Brennelementwechsel – Aufbereitung und Wiederverwendung von Kernbrennstoff, einschließlich Transport bestrahlter Elemente – Die radioaktiven Abfälle – Die radioaktiven Emissionen der Kernkraftwerke im Verhältnis zur natürlichen Aktivität – Vorbereitungen für den Bau und Bewilligungsverfahren – Bau und Fabrikation wichtiger Anlageteile – Inbetriebnahme – Kernenergie als Beitrag zur Hebung unserer Lebensqualität und zur Förderung des Umweltschutzes.

Der Film hat bis jetzt eine sehr positive Aufnahme gefunden, ist er doch seriös, bescheiden und unprätentiös gehalten, wobei sein Hauptanliegen darin besteht, die Öffentlichkeit mit den Problemen der Kernenergie auf leichtverständliche und objektive Weise vertraut zu machen.

### Kernbrennstoffe

Zwischen der Gulf Oil Corporation einerseits und dem französischen Atomenergie-Kommissariat (CEA) sowie französischen Industriefirmen andererseits wurde ein Abkommen über Produktion und Verkauf von Kernbrennstoff für gasgekühlte Hochtemperaturreaktoren (HTGR) abgeschlossen. Die Verträge sehen einen Austausch von HTGR-Brennstofftechnologie vor sowie die Bildung einer Gesellschaft für die Herstellung und den Verkauf von Brennstoff. Sie erhielt die Bezeichnung «Société de Combustible pour Réacteurs à Haute Température» (CORHAT), wobei Gulf eine Beteiligung von 30% daran haben wird. Die andern Partner sind das CEA und verschiedene französische Industriefirmen mit Erfahrung im Gebiete des Kernbrennstoffs und der Herstellung von Graphit.

Aufgrund einer Markt- und Wirtschaftlichkeitsstudie hat die Babcock-Brown Boveri Reaktor GmbH (BBR) kürzlich den Baubeschluß für die Errichtung der bei der Gründung in Aussicht genommenen Brennelementfabrik gefaßt. Als Standort werden zur Zeit verschiedene Alternativen in Süddeutschland untersucht. Die BBR-Brennelementfabrik soll ab 1976 Brennelemente für Leichtwasserreaktoren für den deutschen und für andere Märkte in Europa liefern.

Während im Gebiete der Urananreicherung die USA jahrzehntelang ein Monopol besaßen, ist gegenwärtig ein eigentliches Rennen um Konkurrenzunternehmen im Gange. In jüngster Zeit ist die kanadische Brinco Ltd. zur Gruppe der Anreicherer gestoßen. Brinco will für ihre Anlage amerikanische Diffusionstechnologie verwenden, die wegen der billigen kanadischen Wasserkraft unter dortigen Verhältnissen eine wirtschaftliche Lösung erlauben soll. An und für sich hat in letzter Zeit die Zentrifuge gegenüber der Diffusion einen klaren Vorsprung gebucht, weil für Zentrifugen-Anreicherungsanlagen viel weniger kostbare Elektrizität benötigt wird als bei der Diffusion.

### Kernkraftwerke

In den USA setzte sich auch in den letzten Monaten die Auftragswelle für Kernkraftwerke unvermindert fort. Seit Ende Juni war Westinghouse besonders erfolgreich. Die

Firma verzeichnete nicht weniger als elf feste Aufträge, worunter sechs von einer Gruppe von Elektrizitätswerken für identische Einheiten von je 1100 MW. Neben den festen Aufträgen erhielt Westinghouse ferner sieben Optionen, wovon zwei für «schwimmende Kernkraftwerke» auf künstlichen Inseln im Meer von den Middle South Utilities. Mit Stand vom 15. September hielt Westinghouse über 50% des diesjährigen nuklearen Marktes in den USA. Neben diesen spektakulären Westinghouse-Aufträgen konnte sich seit Ende Juni nur noch Combustion Engineering mit einem Auftrag für eine 1300-MW-Anlage in Szene setzen.

Nicht minder hektisch als in den USA ist es bezüglich Kernenergie in letzter Zeit in Kanada zugegangen. Die Ontario Hydro faßte Baubeschlüsse für nicht weniger als zwölf Kernkraftwerke des Candu-Typs von 500 bis 750 MW.

Dagegen ist der Rhythmus in Europa noch immer langsam. In Deutschland erteilte die Kernkraftwerk Süd GmbH, eine Tochtergesellschaft der Badenwerk und der Energieversorgung Schwaben, der Kraftwerk-Union den Auftrag für den Bau eines 1300 MW Kernkraftwerkes des Druckwassertyps für die Inbetriebnahme 1979. Als Standort ist Wyhl am Rhein vorgesehen. Die finnische TVO, eine Gruppe privatwirtschaftlicher Elektrizitätswerke, bestellte bei der schwedischen ASEA-ATOM ein Kernkraftwerk von 660 MW, dessen Inbetriebnahme 1978 vorgesehen ist. Es handelt sich dabei um den ersten Exportauftrag, den ASEA-ATOM für ein komplettes Kernkraftwerk erhalten konnte.

### Radioisotope / Strahlennutzung

Das «Japan Atomic Energy Research Institute» hat ein Verfahren zur Wiederverwendung von Polytetrafluoräthyl-Abfall entwickelt. Dieses Produkt, welches unter dem Handelsnamen Teflon allgemein bekannt ist, zeichnet sich durch hohe mechanische Festigkeit, Säurebeständigkeit, gute elektrische Isolationsfähigkeit und eine hohe Schmelztemperatur aus. Diese Eigenschaften machten bisher eine Wiederverwertung der beim Bearbeiten von Teflon durch Bohren, Drehen oder Schneiden entstehenden Abfälle unmöglich. Beim japanischen Verfahren wird Teflon durch ionisierende Strahlen in einer Atmosphäre aus Luft und halogenisiertem Methan bei einer Temperatur von 200 bis 300 °C zu einem Pulver mit einer Korngröße von weniger als 10  $\mu$ m verarbeitet. Der Schmelzpunkt dieses Produktes liegt 3 bis 4 °C unterhalb desjenigen von normalem Teflon. Es kann als Schmiermittelzusatz für stark beanspruchte Teile aus Kunststoffen wie Nylon, Polyester und Polyacetat verwendet werden. Die Abbaubarkeit von Teflon durch ionisierende Strahlen war im Prinzip seit einiger Zeit bekannt; infolge der dazu erforderlichen hohen Strahlendosen wurde das Verfahren jedoch als unwirtschaftlich betrachtet. Es ist das Verdienst der Takasai Radiation Chemistry Research Establishment, die technologische Anwendbarkeit des Prinzips und eine praktische Verwendung für das anfallende Produkt gefunden zu haben.

Am Jahreskongreß der US Society of Nuclear Medicine in Miami berichtete Dr. W. Beierwalts von der University of Michigan über die erstmalige Anwendung von Jod 131 in der Nebennieren-Diagnostik. Zwei Frauen, die an unterentwickelten Ovarien, Sterilität und übermäßigem Haarwuchs litten, wurde Jod-131-markiertes Cholesterin verabreicht. Dadurch gelang es, in den Nebennieren hyperaktive Zonen zu lokalisieren, die vermehrt Hormone ausschütteten. Diese Zonen wurden als Tumor-Vorstadien diagnostiziert.

Die US Environmental Protection Agency berichtet über ein Verfahren, bei dem Abwässer einer Textilfärberei durch Gamma-Bestrahlung unter Beigabe eines Oxydationsmittels geklärt werden. Der Bau einer industriellen Demonstrationsanlage ist geplant.

## Wirtschaft

### Zeiten der Knappheit und Teuerung stellen die schweizerische chemische Industrie vor neue Probleme

Für seine monatliche Berechnung des Großhandelspreisindex berücksichtigt das Biga die verschiedensten Warengruppen, darunter auch die «chemischen und verwandten Erzeugnisse»; diese Gruppe hat als einzige seit 1963 praktisch keine Preiserhöhung erfahren: Ende Juni 1973 lag ihr Index bei 103,7 Punkten, während der gesamtschweizerische Index 129,7 erreicht hatte (für 1963 = 100).

Diese Stabilität der chemischen Erzeugnisse – die letztlich dem Konsumenten zugute kommt – ist namentlich auf zwei Ursachen zurückzuführen:

- Dank Rationalisierungsmaßnahmen konnte die Leistungsfähigkeit der bestehenden Betriebsanlagen gesteigert werden; die Fabrikationskosten blieben also konstant.
- Beim reichlichen Angebot an Rohstoffen auf dem Weltmarkt war es nicht schwer, diese zu relativ stabilen Preisen in die Schweiz zu importieren.

Heute jedoch lassen verschiedene Anzeichen ahnen, daß diese Preisstabilität in nicht allzu ferner Zukunft in Frage gestellt werden könnte, denn:

- Die Rationalisierungsmaßnahmen können nicht *ad infinitum* weitergeführt werden und die Inflationsfaktoren haben die Produktivitätssteigerung sehr eindeutig eingeholt; das bedeutet eine unvermeidliche Teuerung der Fabrikationskosten.
- Gewisse Rohstoffe sind rar geworden; diese Knappheit hat Kontingentierungen und wesentliche Preissteigerungen zur Folge.

Letzteren Aspekt wollen wir hier anhand der Entwicklung in der Farben- und Lack- wie auch in der Kunststoffindustrie näher beleuchten.

Die Bemühungen um Herabsetzung des Bleigehaltes im Autobenzin haben zu einer weltweiten Verknappung an aromatischen Kohlenwasserstoffen und zu enormen Preissteigerungen für die zahlreichen auf Aromaten basierenden Ausgangsstoffe der Lack- und Farbenindustrie geführt. Diese Schwierigkeiten betreffen vor allem die Lösungsmittel, verschiedene wichtige Bindemittel und die organischen Pigmente. Die ebenfalls aus Gründen des Umweltschutzes erfolgte Schließung von Produktionsstätten für Titandioxid hatte ähnliche Folgen; die Lieferung dieses wichtigsten Weißpigmentes ist heute praktisch kontingentiert, die Preise sind rapid gestiegen. Es wird also für niemanden eine Überraschung sein, wenn die Konsumentenpreise auf dem Lack- und Farbenmarkt demnächst ebenfalls steigen.

Aber auch die Verarbeiter von Kunststoff-Rohstoffen stehen vor der Tatsache, daß ihnen die benötigten Materialien nicht mehr im gewünschten Umfange geliefert werden und daß deren Preise steigen. Diese Entwicklung wird sich über kurz oder lang auch auf die Preise von Kunststoff-Halbzeugen und -Fertigartikeln auswirken.

Es handelt sich bei der geschilderten Entwicklung nicht um ein momentanes Spiel von Angebot und Nachfrage, also nicht um Rohstoffpreiserhöhungen, die der gegenwärtigen Verknappung in die Schuhe zu schieben wären, sondern um eine echte, langfristige Entwicklung, die von der Versorgung mit chemischen Grundstoffen abhängt, namentlich was die Beschaffung von zur Herstellung von Polystyrol notwendigen Substanzen (Äthylen und Benzol) anbelangt.

Der Weltbedarf an Äthylen – einem Erdölprodukt – hat merklich zugenommen ohne gleichzeitige Erweiterung der Produktionskapazität in den Erdölraffinerien. Nachdem man weltweit mit einer Vergrößerung der Äthylen-Kapazitäten erst per 1977 rechnet und der Rohölpreis laufend in die Höhe getrieben wird, erwartet man eine jährliche Preissteigerung für Äthylen von 5 bis 10 %.

Benzol wird aus hocharomatischen Erdölfractionen gewonnen, die künftig im Sinne des Umweltschutzes verstärkt zur Oktanzahlverbesserung in bleiarmem Benzin verwendet werden. Dies hat eine Benzolknappheit zur Folge, die die Kunststoffindustrie ernsthaft beeinträchtigt. Und diese Lage dürfte sich kaum vor 1976 entspannen, müssen doch die vorhandenen Anlagen zuerst vergrößert oder neu gebaut werden. Das kostet Zeit.

Vorläufig wird diese Knappheit erst in den beiden genannten, zwar – namentlich was die Kunststoffindustrie anbetrifft – weitverzweigten Sektoren verspürt. Bedenkt man, daß die chemische Industrie immer mehr Rohölderivate verarbeitet, so muß befürchtet werden, daß diese Knappheit auch auf andere, wichtige Ausgangsstoffe übergreifen könnte.

In Anbetracht dieser Entwicklung werden wir uns – vielleicht morgen schon – die grundsätzliche Frage stellen müssen, ob es angebracht sei, die Kohlenwasserstoffe weiterhin für energetische Zwecke zu verbrennen, oder ob man nicht ihrer Anwendung in der – für unsere Industrie-Zivilisation unentbehrlichen – chemischen Produktion den Vorrang geben sollte?

Wahrlich ein zwiespältiges Problem, das um so rascher auf uns zukommt, als die Erdölquellen rarer und schwieriger zu finden sein werden. Es ist nun Sache der Wissenschaftler, Techniker, Industrieller und Wirtschaftsspezialisten, sich unverzüglich an die Lösung des Dilemmas zu machen.

Infochemie

### Stabile Preise

Die Preise für chemische Produkte zeichnen sich u. a. durch ihre bemerkenswerte Stabilität aus. Der schweizerische *Großhandelspreisindex* stützt sich auf:

- den Preis «franko Grenze, verzollt» für Importwaren,
- den Preis «ab Fabrik» für im Ausland hergestellte Produkte.

Ende Juli 1973 setzte sich der Großhandelspreisindex für chemische Produkte wie folgt zusammen:

Gesamtindex Schweiz (1963 = 100)	128,1
<b>Gesamtindex chemische Produkte</b>	<b>103,7</b>
Anorganika	100,6
Organika	85,1
Farbstoffe	124
Applikationsmittel	112,7
Kunststoffe	83,7
Schädlingsbekämpfungsmittel	91,9
Düngemittel	101,9
Riech- und Aromastoffe	88,5
Kosmetika	144
Klebstoffe	116,4
Farben und Lacke	128,3
Pharmazeutika	108,4
Seifen und Waschmittel	100,7
Photographische Produkte	105,4

Infochemie

## Schweizer Chemie im internationalen Umsatzvergleich

Die englische Fachzeitschrift *Chemical Age International* hat ihre jährlich erstellte Rangliste der 200 größten Chemie-Unternehmen veröffentlicht. Danach figurieren unter den 35 erstklassierten Gesellschaften drei Schweizer Unternehmen, nämlich an 14. Stelle *Ciba-Geigy* mit einem Umsatz von 2,113 Milliarden \$, an 22. Stelle *Hoffmann-La Roche* mit einem geschätzten Umsatz von 1,225 Milliarden und an 33. Stelle *Sandoz* mit 889 Millionen. *Lonza* nimmt mit 135 Millionen \$ den 169. Rang ein. Zusammen erreichten die vier Schweizer Firmen einen Umsatz von 4,363 Milliarden \$. – Die erste Stelle in dieser Rangliste nimmt mit 4,3 Milliarden \$ *Du Pont de Nemours* (USA) ein; es folgt die *BASF* (Bundesrepublik Deutschland) mit 4,2 Milliarden. Diese Einteilung erfolgte auf Grund des Jahresumsatzes 1972, errechnet in US-Dollars zum durchschnittlichen Kurswert des Jahres.

# Hans-Rudolf Christen

## Grundlagen der organischen Chemie

928 Seiten, 113 Tabellen, 172 Abbildungen

Linsonband Fr. 88.– / DM 72.–

ISBN 3-7941-0043-3

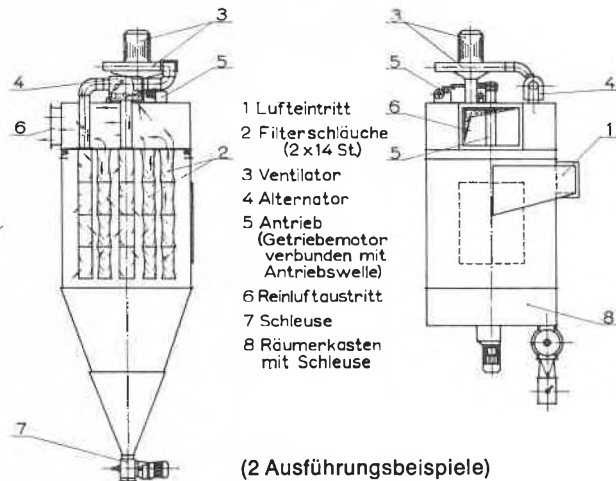
Chemielehrer in Schule und Hochschule wie auch Chemiker in der Praxis finden hier das moderne Lehrbuch, das sie für ihre Arbeit brauchen.

In etwas unkonventionellem Aufbau wird darin nicht der «Stoff», sondern die organischen Reaktionen und die entsprechenden physikalischen Grundlagen in den Mittelpunkt gestellt. Nach einem verhältnismäßig knapp gefaßten Überblick über die organischen Stoffgruppen folgt ein ausführlich angelegter Hauptteil, in welchem die wichtigsten organischen Reaktionstypen mit ihren präparativen oder analytischen Anwendungen in systematischer Weise abgehandelt werden.

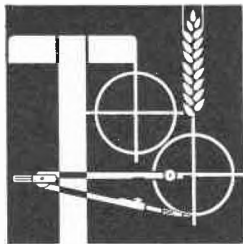
Verlag Sauerländer Aarau/Diesterweg · Salle Frankfurt am Main

# Vollautomatischer «TSCHUDI» Schlauch-Filter

- als Saug- oder Druckfilter
- wird den jeweiligen Platzverhältnissen angepaßt
- einfachste Montage
- wirtschaftlicher und wartungsfreier Betrieb
- wenden Sie sich an uns, wir lösen auch Ihr Problem
- ein Preis- und Qualitätsvergleich lohnt sich



(2 Ausführungsbeispiele)



**TSCHUDI**

Mühlen- u. Maschinenbau AG

**CH-3250 LYSS**

Tel. (032) 84 17 20

**berät, plant, fabriziert und montiert  
seit über 25 Jahren**

Schlagmühlen  
Schneckenförderer  
Förderbänder  
Elevatoren  
Mischer  
Silos und Behälter

## SYMPOSIUM

über Automatisierung in der Haematologie, Donnerstag, 25. Oktober 1973, Hotel «Atlantis», Zürich

- 9.20- 9.30 M. Witzthum, IG: Begrüßung  
 9.30-10.30 PD Dr. A. Ganzoni, Kantonsspital Zürich  
 Erythrozytenindizes: Methodische Grundlagen  
 Diagnostische Wertigkeit  
 10.30-11.00 Kaffee-Pause  
 11.00-12.00 Dr. J. Barothy, IG  
 Verschiedene Automatisationsstufen in der Haematologie  
 12.00-14.00 Gemeinsames Mittagessen, offeriert von IG

- 14.00-14.30 Dr. W. Minder, Stadtspital Triemli  
 Erfahrungen mit Coulter Counter, Modell S  
 14.30-15.30 Dr. J. Barothy, IG  
 Reagenzien und Hilfsgeräte für Coulter-Blutzählung  
 15.30-16.30 Dr. H. Gadner, Universitäts-Kinderkliniken Berlin und Zürich  
 Vereinfachte Methode zur Thrombozytenzählung mittels Coulter Counter  
 16.30-17.00 Diskussion

## SEMINAR

über Digitale Dichtemessung an Flüssigkeiten und Gasen

Dr. H. Stabinger und PD H. Leopold vom Institut für physikalische Chemie, Prof. Dr. O. Kratky, Universität Graz, sozusagen die Väter der digitalen Dichtemeßgeräte, werden über folgende Themen referieren:

- Theorie und Aufbau der digitalen Dichtemeßgeräte
- Anwendung der Dichtemeßgeräte mit praktischer Vorführung
- Bestimmung des partiellen spezifischen Volumen von gelösten Stoffen
- Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten und Gasen
- Konzentrationsmessungen usw.

Das eintägige Seminar wird im Laufe des November 1973 in Zürich abgehalten.

Wir bitten alle Interessenten, sich jetzt schon provisorisch anzumelden, damit wir Ihnen etwa im Oktober die definitive Einladung zustellen können.

Falls Sie sich telefonisch anmelden möchten: Fräulein Hausheer, Telefon 01 44 03 55

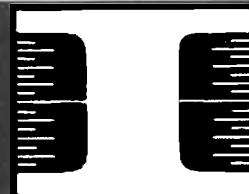
**INSTRUMENTEN –  
GESELLSCHAFT AG  
8040 ZÜRICH**

Postfach 460  
 Turbinenstrasse 31a Telefon 01 / 44 03 55  
 Telex 54494

1227 Carouge-Genève  
 2. route des Jeunes  
 téléphone 022 / 43 91 60

4000 Basel Service-Stelle  
 Dornacherstrasse 45  
 Telefon 061 / 35 20 92

3000 Bern Service-Stelle  
 Greyerzstrasse 83  
 Telefon 031 / 41 66 27





## Klimameß- und Klimaprüfschränke

Für alle Prüfvorschriften nach:

**DIN ISO MIL IEC DEF ASTM  
AFNOR usw.**



Außerdem liefern wir:

Pflanzenwuchsschränke und -kammern  
Kälte- und Wärmeschränke  
Wechseltemperaturschränke  
Vakuum-Klimaprüfschränke

Begehbare Klima- und Temperaturprüfkammern  
Salzsprüh-Testkammern  
Lüftungs- und Klimageräte  
Befeuchter und Entfeuchter

Kostenlose Beratung durch unsern Ingenieurdienst

**Autofrigor AG, 8052 Zürich** Schaffhauserstraße 473  
Telephon 01 48 15 55

Vertretungen und Servicestellen in:

Baar, Basel, Bern, Biel, Charrat, Chur, Fribourg, Genève, Lausanne, Luzern, Martigny, St. Gallen



# Stöcklin

Apparatebau  
für die  
Chemische  
und  
Lebensmittel-  
industrie

## Walter Stöcklin AG

Dornach / Werk Pratteln  
Abteilung Apparatebau

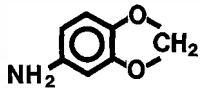
**4133 Pratteln** (Schweiz)

Tel. 061-811650 / Telex 62149



# ORGANISCHE ZWISCHENPRODUKTE

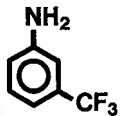
für  
Farbstoffe  
Pharmazeutika  
Agrochemikalien  
Riechstoffe  
Photochemikalien



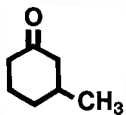
3,4-Methylenedioxyanilin



p-Aminobenzoesäure

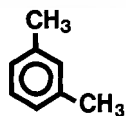


$\alpha, \alpha, \alpha$ -Trifluor-m-toluidin  
m-Aminobenzotrifluorid

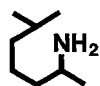


neu

3-Methylcyclohexanon



m-Xylol



2-Amino-6-methylheptan

Bitte verlangen Sie unsern Katalog

**SCHWEIZ.  
SPRENGSTOFF-FABRIK AG  
DOTTIKON**



60 Jahre SSF 1913 – 1973

CH - 5605 Dottikon/Schweiz  
Telefon 057/ 4 05 55 · Telex 52 694 fasex ch

# labora<sup>2000 S</sup>

LABORA  
für Qualitäts-  
Laborarmaturen

2000  
für Form und Konzeption  
der Zukunft

S  
für System

Labora 2000 S ist ein neues System für Laborarmaturen mit folgenden Vorteilen:

**Mühevolle Anpassung an jede Norm.**  
**Kombinationsmöglichkeiten** unbeschränkt.  
**Keine Lieferverzögerungen** bei Sonderwünschen.  
**Günstige Preise** durch Serienproduktion der Baukastenteile.  
**Moderne Form**, welche je im Armaturenbau erreicht wurde.  
**Tadelloser Säureschutz** durch elektrostatische Einbrennlackierung.  
**Klare Kennzeichnung der Medien** durch verschiedenartige Griffe und Farbwahl bei der Einbrennlackierung.



**Qualität** durch sorgfältige Fabrikation, bestgeeignete Dichtungen je nach Medium, rostfreie Chromstahlsitze usw. und langjährige Erfahrung in der Herstellung konventioneller Laborarmaturen, Gehäuse, Verlängerungen und Tüllen in Messing, auf Wunsch in Bronze oder rostfreiem Stahl.

In- und ausländischer Patentschutz

Verlangen Sie Dokumentation oder Vorführung durch den Hauptsitz oder eine Filiale.



**R. Nussbaum & Co. AG**  
**4600 Olten 1**

Verkaufsdepot  
mit Reparaturwerkstatt und  
galvanischer Anstalt in:

**8045 Zürich**, Eichstraße 23  
Telephon 01 35 33 93  
Telex 53 077

**4000 Basel**, Hammerstraße 174  
Telephon 061 32 96 06  
Telex 62 857

Metallgießerei und  
Armaturenfabrik  
Telephon 062 21 33 33  
Telex 68 248

**1000 Lausanne**,  
12, chemin des Avelines  
Telephon 021 25 61 47  
Telex 24 826



**Manch ein Chemiker war über den technologischen Sprung der Chemie erstaunt, als er die veraltete 3. Auflage mit der völlig neu bearbeiteten 4. Auflage von ULLMANN'S ENCYKLOPÄDIE DER TECHNISCHEN CHEMIE verglich.**

## **Der neue ULLMANN Spiegelbild der technischen Entwicklung**

**ULLMANN'S ENCYKLOPÄDIE DER TECHNISCHEN CHEMIE 4., völlig neu bearbeitete Auflage in 25 Bänden**

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.

Die Bände 1-6 sind thematisch, die Bände 7-24 alphabetisch aufgebaut. Band 25 wird ein Registerband.

Alle Register erscheinen zweisprachig, in Deutsch und Englisch.

Verlag Chemie, 694 Weinheim/Bergstr., Boppaltes 2

**U Coupon**

Der ULLMANN interessiert mich. Bevor ich mich für eine Bestellung entschließe, möchte ich mich ausführlich über die 4. Auflage von ULLMANN'S ENCYKLOPÄDIE DER TECHNISCHEN CHEMIE informieren. Bitte senden Sie mir kostenlos die 24seitige Informationsbroschüre.

Name, Vorname

Plz., Ort

Str., Nr.

## Chronik Informationen Literatur

### Adreßänderung des Sekretariates

Das Sekretariat des Schweizerischen Chemiker-Verbandes befindet sich ab 1. November 1973 an folgender neuer Adresse:

Posthof Riesbach  
Höschgasse 53  
8008 Zürich

Die Telephonnummer 01 32 90 69 bleibt unverändert.

### Neue Mitglieder

Peter Bützer, dipl. nat. ETH, Vogelbuckstraße 44, 8307 Effretikon

Dr. Rolf Reinfried, Rifertstraße 22, 8134 Adliswil  
Dr. Werner Schaffernicht, Walter-vom-Rath-Straße 19,  
D-6000 Frankfurt am Main 1

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

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Wintertagung und Generalversammlung 1974

Aus technischen Gründen findet dieser Anlaß nicht nach Tradition am 1. Samstag im Februar, sondern am

### 9. Februar 1974

statt. Er ist verbunden mit einem Besuch der Firma Mettler in Greifensee.

## Chronik



**Denys Monnier,  
à l'occasion de son  
70<sup>e</sup> anniversaire**

Monsieur le Professeur *Denys Monnier*, Directeur du Département de Chimie minérale et de Chimie analytique de l'Université de Genève, fête le 23 octobre 1973 son 70<sup>e</sup> anniversaire.

Après une riche carrière universitaire, comme privat-docent, chargé de cours, professeur extraordinaire et professeur ordinaire *ad personam* (voir *Chimia* 17 [1963]), le Professeur D. Monnier a été appelé en 1962 à la direction de ce Département, responsabilité à laquelle il n'a cessé de se dévouer.

En tant que pédagogue, le Professeur D. Monnier a toujours été conscient du rôle important que joue la chimie analytique dans la formation du chimiste. C'est la raison

pour laquelle il est resté au courant de l'évolution de l'ensemble des nouvelles techniques et de leurs bases théoriques. Cette conception a permis l'évolution de son Département dans l'étude de certains problèmes intéressant la recherche appliquée et fondamentale, par les méthodes analytiques les plus adéquates.

Le problème de l'analyse de traces de composés tant minéraux qu'organiques ayant été son point d'intérêt pendant de longues années, c'est tout naturellement que les travaux de son Institut se sont orientés vers l'étude de ces traces et de leurs réactions dans divers milieux naturels.

D'autre part, à l'encontre de la tendance générale, qui voulait que la chimie analytique, du fait de son développement considérable, s'intègre sous forme de spécialisation à outrance dans l'un ou l'autre des domaines de la chimie, le Professeur D. Monnier a su la rationaliser en en tirant l'essentiel. Ces conceptions ont largement contribué à ce que cette discipline garde, malgré tout, une place à part entière dans la chimie moderne. Sa volonté d'affirmer la chimie analytique, et ses recherches qui pour lui, devaient toujours être en relation avec l'enseignement et son évolution, ont voulu qu'il propose la création d'un certificat de Chimie et Radiochimie Analytique de l'Environnement, même s'il arrive bientôt au terme de ses activités universitaires.

Etant un homme d'exemple en ce qui concerne la rigueur dans l'équité et la justice, profondément humain, connaissant bien les hommes de notre temps et notre société, le Professeur D. Monnier sait inculquer à tous ceux qui le côtoient les qualités morales, aussi nécessaires à la formation d'un scientifique.



6. Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie  
4. Treffen für Chemie (Vortragsreihen)  
10. bis 14. September 1974 in Basel

Enfin, sa jeunesse d'esprit lui a toujours permis de garder cette ouverture indispensable aux relations entre enseignant et étudiant, et qui est à l'origine de sa constante disponibilité.

Souhaitons au Jubilaire une belle fin de carrière universitaire ainsi qu'une excellente santé qui lui permettront de se consacrer pleinement à ses occupations préférées.

Ses collaborateurs et collaboratrices

### Ehrungen

**Ruzicka-Preis 1973.** Der Schweizerische Schulrat hat den diesjährigen Preis des Ruzicka-Fonds mit Medaille PD Dr. Hans Dutler, Oberassistent am Laboratorium für organische Chemie der ETH Zürich, verliehen. Der Preis wurde Dr. Dutler für seine Arbeit über Enzyme und über die Methodik zur Untersuchung ihrer Wirkung zugesprochen. Der 1929 geborene Preisträger promovierte nach seinem Studium an der ETH Zürich 1957 zum Doktor der Chemie. 1957 bis 1960 arbeitete er mit den Professoren Bloch und Woodward an der Harvard University. 1967 habilitierte er sich an der Abteilung für Chemie der ETH Zürich.

**Preis der Schweizerischen Gesellschaft für Ernährungsforschung.** Der aus Anlaß des 20jährigen Bestehens der Schweizerischen Gesellschaft für Ernährungsforschung gestiftete Preis (*Chimia* 26 [1972] 453) wurde Dr. C. Wenk, Zürich, sowie Dr. J. C. Franquin und Dr. Ph. Conne, Genf, verliehen. Die Professoren K. Bernhard, Basel, N. Zöller, München, und W. Auerwald, Wien, wurden zu Ehrenmitgliedern der Gesellschaft ernannt.

**Claude-Hudson-Preis.** Der Schweizer Wissenschaftler Dr. Roger Jeanloz ist mit dem diesjährigen Claude-Hudson-Preis der amerikanischen Gesellschaft für Chemie ausgezeichnet worden. Mit der Preisverleihung werden insbesondere seine Verdienste um die Erforschung der Rolle von Kohlenhydraten in biochemischen Mechanismen gewürdigt. Dr. Jeanloz ist aus Bern gebürtig und studierte Chemie an der Universität Genf. Seit 1951 ist er an der Medizinischen Fakultät der Harvard-Universität tätig, wo er 1969 zum Professor ernannt wurde.

### Ernennungen

**Universität Zürich.** Prof. Dr. Kurt Bauknecht, Ordinarius für elektronische Datenverarbeitung und Direktor des Instituts für elektronische Datenverarbeitung, wurde auf den 16. Oktober 1973 zum Ordinarius für Informatik befördert. – Das Institut für Operations Research an der Rechts- und Staatswissenschaftlichen Fakultät wurde in Institut für Operations Research und mathematische Methoden der Wirtschaftswissenschaften umbenannt und der Lehrauftrag an Ordinarius Prof. Dr. Peter Kall entsprechend neu umschrieben.

**Eidgenössische Technische Hochschule Zürich.** An den Abteilungen für Naturwissenschaften, Maschineningenieurwesen sowie Elektrotechnik sind die folgenden Habilitationsgesuche genehmigt worden: Dr. Hans Georg Weder, Ober-

assistent am Institut für Molekularbiologie und Biophysik, für Biophysik; Dr. Ludolf Schultz, Oberassistent am Institut für Kristallographie und Petrographie, für Isotopenkosmologie und Massenspektrometrie; Dr. Ladislaus Rybach, Oberassistent am Institut für Kristallographie und Petrographie, für Geophysik; Dr. Adolf Glattfelder, Forschungsassistent am Institut für Meß- und Regeltechnik, für Entwurf höherer Regeleinrichtungen; Dr. Uli Burger, Abteilungsvorstand bei Brown Boveri & Cie. AG, Oerlikon, und ETH-Lehrbeauftragter, für Ausgleichsvorgänge und Überspannungen in Hochspannungsnetzen; Dr. Tino Celio, Mitarbeiter am Institut für technische Physik und Inhaber eines Ingenieurbüros in Ambri, für Technische Physik, insbesondere elektronische Bildverarbeitung.

**Neuer Präsident der Konferenz der HTL-Direktoren.** Die Konferenz der Direktoren der Höheren Technischen Lehranstalten der Schweiz, die 14 Tagesschulen mit insgesamt 8000 Studierenden umfaßt, hat Charles-Bruno Baour, Direktor des Technikums Biel, zum neuen Präsidenten gewählt. Er tritt die Nachfolge von Georges Thalman, Direktor der Ecole technique supérieure de l'Etat de Vaud, an.

### Gestorben

**ETH-Rektor Pierre Marmier.** In den letzten Tagen seiner Amtszeit ist am 4. September 1973 der Rektor der ETH Zürich, Prof. Dr. Pierre Marmier, an einem Schlaganfall plötzlich gestorben. Rektor Marmier wurde 1922 als Bürger von Seviz (Freiburg) in Neuhausen geboren. Er studierte Physik an der ETH Zürich, wo er 1950 zum Doktor der Naturwissenschaften promovierte. In den Jahren 1952 bis 1955 wirkte er als Senior Research Fellow am California Institute of Technology in Pasadena. Die ETH ließ ihn aber nicht aus dem Auge. 1955 holte ihn Paul Scherrer wieder an die ETH, wo er im folgenden Jahr zum Privatdozenten promovierte. Schon 1957 wählte ihn der Bundesrat zum außerordentlichen Professor für Kernphysik, und ein Jahr später wurde er bereits zum Ordinarius befördert. Seine Tätigkeit als Laboratoriumsleiter brachte wesentliche, international anerkannte Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der Kernphysik und ihrer Anwendungen in Biologie und Technik. Von 1964 bis 1966 war er Vorstand der Abteilung für Mathematik und Physik. 1969 wurde er von den Professoren zum Rektor gewählt. Pierre Marmier hat dieses in der Zeit der Reformen besonders schwierige und aufreibende Amt neben seiner Tätigkeit als Dozent und Institutsleiter mit großer Hingabe geführt. Am 1. Oktober hat der neue Rektor, Professor Heinrich Zollinger, sein Amt angetreten.

**Oswald Landolt.** Während einer Sitzung in Appenzell verschied der in Riehen wohnhaft gewesene Färbereitechniker Oswald Landolt, Gründer und Ehrenpräsident der Schweizerischen Vereinigung von Färbereifachleuten, im 63. Lebensjahr. Der Verstorbene wirkte während langer Jahre als Vorstandsmitglied der Schweizerischen Vereinigung von Färbereifachleuten sowie des Schweizerischen Vereins der Chemiker/Koloristen, und als Geschäftsführer der Zeitschrift *Textilverdlung*.

## Berichte Informationen

### Chemist – ein neuer Beruf

Neu am Begriff *Chemist* ist eigentlich nur die Bezeichnung: als «Apparateführer» kennen wir ihn in unserer Firma schon seit einigen Jahren. Bereits sind Arbeiten im Gange, die Ausbildungs- und Prüfungsreglemente definitiv zu for-

mulieren, um sie dem Biga (Bundesamt für Industrie, Gewerbe und Arbeit) vorlegen zu können. Wenn auch diesem jüngsten Chemieberuf die staatliche Anerkennung zur Zeit noch fehlt, möchten wir doch den Chemisten, der aus unseren Betrieben nicht mehr wegzudenken ist, hier einem breiteren Kreis vorstellen.

### Die Aufgaben des Cheministen

Das Bedürfnis nach ausgebildeten Fachleuten, die innerhalb eines Fabrikationsbetriebes jederzeit bei der Herstellung von verschiedenen Produkten und an verschiedenen Apparaturen eingesetzt werden können, hat schon vor der Fusion beide Firmen bewegt, mit der internen Ausbildung von erwachsenen Mitarbeitern zu Cheministen (damals Apparatführer) zu beginnen.

Seiner Aufgabe nach entspricht der Cheminist dem «Ansetzer». Er ist verantwortlich für das Ansetzen von Reaktionen, d. h. er muß anhand der Verfahrensvorschriften die notwendigen Chemikalien bereitstellen und die Reaktionen unter den verlangten Bedingungen durchführen. Über den Ansatz und über seine Beobachtungen während des Reaktionsablaufs führt er Protokoll. Der Cheminist beherrscht aber auch die üblichen Aufarbeitungsmethoden, zum Beispiel: Filtration, Extraktion und Destillation. Der Cheminist ist so ausgebildet, daß er diese Arbeiten in seinem Bereich selbständig ausführen kann. So hängt es weitgehend von seiner Zuverlässigkeit ab, daß Unfälle vermieden werden und weder Mensch, Umwelt noch Material zu Schaden kommen.

Vom Cheministen wird weniger theoretisches Wissen als vor allem die saubere und verantwortungsbewußte Beherrschung der vielfältigen, in einem Fabrikationsbetrieb täglich vorkommenden Aufgaben verlangt. Je nach Betrieb und je nach Aufgabe können ihm ein oder zwei Betriebsarbeiter zugeteilt werden, während er selbst einem Vorarbeiter gegenüber verantwortlich ist.

### Die Ausbildung des Cheministen

Gegenwärtig erfolgt die Ausbildung der Cheministen in einjährigen internen Kursen. Sie konzentriert sich auf die Vermittlung von praktischen Fertigkeiten und findet hauptsächlich an ausgewählten Arbeitsplätzen in den Betrieben – im Werk Klybeck teilweise im Lehrbetrieb der Werkschule – statt. In der praktischen Arbeit machen sich die Kursteilnehmer mit den Grundlagen der chemischen Prozeßführung und mit den verschiedenen Werkstoffen und Apparaturen vertraut, wobei sie auf die Belange der Sicherheit und des Umweltschutzes besonderes Gewicht legen. Ein rund dreiwöchiger Werkstattkurs rundet diesen Teil der Ausbildung ab.

Die theoretische Schulung umfaßt die Fächer Technologie (Kenntnis der Instrumente, der Energien und der chemischen Techniken), Sicherheit (Unfall- und Brandschutz, Arbeitshygiene), Ökologie (Umweltschutz), Rechnen (bis zur Prozent- und Mischungsrechnung) und die Grundlagen der chemischen Stofflehre. Insgesamt nimmt die Theorie rund ein Zehntel des ganzen Cheministenkurses in Anspruch.

Nach Anerkennung des Cheministen als eidgenössisch diplomierter Beruf muß der einjährige Kurs in eine zweijährige Berufslehre umgewandelt werden, in deren Lehrplan neben den berufskundlichen auch die üblichen (von der Gewerbeschule vermittelten) allgemeinbildenden Fächer gehören.

Zusätzlich zu den regulären internen Kursen laufen gegenwärtig noch einige Übergangskurse für Mitarbeiter, die die Funktion eines Cheministen praktisch schon ausüben. – Diese Übergangskurse dauern etwas länger als ein halbes Jahr und bieten den Teilnehmern wöchentlich einen halben Tag theoretischer Schulung.

### Wer wird Cheminist?

Vorläufig werden für unsere internen Cheministenkurse nur Erwachsene rekrutiert, die das 20. Altersjahr zurückgelegt und – falls militärdienstpflichtig – die Rekrutenschule absolviert haben. Weitere Voraussetzungen für diesen Beruf

sind: praktische Veranlagung, Interesse für technische Probleme und Freude am präzisen Arbeiten. Unbedingt erforderlich sind Zuverlässigkeit und die Bereitschaft, Verantwortung zu übernehmen.

Jeweils drei bis vier Monate vor ihrem Beginn werden die Cheministenkurse verkümmert ausgeschrieben. Jeder Mitarbeiter, der einen Einführungskurs erfolgreich bestanden und sich im Betrieb bewährt hat, ist berechtigt, sich auf diese Ausschreibung hin zur Eignungsprüfung anzumelden, die von Vertretern der Werkschulen abgenommen wird.

Übers Ganze gesehen bedeutet die Schaffung des Cheministenberufs – er ist in mancher Beziehung durchaus mit dem der Laboristen vergleichbar – nicht nur die Schließung einer Lücke im Berufsbildungsangebot der chemischen Industrie, sondern auch einen echten Beitrag an die berufliche Chancengleichheit. Denn die Cheministenausbildung kann auch jenen Mitarbeitern den Zugang zur Chemikantenlehre und damit zur betrieblichen Laufbahn eröffnen, deren Vorbildung für diese Möglichkeit nicht zum vornherein ausgereicht hätte.

Aus CIBA-GEIGY-Zeitung 10/1973

### Raumdatenbank für die schweizerischen Hochschulen von der ETH Zürich entwickelt

Daß der Raummangel an unseren Hochschulen nicht nur durch Neubauten gemildert werden kann, sondern auch durch Maßnahmen der Raumbewirtschaftung und der Stundenplanung, demonstrierte die Planungsstelle der ETH Zürich kürzlich an einem zweitägigen Seminar, das sie für die Schweizerische Arbeitsgemeinschaft zur Koordination im Hochschulbau durchführte.

Die intensivere Raumnutzung wird erzielt, indem die Räume als Gemeinschaftsbesitz der Hochschule betrachtet und den Instituten, Lehrstühlen und Semesterklassen nach Bedarf und auf Zeit zur Verfügung gestellt werden. Diese zentrale Raumbewirtschaftung und Stundenplanung ist auf einen vollständigen und detaillierten Überblick über das Raumangebot, die aktuelle Nutzung und die Bedürfnislage angewiesen. Um diesen Überblick zu gewinnen, ist bei einem Bestand von mehreren tausend Räumen der Einsatz des Computers nützlich.

Ein Team von Planern und Computerfachleuten der ETH Zürich hat in den vergangenen drei Jahren eine Raumdatenbank entwickelt und eingeführt, die diese Informationsbedürfnisse befriedigen kann. Sie erlaubt es, nach Räumen beliebiger Eigenschaften zu suchen, die Raumauslastung mit Arbeitsplätzen zu verfolgen, Mieten zu bestimmen sowie Planungsgrundlagen in Statistikform zu gewinnen. Dieses Arbeitsinstrument der ETH Zürich wird auf Wunsch allen schweizerischen Hochschulen zur Verfügung stehen.

Die ETH-Planer sind der Meinung, daß das neue Instrument und Arbeitsverfahren auch den weiteren Ausbau der Hochschule beeinflussen sollte. Denn von nun an werden nicht mehr in erster Linie Neubauten für einzelne Institute oder Abteilungen errichtet, sondern die Ausbautätigkeit wird zum Ziele haben müssen, ein für die dynamische Bewirtschaftung von morgen optimales Raumsortiment laufend zu ergänzen. Wie wichtig diese Raumbewirtschaftung im Hinblick auf Sparmöglichkeiten ist, zeigt die Tatsache, daß die Raumkosten durchschnittlich einen Drittel der gesamten Hochschulkosten ausmachen.

PKL

### Eine Sprache für Chemiker in aller Welt

Gesetzt den Fall, ein Chemiker würde in ein Land verschlagen, in dem er keine Möglichkeit hat, sich mit den Einwohnern zu verständigen. Sobald er dort auf einen Kol-

legen trifft, braucht er weder zu verhungern noch zu verdursten, denn er kann die zum Leben wichtigsten Dinge (und natürlich auch den ganzen Umfang seiner Wissenschaft) so notieren, daß ihn jeder Chemiker, einerlei wo auf der Erde er wohnt, zu verstehen vermag. Die Chemie ist im besten Sinne des Wortes eine internationale Wissenschaft und behauptet – was ihre Möglichkeiten zur problemlosen Verständigung betrifft – eine einsame Spitze.

Daß dies so ist, verdanken die Chemiker vor allem einer 1919 von ihnen selbst gegründeten Institution, der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie (IUPAC), die in diesem Jahr ihre alle zwei Jahre stattfindende Konferenz Ende August in München und den damit verbundenen großen Kongreß Anfang September in Hamburg abgehalten hat (wir kommen darauf zurück. Red.) Dieser Internationalen Union gehören 44 Länder an, und jedes ist in ihr durch eine wissenschaftliche Organisation vertreten (die Schweiz beispielsweise durch das Schweizerische Komitee für Chemie). Die eigentliche Arbeit der Union spielt sich in ihren 32 Kommissionen ab. Hier sitzen Fachleute aus aller Welt zusammen, entwerfen, diskutieren und beschließen Regeln, Normen, Vorschriften und Standards, und sorgen auf diese Weise dafür, daß sich Chemiker auch in Zukunft in allen Ländern in ihrer Sprache verständigen können. Daß sie dies können, ist von großer praktischer Bedeutung für viele Bereiche des täglichen Lebens. Man braucht nur zu bedenken, wo überall chemische Substanzen heute eine Rolle spielen (Arzneimittel, Schädlingsbekämpfungsmittel, Konservierungsmittel, Kunststoffe, Waschmittel usw.) und wie wichtig es ist, auf die Bestellung eines Konservierungsmittels nicht etwa ein Betäubungsmittel geliefert zu bekommen, um die Berechtigung dieser Behauptung zu erkennen. Und wer glaubt, das Wort international garantierte politische Schwierigkeiten oder ewige Streitereien – hier sieht er sich eines Besseren belehrt. Art und Umfang der Aufgabe, die sich die Union gestellt hat, sorgen dafür, daß die fachlichen Qualitäten ihrer (stets ehrenamtlich arbeitenden) Mitglieder alle anderen Gesichtspunkte in den Hintergrund treten lassen. Aus welchem Land ein Chemiker kommt, fällt allenfalls insofern ins Gewicht, als er die englische Sprache mit einem mehr oder weniger starken Akzent spricht – eine Modell, das man gern den Politikern ans Herz legen würde. G D Ch

### Reinigung von Abwässern

Eines der großen Umweltprobleme in dichtbesiedelten und hochindustrialisierten Gebieten ist die Verschmutzung von Flüssen und Seen. Der Schmutz kommt nicht nur aus Industriebetrieben, sondern in ebenso starkem Maße aus normalen Haushaltsabwässern. Um ihn zu entfernen, sammelt man das verunreinigte Wasser gewöhnlich zunächst in großen Bassins, in denen sich die festen Stoffe absetzen können, und schließt dann eine biologische Reinigung an, d. h. eine Prozedur, bei der Bakterien die im Abwasser gelösten Stoffe abbauen und zu unschädlichen Produkten zersetzen. Wie alle Verfahren, die mit Lebewesen arbeiten, hat auch dieses den Nachteil, gegen Gifte verschiedener Art anfällig zu sein, indem seine Leistungsfähigkeit abnimmt oder gar für kürzere oder längere Zeit gänzlich zum Erliegen kommt. Beim Kongreß der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie in Hamburg hat der amerikanische Professor W. J. Weber eine neue Kombination von Verfahren zur Reinigung von Abwässern vorgeschlagen, bei der ausschließlich chemische Prozesse verwendet werden.

In der ersten Stufe werden die im Schmutzwasser enthaltenen Schwebstoffe (und einige gelöste Verunreinigungen)

ausgeflockt, indem man Kalkwasser zumischt. Den sich bildenden Schlamm läßt man absitzen (er kann in Brennöfen zur Rückgewinnung des eingesetzten Kalks aufgearbeitet werden) und leitet das auf diese Weise vorgeklärte Wasser zur Entfernung gelöster Verunreinigungen durch ein Filter mit feinkörniger Kohle, die durch eine spezielle Vorbehandlung in die Lage versetzt worden ist, dem Wasser den restlichen Schmutz zu entziehen. Natürlich ist die Aufnahmefähigkeit eines solchen Kohlefilters nach einiger Zeit erschöpft, aber auch hier kann man durch Erhitzen in Gegenwart von Wasserdampf eine Regeneration bewirken.

Die Reinigung von 1 m<sup>3</sup> Abwasser nach diesem Verfahren kostet etwa 20 Rappen, so daß man es hier mit einer nicht nur leistungsfähigeren und weniger störungsanfälligen, sondern auch wirtschaftlichen Alternative zu den gegenwärtigen Kläranlagen zu tun hat. G D Ch

### Probleme in der Verwertung des Abwasserklärslammes

Gemeinschaftsanlagen für häusliche und industrielle Abwässer erweisen sich immer mehr als Fehlplanung.

Der Bau von Kläranlagen schützt zwar unsere Gewässer vor biogener Verunreinigung, d. h. die häuslichen Abwässer sollen in gereinigtem Zustand in unsere Flüsse und Seen gelangen. Die Reinigung hinterläßt aber einen Rückstand: den Klärschlamm. Seit Jahren beschäftigen sich die Fachleute mit der Frage, was mit dem Klärschlamm zu geschehen habe, denn bei der Planung des Kläranlagenprogramms dachte man wohl an das Herausnehmen der belastenden Stoffe aus dem Abwasser, kaum aber an den Verbleib der Stoffe selbst.

Neben diese generelle Fragestellung und die naheliegende Antwort der landwirtschaftlichen Verwertung tritt nun neuerdings das Problem der im Klärschlamm enthaltenen unerwünschten oder sogar giftigen Stoffe. Weil beim Bau von Kläranlagen die Klärschlammverwertung völlig im Hintergrund stand, baute man Gemeinschaftsanlagen für häusliche und industrielle Abwässer. Dieses Zusammengehen erweist sich immer mehr als Fehlplanung.

Über diese Problematik wurde kürzlich an der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG) in Dübendorf ein von Prof. Dr. R. Braun geleitetes Seminar abgehalten.

In der Begrüßung wies der Direktor der EAWAG, Prof. Dr. Werner Stumm, darauf hin, daß die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung die Schließung eines natürlichen Kreislaufs bedeutet. Er sieht aber eine Gefahr im Verdünnungseffekt unerwünschter Stoffe, die damit in die Nahrungskette gelangen können.

Dr. A. Hasler von der Eidgenössischen Forschungsanstalt für Agrikulturchemie Liebefeld-Bern betonte in seinem Referat die Unbedenklichkeit der landwirtschaftlichen Verwertung von Klärschlamm, sofern er industriell nicht belastet ist. In den «Richtlinien für die Anwendung von Klärschlamm in der Landwirtschaft» sind die entsprechenden Normen dargelegt.

J. Schleininger, Mitarbeiter der gleichen Anstalt, wies auf die Gehaltsschwankungen im Klärschlamm hin, und E. Bergmann von der Eidgenössischen Forschungsanstalt Tänikon erläuterte die Ausbringungstechnologie.

In der Diskussion kam zum Ausdruck, daß überall dort, wo der Klärschlamm durch industrielle Abläufe für die Landwirtschaft unbrauchbar gemacht wurde, die belastenden Stoffe (vor allem Schwermetallsalze) an der Quelle zurückzuhalten sind. Andere Verwendungsmöglichkeiten für den belasteten Klärschlamm zu finden oder gar zu versuchen, den Klärschlamm von Giftstoffen wieder freizumachen, wären aufwendig, zeitraubend und nicht sehr er-

folgversprechend. Dagegen sind alle Anstrengungen zur Wiederverwendung industrieller Abfallstoffe in der Industrie selbst, bevor sie öffentlichen Einrichtungen übergeben werden, zweckmäßig und mit allen Mitteln zu fördern.

Zum Schluß wies Professor R. Braun darauf hin, daß die Schließung von natürlichen und industriellen Rohstoffkreisläufen in Zukunft zur Überlebensstrategie der Menschheit gehören werden.

Eine demnächst stattfindende ähnliche Tagung soll die hygienischen Belange des landwirtschaftlich verwerteten Klärschlammes beleuchten. dst

### Von der Deponie zum Recycling

1980 werden in der Bundesrepublik 365 Kilogramm Müll pro Einwohner «produziert». 1968 waren es 300 Kilogramm. Die in den Jahren von 1970 bis 1980 anfallende Menge an bundesdeutschen Abfall würde – so der kürzlich verstorbene Hydrobiologe Professor Hans Liebmann (München) – zusammengeschüttet Höhe und Größe des Matterhorns erreichen, wenn nichts dagegen getan würde. – Was geschieht gegenwärtig mit dem wachsenden Müllberg?

Die Hälfte des Mülls in der Bundesrepublik wird augenblicklich legal in der Landschaft auf zwar sanktionierte, aber unzureichende (umweltgefährdende) Müllkippen geleert. Ein Viertel der Abfälle wird in Wald und Flur, an Stadt- und Dorfrändern, in Bächen und Flüssen – völlig ungesetzlich – «wild deponiert». Und nur ein Viertel schließlich wird mehr oder minder sachgemäß nach folgenden vier «Rezepten» beseitigt: auf «geordneten Deponien», durch Verbrennung, durch Kompostierung und durch weitere neue entwickelte Recycling-Verfahren.

Die rasch wachsende Müll-Lawine bringt bedrohliche, ja tödliche Gefahren: für die Gesundheit der Menschen, für das ohnedies immer knapper werdende Grundwasser und die Landschaft. Es bedarf keiner «Umwelthysterie», um die dringende Notwendigkeit von Gegenmaßnahmen zu begründen. Das hat der Gesetzgeber erkannt: Das Abfallbeseitigungsgesetz gibt der unzureichenden und «wildem» Müllbeseitigung keine Zukunftschance mehr. In den Bundesländern hat der Kampf gegen die unverantwortliche und umweltgefährdende Müllablagerung begonnen.

Die Industrie hat in den letzten Jahren neue Verfahren und Technologien entwickelt, um den Müll umweltschonend zu sammeln, zu deponieren, zu verbrennen, zu kompostieren oder auf andere Weise nutzbringend weiterzuverwerten. Doch auch diese gesetzlich anerkannten Beseitigungs- und Weiterverarbeitungsverfahren sind noch nicht problemfrei. An ihrer Weiterentwicklung und Verbesserung sowie an völlig neuen Verfahren der mikrobiellen Müllbeseitigung arbeitet die Industrie intensiv und erfolgversprechend. Die vier gängigen Verfahren, mit denen heute 25 % des Mülls be- und verarbeitet werden, lassen sich in absehbarer Zukunft – trotz mancher derzeitiger Mängel – nicht ersetzen. Sie können bestenfalls verbessert und ergänzt werden.

Deshalb wird der

#### Ausbau «geordneter» Deponien

forciert – trotz der Unlust von Gemeinden, die die notwendigen Gelände zur Verfügung stellen müssen, trotz der noch nicht überall beseitigten Gefahr der Grundwasserverseuchung durch absickernde Salze, Chemikalien und Gifte, wo keine entsprechende Bodenabdichtung erfolgt. Der Platzmangel für Deponien wird durch Verdichtungsverfahren erträglicher gemacht. Gerade im Verdichtungsbereich hat sich das Marktangebot in den letzten Jahren sprunghaft erhöht.

Bei der

### Verbrennung

wird an Möglichkeiten zur Reduzierung der lästigen und mit steigender Verbrennungskapazität nicht ungefährlichen Emissionen (z. B. Kohlendioxid, Schwefeldioxid, Chlorwasserstoff) gearbeitet. Die Verbrennungssasche wird schon heute vereinzelt mit Staub und Schlamm gebunden. Die dadurch gewonnene Schlacke eignet sich für die Verwendung im Straßenbau. Auch die Weiterverwendung der bei der Verbrennung erzeugten Wärme wird bereits praktiziert. Der derzeitige Heizwert des Bundes-Mülls liegt bei 1800 Kilokalorien. Das entspricht etwa dem Heizwert rheinischer Braunkohle. Mit steigendem Anteil an Plastik im Abfall wird der Heizwert auch in der Bundesrepublik in den nächsten Jahren weiter zunehmen und sich mehr und mehr den Werten in den USA oder in Schweden annähern, die gegenwärtig bei etwa 2800 Kilokalorien liegen. – Müllverbrennung ist vor allem in dicht besiedelten Industriegebieten, in Wohn- und Ballungszentren und auch für bestimmte Müllarten (z. B. für Krankenhausabfälle) eine geeignete und oft notwendige Lösung. Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit ist dieses Verfahren allerdings am besten in Großanlagen geeignet, zumal die Luftreinhaltung sehr kostspielig ist.

Als interessantes Müllbeseitigungsverfahren erweist sich die

### Kompostierung,

für die verschiedene Methoden entwickelt wurden und praktiziert werden. Ungünstig wirkt sich dabei allerdings die Tatsache aus, daß für die Kompostierung bislang noch unterschiedliche Qualitätskriterien bestehen. Müllkompost ist absetzbar – sogar mit Gewinn, wie sich schon heute zeigt. Für 80 % des Mülls ist die Kompostierung die ökologischste Methode. Das im Ausland bereits angewandte Verfahren der mikrobiellen Schnellkompostierung könnte auch in der Bundesrepublik mehr und mehr an Bedeutung gewinnen.

Die Kompostierung ist eine natürliche Form des

### Recycling,

für das sich im Abfallbereich noch eine Reihe von Ansätzen bietet: Müllverwertung für den Straßenbau (Autoreifen, Glasphalt), für die Faserplatten-Produktion (Bauplatten, Schalldämmung), für die Produktion von Bausteinen aus Müll u. ä.

Bei allen beschriebenen Verfahren ist das Sammeln und der Transport zu den Anlagen ein wesentlicher Wirtschaftsfaktor. Regionale und überregionale Zusammenschlüsse von Industrie und Kommunen, aber auch von Landkreisen und Bezirken machen die Entwicklung geeigneter Systeme attraktiv und lohnend.

Beim derzeitigen Stand der Abfalltechnik bieten sich also die geordnete Deponierung mit hohem Verdichtungsgrad, die Verbrennung und die Kompostierung (Recycling) als durchaus brauchbare Verfahren an, besonders wenn es gelingt, die jetzt noch auftretenden Belastungen der Umwelt entsprechend zu reduzieren. Welches Verfahren im einzelnen eingesetzt wird, hängt in erster Linie von den wirtschaftlichen und den regionalen Gegebenheiten und vom möglichen finanziellen Aufwand ab: Kompostierung ist abzüglich sämtlicher Erlöse dreimal so teuer wie Deponieren. Die Verbrennung ist siebenmal so teuer wie die Deponie. Rechnet man bei allen Verfahren eventuell notwendige Vorbeugungs- und Schutzmaßnahmen sowie Beseitigungskosten ein, dann verwischt sich dieser auf den ersten Blick erhebliche Kostenunterschied.

### 3. Internationale Molekularsiebkonferenz an der ETH Zürich

Über 300 Fachleute aus 29 Ländern vereinigte die 3. Internationale Molekularsiebkonferenz, die am 3. September von Professor *Walter M. Meier* in der ETH Zürich eröffnet wurde und fünf Tage dauerte. Den Willkommensgruß entbot ETH-Präsident Professor *Hans H. Hauri*. Die Teilnehmer der Veranstaltung, die unter dem Patronat der ETH und der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft steht, stammen aus Hochschulinstituten und der industriellen Forschung.

Siebe dienen zur Trennung körniger Stoffe nach Korngröße. Eine ganz ähnliche Funktion erfüllen bestimmte in der Natur vorkommende, wasserhaltige Mineralien, die sogenannten «Zeolithe», die im Hinblick auf zahlreiche interessante Anwendungen heute auch in großem Maßstab künstlich hergestellt werden. Im entwässerten Zustand können diese Zeolithe größere Mengen an flüchtigen Substanzen (z. B. Kohlenwasserstoffe) absorbieren, wobei eine Siebwirkung zu beobachten ist: nur Moleküle bis zu einer bestimmten Größe können durch die äußerst feinen Poren der Kristallstruktur der Zeolithe dringen, was heißt, daß verschieden große Moleküle voneinander getrennt werden. Diesem Umstand verdanken die Zeolithe die Bezeichnung «Molekularsieve» (*molecular sieves*).

Das weitaus wichtigste *Anwendungsgebiet* stellt die Petrochemie dar, wo die Molekularsieve bei der Verarbeitung von Rohöl, insbesondere bei der Herstellung hochoktaniger Treibstoffe, als Katalysatoren dienen. Beim Cracken werden gegenüber sonstigen Katalysatoren bis zu

20 % höhere Ausbeuten an hochwertigen Fraktionen erzielt, wobei eine selektive Siebwirkung diesen Katalysatoreffekt wirkungsvoll ergänzt, was namentlich bei der Herstellung hochoktaniger Treibstoffe von Bedeutung ist. Es ist denkbar, daß eines Tages auch das Problem der Bleizusätze mittels Molekularsiebkatalysatoren gelöst werden kann.

Dank ihrer hochporösen Struktur übertreffen die Molekularsieve konventionelle Trocknungsmittel hinsichtlich Sorptionsvermögen um ein Vielfaches. Molekularsieve werden denn auch in großem Maßstab in industriellen Trocknungsanlagen für Gase und Flüssigkeit (Alkohol, Benzol usw.) verwendet.

Zur Entfernung schädlicher Verunreinigungen in der Luft (Schwefel, Quecksilber usw.) werden die Molekularsieve ebenso sehr gebraucht wie in der Höchstvakuumtechnik, wo sie das heute erreichbare Vakuum erzielen. Schließlich sind sie auch in der Biologie von Interesse, wo sie als mögliche Modellsubstanzen für poröse Membranen gesehen werden.

Seit einigen Jahren sind in allen Industrieländern Forschungsgruppen auf dem Gebiet der *Molekularsieb-Forschung* tätig. Heute sind insgesamt über siebzig natürliche und synthetische Zeolithe bekannt, wobei der Großteil der technisch verwendeten Molekularsieve künstlich hergestellt wird. Neben der Frage des Abbaus und der Verwertung natürlicher Zeolithvorkommen beschäftigt sich die Forschung dementsprechend auch mit den Problemen der Synthese, wobei man gezielt bestimmte Zeolithstrukturen realisieren möchte.

PLK

## Veranstaltungen

### Inland

*Basler Chemische Gesellschaft*. 1. November: Prof. Dr. G. Ourisson (Universität Louis Pasteur, Strasbourg). Die Organische Chemie der Sedimente. – 15. November: Prof. Dr. W. Klötzer (Universität Innsbruck), Reaktionen und Synthesen in der Reihe der Benzazepin- und Phthalidisochinolin-alkaloide (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität).

*Berner Chemische Gesellschaft*. 9. November: Prof. Dr. H. H. Inhoffen (Institut für organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig), Synthesen von Verbindungen der Corrin-Reihe (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität).

*Chemische Gesellschaft Freiburg*. 30. Oktober: Prof. Dr. H. Schäfer (Anorganisch-Chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität, Münster), Die Gasphase als Reaktionspartner in der präparativen Festkörperchemie. – 13. November: Prof. Dr. C. W. Jefford (Département de chimie organique, Université de Genève), The opening and closing of small rings. Stereochemical and mechanistic aspects (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal der Chemieinstitute der Universität).

*Chemische Gesellschaft Zürich*. 31. Oktober: Prof. Dr. H. Schäfer (Westfälische Wilhelms-Universität, Münster), Die Gasphase als Reaktionspartner in der präparativen Festkörperchemie. – 7. November: Prof. Dr. H. Bock (Chemische Institute der Universität Frankfurt am Main), Photoelektronenspektren organischer Nichtmetallverbindungen. – 14. November: Prof. Dr. H. H. Brintzinger (Universität Konstanz), Sandwich-Verbindungen mit carbenartiger Reaktivität (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal D 2 des Chemiegebäudes der ETH).

*Photographisches Kolloquium der ETH Zürich*. 1. November: Prof. Dr. M. Matsuo (Kyoto Technical University), Microwave (Acoustic) Holography—Applications to Radar and Sonar. – 15. November: Referent und Thema noch nicht bekannt (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal 22 f, Clausiusstraße 25).

### ETH-Symposium 1973: Mensch, Technik, Umwelt

Zum drittenmal wird die ETH Zürich ihre Stiftungsfeier mit einem Symposium verbinden, in welchem Hochschule und Öffentlichkeit wichtige Gegenwartsprobleme aufwerfen. Vom 12. bis 16. November 1973 werden jeweils von 16.00 bis 22.00 Uhr Fachleute des In- und Auslandes über die Probleme in den Beziehungen zwischen Mensch, Technik und Umwelt sprechen. In Gruppengesprächen sollen danach diese Darlegungen vertieft und erste Ideen für wichtige neue Aufgaben der Hochschule gewonnen werden. Der Festvortrag zum diesjährigen ETH-Tag wird ebenfalls diesem Thema gewidmet sein. Damit die Vortrags- und Diskussionsergebnisse einer breiteren Öffentlichkeit zugänglich werden, ist, wie bei den vorangegangenen Symposien, eine Publikation in Buchform geplant.

### Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

153. Jahresversammlung in Lugano  
19. bis 21. Oktober 1973

Im Rahmen dieser Veranstaltung hält die Schweizerische Chemische Gesellschaft

ihre Herbstversammlung ab. In der Scuola tecnica superiore di Lugano-Trevano wickelt sich das nachfolgende wissenschaftliche Programm ab. Die Vortragsleitung wird den Zeitplan strikte einhalten, so daß sich der Interessent für ein bestimmtes Referat auf die betreffende Zeitangabe verlassen kann. Der Zutritt zu den Vorträgen ist kostenlos.

Freitag, den 19. Oktober

## Gruppe A

**14.00, A 1, H. Büchler\*** und **R. E. Bühler** (ETH Zürich), Transiente Ionenpaare, gebildet aus OH-Radikalreaktionen: Pulsradiolyse wässriger Lösungen von Alkyljodiden

**14.20, A 2, E. A. C. Lucken** et **B. Poncioni\*** (Université de Genève), Les spectres r-p-e et les structures de radicaux libres XYCH, portant deux substituants hétéroatomiques

**14.40, A 3, M. Geoffroy\*** et **L. Ginet** (Université de Genève), La formation éventuelle de radicaux R<sub>2</sub>P lors de l'irradiation de composés pentavalents de phosphore

**15.00, A 4, R. Dallenbach\*** et **P. Tissot** (Université de Genève), Etude par thermogravimétrie de la décomposition thermique de trifluoroacétates alcalins

**15.20, A 5, N. Baumann\*** (Ciba-Geigy Photochemie AG, Fribourg), Mechanismus der Photoreduktion von Chinoxalinen

**15.40, A 6, B. Blank\*** und **H. Fischer** (Universität Zürich), Photochemie von Aldehyden in Lösung, untersucht durch chemisch induzierte Kernpolarisation

**16.00, A 7, S. H. Luu\*** et **J. Troe** (EPF Lausanne), Transfert d'énergie intermoléculaire lors de la photoisomérisation du cycloheptatriène

16.20 Pause

**16.40, A 8, Tuan Vo Dinh\*** und **U. P. Wild** (ETH Zürich), Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren in Shpolskii-Matrizen

**17.00, A 9, A. Bauder\*** und **Ch. Kaluza** (ETH Zürich), Mikrowellenspektrum von Brenztraubensäure

**17.20, A 10, R. Meyer\*** (ETH Zürich), Infrarotspektren und Konformationsproblem von Methanol

**17.40, A 11, F. Graf\*** (ETH Zürich), Anisotropes ESR-Spektrum des C<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Radikals

**18.00, A 12, T. Ha\*** (ETH Zürich), Ab-initio-SCF- und CI-Berechnung der UV-Spektren von Nitroäthylen

**18.20, A 13, H. Frei\*** (ETH Zürich), Ab-initio-Studie und Infrarotspektren von Glycol

**18.40, A 14, E. Haselbach\***, **Z. Lanyiova**, **M. Rossi** und **A. Schmelzer** (Universität Basel), Korrelation von Ionisationspotentialen mit Anregungsenergien: Einsicht in die Form von Molekülorbitalen

## Gruppe B

**14.00, B 1, A. Dell'Anna\*** und **F. P. Emmenegger** (Université de Fribourg), Gasförmige Komplexe zwischen Kobaltchlorid und Aluminiumchlorid

**14.20, B 2, G. Geier\*** und **I. Erni** (ETH Zürich), Kinetik und Mechanismus von Methylquecksilber-Komplexbildungen

**14.40, B 3, L. Maier\*** (Monsanto Research S. A., Zürich), Die direkte Synthese von tertiären Phosphinoxiden, Phosphon- und Phosphinsäuren

**15.00, B 4, G. Rainoni\*** und **A. Zuberbühler** (Universität Basel), Autoxidation von Cu<sup>+</sup> in Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Dimethylacetamid

**15.20, B 5, A. Zuberbühler\*** und **Th. Kaden** (Universität Basel), Sterische Effekte bei der Komplexbildung von Cu<sup>2+</sup> und Ni<sup>2+</sup> mit Amidien der Trimethylendiamin-*N,N'*-diessigsäure

**15.40, B 6, B 7, A. Merbach\*** (Träger des Werner-Preises 1973, Université de Lausanne), Adduits d'halogénures de niobium(V) et de titane(IV)

16.20 Pause

**16.40, B 8, M. Marcantonatos\***, **C. Menzinger** et **D. Monnier** (Université de Genève), Cinétique et mécanisme de formation des complexes de l'acide borique avec l'HMCB dans l'acide sulfurique concentré

**17.00, B 9, C. W. Schläpfer\*** und **R. Reichert** (Université de Fribourg), Metallaustausch in trinuklearen Ni- und Pd-Cysteaminkomplexen

Die Vortragenden sind mit \* bezeichnet

**17.20, B 10, S. Richter\***, **P. Clobath**, **C. Daul** und **A. v. Zewlowsky** (Université de Fribourg), Metallkomplexe mit Radikalliganden

**17.40, B 11, A. Salzer\*** und **H. Werner** (Universität Zürich), Neues aus der Chemie der Tripeldecker-Sandwich-Komplexe

**18.00, B 12, J. Hartmann\*** (Université de Lausanne), Zusammenhänge zwischen Assoziationsstendenz und Reaktivität organometallischer Reagenzien

**18.20, B 13, J. Lenoir\*** (Ciba-Geigy Photochemie AG, Fribourg), Sulfonation catalytique dans la série aromatique, au moyen de l'acide sulfamique

**18.40, B 14, P. Müller\*** und **B. Siegfried** (Université de Genève), Esterhalolyse in Hexamethylphosphortriamid

## Gruppe C

**14.00, C 1, W. Eberbach\*** und **H. E. Zimmermann** (Universität Freiburg im Breisgau), Die Photoisomerisierung eines Dizanorcaradiens: ein «walk»-Prozeß

**14.20, C 2, J. Gloor\***, **F. Nobs** und **K. Schaffner** (Université de Genève), Spezifisch  $\pi \rightarrow \pi^*$ -induzierte Reaktionen von  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketonen

**14.40, C 3, M. Märky\*** und **W. Heinzelmann** (Universität Zürich), Neue Photoreaktionen von 3-Alkyl-benzisoxazolen

**15.00, C 4, M. P. Zink\*** und **H. R. Wolf** (ETH Zürich), Lichtinduzierte Isomerisierungen der Dihydrojonone

**15.20, C 5, J. Ehrentreund\*** und **H. R. Wolf** (ETH Zürich), Oxydation ausgewählter Allylalkohole mit Blei(IV)-acetat

**15.40, C 6, F. Troxler\*** (Sandoz AG, Basel), Addition von Acetylendicarbonsäuredimethylester an Imidazole; Aminierung der Addukte unter Umlagerung

**16.00, C 7, J. P. Mafrand**, **G. Ferrand** et **F. Eloy\*** (Centre d'Etudes pour l'Industrie Pharmaceutique, Toulouse), Synthèses d'imidazobenzodiazépines

16.20 Pause

**16.40, C 8, U. Suter\*** und **P. Pino** (ETH Zürich), Epimerisierung der 2 Diastereomeren von 2, 4, 6, 8-Tetramethylnonan und der 3 Diastereomeren von 2, 4, 6, 8, 10-Pentamethylundekan, Modellverbindungen von Polypropylen

**17.00, C 9, P. Neuenschwander\***, **P. L. Luisi** und **P. Pino** (ETH Zürich), Bestimmungen des Fadenendenabstands von isotaktischen Poly- $\alpha$ -olefinen

**17.20, C 10, E. Lier\*** (Sandoz AG, Basel), Stereospezifische Synthesen der 2-Amino-6-phenoxy-1-cyclohexanole; Umlagerungen unter Nachbargruppenbeteiligung

**17.40, C 11, H. Wetter\*** und **H. Gerlach** (ETH Zürich), Synthese der Nonactinsäure

**18.00, C 12, O. Keller\*** und **J. Rudinger** (ETH Zürich), Herstellung und Eigenschaften von Maleimido-carbonsäuren (Maleoyl-aminosäuren)

**18.20, C 13, U. Müller\*** und **R. Scheffold** (Universität Bern), Synthese von Butenoliden

**18.40, C 14, U. Vogel\*** und **R. Scheffold** (Universität Bern), Synthese und Eigenschaften optisch aktiver Nickelkomplexe mit porphinoidelem Ligandensystem

Etwa 19.00 Uhr Schluß der Sitzung

Samstag, den 20. Oktober

## Gruppe A

**8.40, A 15, A. Buchs**, **A. Glangetas\*** et **J. M. J. Tronchet** (Université de Genève), Mécanismes de dégradation par spectrométrie de masse de O-isopropylidène-1, 2-érythro- et thréofuranoses et de certains de leurs dérivés

**9.00, A 16, A. B. Delfino\*** und **A. Buchs** (Université de Genève), Heuristic Programming as an Ion Generator in Mass Spectrometry

**9.20, A 17, G. Singy\*** et **A. Buchs** (Université de Genève), Etude par spectrométrie de masse des cyclopentenols et de certains cyclopentenepolyols

**9.40, A 18, R. Robbiani** (ETH Zürich), Mechanistische Untersuchung von Eliminationsreaktionen an Kationen in Gasphase

**10.00, A 19, R. Wild** und **M. Hesse** \* (Universität Zürich), Wechselwirkungsreaktionen zwischen funktionellen Gruppen bei massenspektrometrischen Fragmentierungen

**10.20, A 20, R. Houriet** \* et **T. Gäumann** (EPF Lausanne), Formation et décomposition d'ions alkyles en spectrométrie de masse à ionisation chimique

**10.40** Pause

**11.00, A 21, H. Milon** \* et **T. Gäumann** (EPF Lausanne), Effet du champ électrique sur la radiolyse  $\gamma$  du cyclohexane en phase vapeur

**11.20, A 22, W. Heinzelmann** \* und **M. Märky** (Universität Zürich), Zum Mechanismus der Photochemie von Benzisoxazolen

**11.40, A 23, J. Fischer** \* und **H. Labhart** (Universität Zürich), Abhängigkeit der Quantenausbeute einer Photoreaktion vom vibratorischen Anregungszustand

**12.00, A 24, A. Kriebel** \* und **H. Labhart** (Universität Zürich), Zur Frage des «Inneren Feldes» in Lösungen

**12.20, A 25, E. Pantke** \* und **H. Labhart** (Universität Zürich), Anisotropie der Rotationsrelaxation einiger aromatischer Moleküle in Lösung

**12.40, A 26, J. Spichtig** \*, **P. Gerber** und **H. Labhart** (Universität Zürich), Zum Mechanismus der T-T-Annihilation in Lösung

Gruppe B

**8.40, B 15, R. Tabacchi** \* (Université de Neuchâtel), Fragmentation des alkyl-thiazols sous l'impact électronique

**9.00, B 16, M. A. Ribi** \* (Ciba-Geigy AG, Basel), Über die Reaktion von dimeren C-Nitrosoverbindungen mit Säurechloriden

**9.20, B 17, U. Koch-Pomeranz** \* (Universität Zürich), Silberionen – promovierte Umlagerung von Propargyl-aryläthern

**9.40, B 18, Y. Nakamura, W. E. Oberhänsli** und **J. Zsindely** \* (Universität Zürich), Intramolekulare Cycloadditionen in der Reihe der Binaphthyle

**10.00, B 19, B 20, R. Gleiter** \* (Preisträger der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft 1973, TH Darmstadt), Zur Wechselwirkung einsamer Elektronenpaare bei Dithiocarbonylverbindungen

**10.40** Pause

**11.00, B 21, C. W. Jefford, U. Burger** et **T. Kabengele** \* (Université de Genève), Possibilité des additions cycliques 1,4-homoconjuguées des carbènes au norbornadiène

**11.20, B 22, C. W. Jefford, M. H. Laffer** et **C. Rimbault** \* (Université de Genève), Analyse modale des réactions de l'oxygène singulet aux mono-oléfines

**11.40, B 23, H.-D. Martin** \* und **M. Hekman** (Universität Freiburg im Breisgau), Tetracyclo[4.4.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>7,10</sup>]deca-3,8-diene. Ein neuartiges (CH)<sub>10</sub>-System

**12.00, B 24, D. Belluš, K. von Bredow, H. Sauter** und **C. D. Weis** (Ciba-Geigy AG, Basel), Reaktionen elektrophiler Cyclobutene

**12.20, B 25, C. Mayor** \* et **C. Wentrup** (Université de Lausanne), Régiosélectivité dans les réarrangements carbène-carbène aromatiques

**12.40, B 26, C. Wentrup** \* (Université de Lausanne), Chemical Activation: a Decisive Factor in Aromatic Carbene and Nitrene Rearrangements

Gruppe C

**8.40, C 15, B. Riniker** \*, **B. Kamber** und **P. Sieber** (Ciba-Geigy AG, Basel), Eine neue, selektive acidolytische Spaltung verschiedener N-Schutzgruppen in Polypeptiden

**9.00, C 16, V. Bonetti** \*, **M. Momtschev, J. Rétey, B. Zagalak** et **D. Arigoni** (ETH Zürich, Universität Karlsruhe und Universität Zürich), Transpositions enzymatiques catalysées par le coenzyme B<sub>12</sub>: réaction de la glycérine et de l'éthylène-glycol

**9.20, C 17, F. Müller** (Agricultural University, Wageningen), Über die Struktur der Flavin-Sauerstoff-Addukte

**9.40, C 18, B. Martinoni** \* und **D. Arigoni** (ETH Zürich), Stereochemischer Verlauf der cis-Aconitat-Decarboxylase-Reaktion

**10.00, C 19, M. Rohr** \*, **A. Hagenbach, Q. Branca** und **D. Arigoni** (ETH Zürich), Zur Biosynthese von Avocettin, einem Sesquiterpen der Cadalan-Reihe

**10.20, C 20, E. Hochuli** \* und **H. Dutler** (ETH Zürich), Enzymatische Reduktionen von alicyclischen und aliphatischen Ketonen zu optisch reinen Alkoholen

**10.40** Pause

**11.00, C 21, E. Grell** \*, **B. S. Prabhananda, H.-H. Grünhagen** und **R. C. Bray** (Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, Göttingen), Protonenübertragung und Konformationsänderungen im aktiven Zentrum von Metalloenzymen

**11.20, C 22, E. Grell** \*, **B. S. Prabhananda** und **P. W. Taylor** (Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, Göttingen), Kinetik und Mechanismus der Bindung von Inhibitoren an Carboanhydrase

**11.40, C 23, F. Schneider** \* und **K. Bernauer** (F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel), Synthese des Oncinotins

**12.00, C 24, G. Bozzato** \* und **M. Pesaro** (Givaudan-Esrolko AG, Dübendorf), Synthese von Sesquiterpenen mit Spirovivangerüst

**12.20, C 25, P. Dubs** \* (Givaudan-Esrolko AG, Dübendorf), Synthese von Jasmin-Inhaltstoffen

**12.40, C 26, H. Mayer** \*, **A. Fischli, M. Klaus** und **A. Wick** (F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel), Synthese von Prostaglandinen über bicyclische Zwischenprodukte

**H. Mayer** \*, **P. Rosen, G. Holland, J. L. Jernow, F. Kienzle, M. R. Uskoković** und **J. J. Partridge** (Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, N. J., USA, und Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel), Verwendung einer Carboxy-Inversionsreaktion zur Synthese von Prostaglandinen. Asymmetrische Synthese von Prostaglandin-Zwischenprodukten

Etwa 13.00 Schluß der Sitzung

**Ausland**

*Zinn in der Chemie – Organo- und anorganische Zinnverbindungen*

ist das Thema des 18. Deutschen Zinntages

15. November 1973 ab 9.00 bis etwa 17.00 Uhr

im VDI-Haus, D-4 Düsseldorf, Graf-Recke-Straße 84

## Bücher

**Cinétique hétérogène.** Par **P. Barret**. XX + 574 pages. Gauthier-Villars, Paris 1973. Relié, typo-offset.

Professeur à la Faculté des sciences de Dijon (France), directeur de recherches dans le domaine de la cinétique hétérogène, l'auteur indique dès le début que son ouvrage n'est pas destiné à une étude exhaustive du sujet, par trop vaste et complexe. Son objet est de décrire, analyser et interpréter théoriquement de nombreuses réactions entre solides et gaz: hydrogénations, oxydations, sulfurations, ré-

ductions, décompositions d'hydrates, etc. «La vitesse d'une réaction isolée étant le produit de sa vitesse spécifique effective par l'étendue de son domaine réactionnel», on mettra en jeu progressivement nature des interfaces, gradients de concentrations, diffusion, défauts de réseaux, germination, géométrie des phases solides, aires ou volumes réels des transformations. Le coefficient d'avancement de DeDonder,  $\xi$ , le taux de conversion  $\xi/\xi_{\max}$  ou leurs dérivées sont les variables temporelles généralement utilisées. –

Appuyés d'environ 400 renvois bibliographiques, d'une centaine de figures, de plus de 600 équations numérotées et de nombreux tableaux (assez touffus, d'ailleurs), les huit chapitres forment un traité montrant comment ce genre de problèmes peut être abordé et analysé. Les trois premiers de ces chapitres fournissent les outils de base: principes généraux, appareillage, données expérimentales sur l'allure des réactions – sigmoïde, parabolique, composée – et sur l'effet des traitements préalables du matériel. Au chapitre IV débute l'exploitation raisonnée, avec critères de cette étude. – La seconde partie de l'ouvrage, «les bases de l'interprétation», commence (ch. V) par l'étude critique de modèles de germination et de croissance des germes, utilisant diverses énergies libres d'activation, exposant aussi des idées dues à Mampel et à Wagner. Le chapitre suivant introduit des modèles moléculaires, l'emploi de la théorie de la vitesse absolue de réaction et développe l'analyse des effets des défauts de réseaux (notation de Besson). Les deux derniers chapitres combinent les étapes individuelles de réaction. Les équations différentielles des vitesses globales se montrant souvent inexploitable, un début de simplification est introduit, comme usuel, par l'hypothèse d'états quasi-stationnaires. Les «lenteurs» des réactions peuvent parfois donner des lois additives permettant de dégager les étapes déterminantes des vitesses observées. – Par le nombre des cas réels traités, ce très intéressant volume permet sans doute d'extrapoler pour des cinétiques plus complexes encore. Sa lecture attentive doit intéresser non seulement les utilisateurs de solides susceptibles de réactions en surface et en profondeur, mais également les enseignants de chimie physique ou industrielle. B. Susz

**Progress in Inorganic Chemistry**, Vol. 16. Herausgegeben von S. J. Lippard. 630 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972.

Der vorliegende Band enthält drei Beiträge, die wiederum eine ausgezeichnete Übersicht über Entwicklungen von Teilgebieten der anorganischen Chemie der letzten Jahre vermitteln. Leider handelt es sich aber wieder um Übersichtsartikel, die völlig verschiedene Bereiche betreffen. Es wäre für eine Systematisierung des Wissens zweifellos vorteilhafter, wenn die einzelnen Kapitel eines Bandes nach Sachgebieten ausgewählt würden, so wie das bei den Bänden 13 und 17 (Inorganic Reaction Mechanisms) der Fall war. – R. A. Walton gibt eine Übersicht über chemische Reaktionen der Halogenide und Oxyhalogenide von Übergangsmetallen (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W und Re) in nichtwässrigen Medien. J. S. Wood diskutiert die Literatur über stereochemische und elektronische Eigenschaften von Komplexen mit der Koordinationszahl 5. F. A. Cotton und C. M. Lukehart geben eine Übersicht über Synthese, Struktur und Reaktivität von Carbenoidkomplexen der Übergangsmetalle. G. Geier

**Glas in der Chemie**. Von K. H. Liedel. 341 Seiten. Verlag Krausskopf, Mainz 1973. Gebunden DM 94,-.

Nach einer kurzen Einleitung werden die wichtigsten Eigenschaften des Glases in chemischer und physikalischer Hinsicht besprochen. Es folgt dann eine ausführliche Beschreibung fast aller erhältlichen Laborapparaturen und ihrer Bauelemente. Dank den vielen Zeichnungen, die die verschiedenen Geräte darstellen, ist es möglich, mehrere Modelle rasch zu vergleichen, ohne Firmenprospekte mühsam durchblättern zu müssen. Auch die Dimensionierung eines Kondensators oder einer Kolonne wird durch die angegebenen Tabellen und Formeln wesentlich erleichtert. Im letzten Drittel des Buches werden die Großapparaturen für industrielle Anwendung beschrieben. Nach einer Übersicht über die existierenden Verbindungssysteme werden die Befestigungen und die Bauteile sowie Wärmeaustauscher,

Pumpen, Rohrleitungen usw. ausführlich dargestellt. Es ist ein Buch, das nicht nur die Studenten, die ein Praktikum absolvieren, sondern auch den Ingenieur und den Techniker im Betrieb interessieren sollte. R. Cettuzzi

**Carbene Chemistry**. Von W. Kirmse. 2. Auflage. Organic Chemistry, Vol. 1. X + 615 Seiten. Academic Press, New York/London 1971. Gebunden \$ 25.00.

Selten unterscheidet sich die zweite Auflage eines Buches von der ersten durch mehr als die Fehlerkorrektur. Die vorliegende Auflage der zuerst 1964 erschienenen Monographie hingegen wurde vollständig neu gefaßt und hat sich dadurch zu einem eigentlichen *Handbuch der Carben-Chemie* entwickelt. – Als sehr glücklich ist der Aufbau zu bezeichnen: Eingangs werden die photochemischen, thermischen und organometallischen Verfahren zum Methylentransfer ausführlich vorgestellt und hinsichtlich einer echten Carben-Reaktion mechanistisch diskutiert. Der zweite, dreimal so umfangreiche Teil erfaßt die Struktur und Reaktivität von Carbenen und Carbenoiden. Im Kapitel über theoretische Aspekte der Carben-Struktur wird deutlich, warum die Chemie der Carbene und insbesondere der Carbenoide noch weitgehend empirisch behandelt wird. Dementsprechend werden experimentelle Resultate der Reaktion u. a. mit Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen, Alkenen, Alkinen und Umlagerungen ausführlich und übersichtlich behandelt. Die Chemie der Carben-Analogen aus der vierten Hauptgruppe des Periodensystems, die im abschließenden Kapitel vorgestellt wird, ist zu wenig bearbeitet, um erkennen zu können, ob sich eine mechanistische Brücke von den Einschubreaktionen der Carbene zu denjenigen der Übergangsmetallkomplexe schlagen läßt. – «Der Kirmse» ist als Handbuch und Nachschlagewerk in der organisch-metallorganischen sowie in der physikalischen Chemie unentbehrlich und beim heutigen Dollarkurs sehr preisgünstig. R. Keese

**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.

Seit dem breit angelegten Standardwerk von Simonsen aus den fünfziger Jahren ist kein zusammenfassender Überblick über das gesamte Gebiet der isoprenoïden Verbindungen mehr erschienen. Das vorliegende Buch versucht diese Lücke zu schließen. Der Herausgeber hat eine Anzahl von Spezialisten für die Abfassung der einzelnen Kapitel gewonnen. In einer kurzen Einleitung befaßt sich J. H. Hanson mit der Nomenklatur der Terpene. Die wichtigsten Grundgerüste sind zusammengestellt. Die Monoterpene werden von D. Whittacker behandelt. Es folgt ein von J. S. Roberts verfaßtes Kapitel über Sesquiterpene. J. R. Hanson faßt anschließend die neueren Ergebnisse aus der Di- und Sesterterpenchemie zusammen. Mit den Triterpenen setzen sich J. D. Connolly und K. H. Overton auseinander. Es folgt ein Kapitel über die Carotinoide von R. Ramage. Das abschließende Kapitel mit D. V. Banthorpe und B. V. Charlwood ist der Biogenese der Terpene gewidmet. – Nicht berücksichtigt sind die Steroide, die auch zu den isoprenoïden Verbindungen gehören. Doch würde ihre Behandlung den Rahmen des Buches wesentlich erweitern. Der Titel «Terpene und Terpenoide» scheint diese Einschränkung bewußt zu beinhalten. Es ist unvermeidlich, daß ein Überblick, der sich sowohl an vorgerückte Studenten und nichtspezialisierte Forscher richtet, die sich rasch über allgemeine neuere Entwicklungen orientieren wollen, in vielen Teilen nur an der Oberfläche bleiben kann und so den mit der Materie vertrauten Leser nicht restlos befriedigt. Andererseits leistet das Autoren- und Sachregister am Schluß zum raschen Nachschlagen wertvolle Dienste. Die einzelnen Ka-

pitel sind auch mit reichlichen Angaben von Originalliteratur versehen. – Druck und Ausstattung des Bandes sind sehr gut; der Preis bewegt sich vergleichsweise in einem erträglichen Rahmen. Ch. Tamm

**Carbene, Nitrene und Dehydroaromaten.** Von T. L. Gilchrist und C. W. Rees. Uni-Taschenbücher, 8. 180 Seiten. Verlag Hüthig, Heidelberg 1972. Broschiert DM 14,80.

Das Buch bringt eine vergleichende Darstellung der Chemie der Carbene, Nitrene und Dehydroaromaten. In einem ersten, einleitenden Kapitel werden Verwandtschaften zwischen diesen drei Klassen reaktiver Zwischenprodukte aufgezeigt. Im nächsten Abschnitt (Kapitel 2 bis 4) werden die bekannten Methoden zu deren Erzeugung ausführlich diskutiert. Der dritte Abschnitt (Kapitel 5 bis 8) bringt eine Darstellung der wichtigsten Umsetzungen, bei welchen Carbene, Nitrene bzw. Dehydroaromaten als Zwischenprodukte anzusehen sind. In einem letzten Kapitel werden einige ausgewählte Anwendungsbeispiele des voranstehenden Stoffes auf das Gebiet der organischen Synthese erläutert. – Das Büchlein ist leicht lesbar geschrieben und enthält eine kritische Diskussion des präsentierten Materials. Durch zahlreiche Literaturzitate (192 Zitate aus den Jahren 1960 bis 1968) wird dem interessierten Leser der Eingang in die Originalliteratur ermöglicht. – Am Schluß jeden Kapitels findet sich eine ausgezeichnete Auswahl von zum Teil recht kniffligen Übungsbeispielen aus der Praxis. Das jeweils mitgelieferte Literaturzitat erlaubt es dem gewissenhaften Leser, das Resultat seiner Überlegungen zu überprüfen. – Kurz gesagt ein sehr gefälliges Taschenbuch zu einem bescheidenen Preis, welches fortgeschrittenen Studierenden, aber auch bereits im Beruf stehenden Chemikern, zum Studium bestens empfohlen werden kann. P. Schieß

**Chimie macromoléculaire, tome II.** Sous la direction de G. Champetier, R. Buvet, J. Néel et P. Sigwalt, avec la collaboration de 14 spécialistes. XXII + 867 pages. Edition Hermann, Paris 1973. Relié 180 F.

This second and last volume of *Chimie macromoléculaire* – the first was published in 1970 – treats in three distinct sections the main general topics of macromolecular chemistry not dealt with in the first volume. – The first section is dedicated to the properties of polymers in solution and contains chapters on the thermodynamic aspects of polymer solutions, on the solubility of polymers, on the light scattering and on the frictional properties of dissolved macromolecules. The particular properties of the solutions of polyelectrolytes are considered in a separate chapter. The second section of the volume treats the conformational properties of natural and synthetic macromolecules. The theoretical methods of conformational analysis, as applied to macromolecules, are presented and discussed here and many experimentally known regular conformations are described in detail. This section also includes a chapter on the principles and the general use of the X-ray diffraction method for the study of macromolecular structures as well as a chapter on the special applications of this method to some biological polymers. The third section of the volume is a comprehensive description of the chemical properties of polymers. – In addition to specific references to original literature and review articles located at the end of each chapter, this volume contains a useful overall author index. – As in the first volume, each topic of this second volume of *Chimie macromoléculaire* has been treated by a specialist in the field and is authoritatively written. However, the importance of some techniques for the investigation of the structure and conformation of macromolecules, such as the nuclear magnetic resonance and the circular dichroism, has not been enough emphasized.

One is also surprised not to find in this volume a discussion of a few not negligible topics of macromolecular chemistry, e.g. the melting of crystalline polymers, not considered in the first volume. Finally there are several repetitions. These and a certain illogical distribution of the material treated clearly derive from the independent contribution to this work by different authors and apparently could not be avoided despite the coordination efforts of the editors. Nevertheless, for the good standard of the individual contributions, this volume is highly recommended; as the integral part of the treatise *Chimie macromoléculaire* it is a necessary buy. G. P. Lorenzi

**Quantenbiochemie für Chemiker und Biologen.** Von J. Ladik. 252 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1972. Gebunden DM 19,80.

Großvorhaben in einem theoretischen Fach sollten einmal begründet werden über einen durchsichtigen Zusammenhang mit einer fundamentalen Theorie oder aber aus eindrucksvollen Anfangserfolgen bei der Deutung experimenteller Befunde. Von beidem kann bei der «Quantenbiochemie» nur mit sehr verhaltener Stimme die Rede sein. – Um so eindrucksvoller ist die Begeisterung, mit welcher Zeit, Arbeit und nicht wenig Geld in ein Unternehmen eingebracht werden, das wohl eher von Wagemut und Willen zum Erfolg getragen ist. – Die «Quantenbiochemie» von Ladik vermittelt eine Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Bemühungen. Das flüssig geschriebene Buch verzichtet auf jeden mathematischen Apparat. In einem einleitenden Teil werden die quantenchemischen Methoden skizziert. Gut über die Hälfte des Hauptteils gehört den Untersuchungen an DNS. Biologische Bedeutung, Elektronenstruktur, Einwirkung von Strahlen und Halbleitereigenschaften werden durchgesprochen. Der Rest des Buches behandelt Halbleitereigenschaften und Elektronenstruktur der Proteine, Probleme cancerogener Substanzen sowie die Elektronenstruktur der Porphyrine. In einem abschließenden Kapitel werden die Zukunftsperspektiven gestreift. Unter anderem werden eine Quantengenetik und eine Quantengerontologie in Aussicht gestellt. – Das Buch schließt: «Auf Grund der oben umrissenen Möglichkeiten und Überlegungen dürfte wohl kein Zweifel darüber bestehen, daß die quantenmechanische Behandlung pharmakologischer Probleme der Entwicklung der medizinischen Wissenschaft in hohem Maße förderlich sein wird.» Schön wär's. – Angesichts der Preisentwicklung für wissenschaftliche Bücher wirkt es versöhnlich, daß der Enke-Verlag, Stuttgart, die «Quantenbiochemie» für DM 19,80 anzubieten vermag. U. Müller-Herold

**Organometallic Chemistry, Vol. II, 2nd Edition, 1st Supplement 1965–1968: Compounds of Germanium, Tin and Lead.** Coedited by R. W. Weiss and M. Dub. XXV + 1116 pages. Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1973. DM 112,90.

The reviewer is taken aback—and overwhelmed—by the extraordinary growth of organometallic literature. In this 1st Supplement on the Synthesis, Physical Constants, Chemical Reactions and Addition Compounds of germanium, tin and lead, the space occupied by the four-year (1965 to 1968) coverage amounts to more than that of the original volume which it supplements. The latter was reviewed in *Chimia* 21 (1967) 481 and much of what was written then applies now. – The term 'organometallic compound' is used in the strictest sense and includes only those compounds of germanium, tin and lead with at least one carbon-metal bond. Recognizing the commercial and biological interest reflected in numerous publications, the authors have included entries on Use and Biological Properties. – The objective of this supplement is to update a comprehensive,

non-critical 'Beilstein' reference source of the organic chemistry of germanium, tin and lead. The editors deserve our appreciation for their efforts.

H. H. Zeiss

**Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie.** 4., neu bearbeitete und erweiterte Auflage. Band 2: *Verfahrenstechnik*. Herausgegeben von E. Bartholomé, E. Biekert, H. Hellmann und H. Ley. XX + 764 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1972. Gebunden.

Im zweiten Band der neuen Auflage von *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie* «Verfahrenstechnik I (Grundoperationen)» werden alle Grundoperationen (auf englisch *unit operations*) behandelt. Auf knapp 800 Seiten werden in den sieben Hauptteilen Zerkleinern und Klassieren fester Stoffe; Aufbereitung; Mechanische Trennverfahren für Zweiphasensysteme; Mischen; Stückigmachen; Heiz- und Kühltechnik sowie physikalisch-chemische Trennverfahren alle heute wichtigen Grundoperationen behandelt, d. h. all jene Operationen, die dem eigentlichen Reaktor vor- oder nachgeschaltet sind und die in allen Prozeßabläufen der chemischen und anderer Industrien immer wiederkehren. Jeder Artikel des Buches wurde von einem anerkannten Spezialisten für die jeweilige Fachrichtung geschrieben, was Gewähr für eine einwandfreie Erfassung und Darstellung des Gebietes gibt. Die Texte zeichnen sich durchwegs durch äußerste Raffung und Beschränkung auf das Wichtigste aus und bieten gedrängte Einführungen in die einzelnen Grundverfahren. Die vielen Abbildungen und Fotografien ergänzen den geschriebenen Teil in hervorragender Art und Weise und bilden einen integrierenden Bestandteil der Information. Am Schluß jedes Kapitels findet man ausführliche Literaturangaben, ein Finden von Originalpublikationen ist spielend möglich – für denjenigen, der sich mit den Details abgeben muß, wird dies der Normalfall sein. Drucktechnisch wurde m. E. fast des Guten zuviel getan, was soll z. B. ein Goldschnitt an einem technologischen Werk? – Wie bereits beim ersten muß leider auch im zweiten Band der Umstand kritisiert werden, daß Abkürzungen von physikalischen Größen von den einzelnen Autoren nicht einheitlich verwendet werden. So findet man z. B. für die Fläche das Symbol  $F$ ,  $O$ ,  $f$  und  $A$ , wobei nur gerade das  $A$  gemäß DIN 1304 vorgesehen ist. Mit  $\dot{Q}$  werden sowohl Wärmemengen wie auch Wärmeströme abgekürzt, die Porosität wird mit  $\psi$  und  $\varepsilon$  symbolisiert, usw. Das Herbeiführen einer Einheitlichkeit wäre Aufgabe der Redaktion oder des Herausgebers. Erfreulich ist hingegen die Tatsache, daß mit einigen Ausnahmen (z. B. S. 204 Druckverlust in at, spezifisches Gewicht in  $\text{p/cm}^3$ ; S. 328 Reaktionsenthalpie in kcal; S. 367 Druck in mm WS; S. 631 Zugbeanspruchung in  $\text{kp/mm}^2$ ; S. 667 Druck in Torr) fast durchwegs das Internationale Maßsystem (SI) Verwendung findet. In Tabellen werden oft technisches und Internationales Maßsystem nebeneinander gebraucht, was sehr zu begrüßen ist, wird doch dadurch das Umstellen auf das SI erleichtert. Als falsch ist die Einheit  $\text{g/cm}^3$  für das spezifische Gewicht  $\gamma$  anzusehen (S. 329), nicht der Norm entspricht die Abkürzung sec für Sekunde, Mol für Mol und Upm für Umdrehungen pro Minute (S. 631/2). Unüblich ist es auch, gemäß den neuen Konventionen die Massenzahl eines Nuklids nachzustellen, wie dies im Artikel über Diffusionsverfahren gemacht wird, man empfiehlt z. B. die Schreibart  $^{235}\text{U}$ , nicht  $\text{U}^{235}$ . Im Kapitel Energieversorgung in der chemischen Industrie vermißt man einen Abschnitt über Vakuumversorgungsanlagen und Stickstoffverteilanlagen. – Das Werk wird dem Praktiker als gern benutztes Nachschlagewerk dienen, die vielen Literaturangaben werden ihm beim Lösen spezieller Aufgaben helfen. Aber auch der Nichtspezialist wird mit großem Gewinn zum Werk greifen, findet er doch hier, wie kaum anderswo, konzentrierteste Übersichten. Auch dem Studierenden kann der neue Band

warm empfohlen werden, wäre er billiger, könnte man ihn als einführendes Lehrbuch empfehlen! Der Englischsprechende wird mit Freude feststellen, daß die Inhaltsangaben der einzelnen Kapitel sowie das ausführliche Register auch in seiner Muttersprache zu finden sind.

P. Jakober

**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.

Der Haupttitel ist insofern irreführend, als chemische Substanzen, welche im Buch erscheinen, sich ausschließlich auf feste Metalle und intermetallische Verbindungen beschränken. Wie der Untertitel richtig angibt, wird zunächst die Quantenmechanik atomarer Systeme behandelt, bevor in der zweiten Hälfte des Buches nach einer Diskussion des metallischen Zustandes und grundlegender physikalischer Eigenschaften weitere theoretische Erziehung anschließt. Diese umfaßt die Elektronengas-, Band- und Zonentheorie der Metalle und mündet in eine kritische Analyse des Problems der Elektronenstruktur von Metallen aus. Die Konfrontation mit experimentellen Daten nimmt mit etwa 100 Seiten einen relativ kleinen Teil des Buches in Anspruch. Zweifellos gibt es eine ganze Reihe von Werken auf dem Gebiete der Quantenmechanik und Festkörperphysik, welche ähnliche Inhalte anbieten, jedoch den Akzent eher auf die Thematik der ersten oder zweiten Hälfte dieses Buches legen. Eine sympathische Besonderheit von Waugh's Werk liegt darin, daß viele Herleitungen (z. B. die Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung für H-ähnliche Systeme) *in extenso* gegeben werden. Überhaupt spricht eine Sorgfalt aus der ganzen Art der Präsentation, die sich nicht bedrängen läßt und den Leser davor bewahrt, über seine Verhältnisse zu leben. Es sei auch vermerkt, daß die Literaturzitate von jenen aus, die historisch interessant sind, bis zu solchen, welche in die neueste Zeit reichen, mit größter Sorgfalt ausgewählt worden sind. Im Einband wird ein zweiter Band angekündigt, der den landläufigen anorganischen Verbindungen gelten soll. Damit wäre im vorliegenden Band angedeutet, der Autor visiere die Behandlung der chemischen Bindung von einem Verständnis von metallischen Phasen aus an. Linus Pauling schreibt im Vorwort, er glaube, das Buch sei für den ernsthaften Studenten anorganischer Richtung von großem Wert. Womit wohl angedeutet ist, daß wenige dieses Buch so lesen würden, wie dem Autor vorschwebt, und trotzdem den Reichtum der anorganischen Verbindungen im Auge behalten könnten.

W. Schneider

#### Weitere eingegangene Bücher

*Chemistry in the Environment.* Readings from Scientific American, with Introduction by C. L. Hamilton. 361 Seiten. Verlag Freeman, San Francisco 1973. Broschiert \$ 5.95

*The Oxide Handbook.* Edited by G. V. Samsonov. Translated from Russian. XII + 524 Seiten. Verlag IFI/Plenum, New York/Washington/London 1973. Gebunden

*Exercises in Chemical Physics.* By J. R. Riter. XIV + 313 pages. Gordon & Breach, New York/London/Paris 1973. Gebunden £ 6.25

*Multivariate Error Analysis.* A handbook of error propagation and calculation in many-parameter systems. By A. A. Clifford. X + 112 Seiten. Applied Science, London 1973. Gebunden £ 4.00

*Progress in Medicinal Chemistry*, Vol. 9. Herausgegeben von G. P. Ellis. X + 347 Seiten. North-Holland, Amsterdam/London and American Elsevier, New York 1973. Gebunden \$ 24.60

## 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. 16, 85. Jahrgang, Zweites August-Heft 1973: Struktur und Funktion von Nucleosiden und Nucleotiden, W. Saenger. – Chemische Analytik von Synthesefasern, D. Nissen, V. Rossbach und H. Zahn. – Chemie und Verwendung flüssiger Kristalle, R. Steinsträsser und L. Pohl.

Nr. 17, 85. Jahrgang, Erstes September-Heft 1973: Die Bakteriengeißeln (Flagella) und das Geißelprotein Flagellin, W. Bode. – Zintl-Phasen: Übergangsformen zwischen Metall- und Ionenbildung, H. Schäfer, B. Eisenmann und W. Müller.

**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, 45. Jahrgang, August 1973: Technische Anwendungen flüssiger Kristalle, H. Kelker und R. Hatz. – Gewinnung von Phosphor im Elektrofließbettöfen, F. W. Dorn. – Hochdruck-Chlorolyse von Kohlenwasserstoffen zu Tetrachlorkohlenstoff, H. Krekeler und W. Riemenschneider. – Auflösungsverfahren für thorium-haltige Kernbrennstoffe mit verringerter Abfallbelastung, B. Wojtech. – Zum Transportmechanismus der Wärme- und Stoffübertragung zwischen turbulent bewegten flüssigen Phasen, W. Nitsch, M. Raab und R. Wiedholz. – Berechnung der Trocknung feuchter Produkte im Stromtrockner, W. A. Stein.

Nr. 17, 45. Jahrgang, September 1973: Schweißen und Schneiden im chemischen Apparatebau, H. Kämpny. – Das Schweißen von Plattierungen unter besonderer Berücksichtigung konstruktiver Gesichtspunkte bei der Herstellung von Schweißverbindungen nickel-plattierter Bleche im Chemie-Apparatebau, H. Zürn und E. Morach. – Verfahren zur thermischen Chlorierung von Monochlormethan zu Dichlormethan im Rohrreaktor, A. Bergdolt, H. Clasen, D. Houben, G. Müller, R. Walburg und E. Zibinski. – Dampf/Flüssigkeits-Gleichgewichte mit Assoziation im Dampf, Th. Greuer und A. Schmidt. – Flüssigkeits/Dampf-Gleichgewicht des Systems  $N_2/H_2/CH_4/NH_3$  bei 25 °C und Drücken bis 500 bar, H. Zeininger.

**Chemiker-Zeitung.** Chemie, Technische Chemie, Chemiewirtschaft. Redaktion: PD Dr. Klaus Maas, Dr. Heinz Möllinger, Prof. Dr.-Ing. Hermann Vollbrecht, Dipl.-Ing. Erik Zimmer. Verleger und Herausgeber: Dr. A. Hüthig, D-6900 Heidelberg.

Nr. 7, 97. Jahrgang, Juli 1973: Chemie des Dichlormethylolithiums, G. Köbrich. – Synthese metallorganischer Verbindungen durch Carben-Insertionen, M. Weidenbruch. – NMR-Spektroskopische Untersuchungen an lithium- und magnesiumorganischen Verbindungen, A. Maercker. – Halbt Technische Hydroformylierung von Olefinen in Gegenwart von Derivaten des 1,2-Diphosphacyclopent-5-en-4-on als Modifizierungsmittel des Kobalt-Katalysators, B. Cornils, J. Falbe, H. Tummes. – Vorgänge bei der Umsetzung von Kobaltoctacarbonyl oder Kobalthydrocarbonyl mit Wasser, B. Cornils und I. Förster. – Elektroorganische Synthesen – industri-

elle Anwendungen und zukünftige Möglichkeiten, H. Behret und H. Binder.

Nr. 8, 97. Jahrgang, August 1973: Düngemittel – Gegenwärtiger Stand und Entwicklungstendenzen, A. Schmidt. – Pflanzliche Wuchsstoffe und Wachstumsregulatoren, G. Mohr. – Neuere Entwicklungen in der Schädlingsbekämpfungsmittel-Forschung, R. I. G. Searle, P. Kirby und P. ten Haken. – Analyse von Schadstoffen in Pflanzen mit dem Röntgenfluoreszenzverfahren, L. Beitz. – Konservierung von Lebensmitteln durch Wärme, Kälte und Wasserentzug, A. Frick. – Chemische Konservierung von Lebensmitteln, K. Heintze. – Strahlenchemische Untersuchungen an Lebensmitteln und deren Inhaltsstoffen, H. Delincée. – Verfahren zur Verzögerung des Qualitätsabfalls von frischem Obst und Gemüse, H. Bohling und H. Hansen.

**CZ – Chemie – Technik.** Verfahrenstechnik, Chemische Apparatur, Betriebs- und Laborpraxis. Chefredakteur: PD Dr. rer. nat. Klaus Maas unter Mitarbeit von Prof. Dr.-Ing. Hermann Vollbrecht. Verlag und Herausgeber: Dr. A. Hüthig, D-6900 Heidelberg.

Nr. 8, 2. Jahrgang, August 1973: Verbesserung der Fließfähigkeit von Schüttgütern mit neuen Rieselhilfen, H. Kral. – Dosierung mit elektromechanischen Dosiersystemen bei Gemengeanlagen. – Neue Anwendungen der Kompaktiertechnik – Aufbereitung von Abfallmaterialien zu hochwertigen Rohstoffen, C. Buchholz und W. Pietsch. – Fortschritte in der Gefriertrocknung durch kontinuierliche Verfahren, G. Steinbach. – Eine Pyrolysezelle für schockartiges Aufheizen in der Massenspektrometrie, K.-H. Platz. – CFT-20 – ein neuartiges gepulstes  $^{13}C$ -Kernresonanzspektrometer, F. W. Wehrli. –  $^{13}C$ -Kernresonanzspektroskopie in deuterierten  $^{12}C$ -Lösungsmitteln, L. Pohl, R. Unger und W. Theysohn.

**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, 60. Jahrgang, August 1973: Origin of the Cell: Experiments and Premises, S. W. Fox. – Aromaticity – An Exercise in Chemical Futility, G. Binsch. – Biomedical Engineering – The Beauty and the Beast, Ch. D. Ray. – Konservierungsprobleme bei korridierten Altertüchern aus Metall, Blei und Zinn, B. Mühlenthaler.

**verfahrenstechnik.** Unabhängige Zeitschrift für mechanische, thermische und chemische Verfahrenstechnik, Prozeß- und Anlagentechnik und Apparatebau. Herausgeber: Otto K. Krausskopf. Chefredaktion: Dr.-Ing. Hermann Kraußold. Verlag: Krausskopf-Verlag für Wirtschaft GmbH, D-6500 Mainz.

Nr. 8, 7. Jahrgang, August 1973: Fortschritte der radio-metrischen Prozeßsteuerung von flächigen, strang- und bandförmigen Materialien, A. Kosmowski. – Durchflußmessung an siedenden Flüssigkeiten, J. Mohan, C. und B. Kes-per. – Quantitative Bestimmung der Verteilung von Stoffübergangskoeffizienten mit Hilfe photographischer Äquidensitometrie, W. Krückels, V. Kottke und U. Pfähler. – Drop Size Determination in a Vibrating Extractor, A. Assenov, D. Elenkov, J. Ballinov, J. Penchev, G. Stefanov. – Optimierung der Kühlwasseraufteilung auf mehrere Wärmetauscher, O. Wolfbauer. – Morphologische Diagramme, Hilfsmittel bei Neuentwicklungen, Ch. von Zabeltitz.

# Die Kinetik typischer Hydrolysereaktionen von mehrwertigen Kationen\*

Von HARTMUT WENDT

Institut für Chemische Technologie der TH Darmstadt, D-61 Darmstadt, Hochschulstraße

## Summary

This review summarizes kinetic investigations concerning the homogeneous hydrolysis reactions of multivalent metal cations in aqueous solution. – Three main types of reactions are discussed:

- Protolysis of aquated cations to form mononuclear metal-hydroxo-complexes.
- The formation and fission of binuclear  $\mu$ -hydroxo-bridged or  $\mu$ -oxo-bridged metal hydroxo complexes.
- The formation and acid degradation reactions of higher polynuclear metal hydroxo complexes.

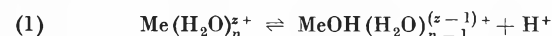
Whereas the protolysis reaction of aquo-metal cations is a simple and fundamental (acid-dissociation) reaction the formation of the binuclear complexes resembles in most cases closely the metal-anion-complex formation. The formation and degradation of the higher metal hydroxo complexes, however, mostly proceeds in two or more parallel reaction paths. – Both the successive addition of mononuclear metal-hydroxo-species to metal hydroxo complexes of lower molecular weight as well as the initial formation of discrete sub-complexes which finally combine to the stable complex are observed for the formation reaction.

## 1 Hydrolysegleichgewichte und lösliche Produkte der Hydrolyse von mehrwertigen Metallkationen

### 1a Hydrolysegleichgewichte

Seit den Untersuchungen der Sillénschen Schule sind die zum Teil sehr komplizierten Hydrolysereaktionen und -gleichgewichte mehrwertiger Metallionen in Lösungen grundsätzlich aufgeklärt<sup>1</sup>. Zunächst BJERRUM, später SILLÉN und Mitarbeiter sowie eine Reihe anderer Autoren (z. B.<sup>2-4</sup>) konnten zeigen, daß in vielen Fällen bei der Erhöhung des pH-Wertes in wäßrigen Lösungen von Metallnitraten und -perchloraten zunächst weder Hydroxide, Oxidhydrate oder Oxide noch Hydroxidnitate oder -perchlorate der entsprechenden Metalle ausgefällt werden, weil bei pH-Erhöhung im Verlauf der Hydrolyse der Metallionen eine Vielzahl von verschiedenen Typen löslicher Metallhydroxo-Komplexe gebildet werden.

Alle Metallionen hydrolysieren stufenweise<sup>1</sup> und bilden durch Protonendissoziation eines Teils ihrer Hydratwassermoleküle in der ersten Stufe Metallion-mono-hydroxo-Komplexe [Gl. (1)]

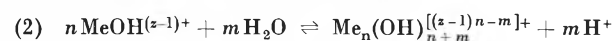


darüber hinaus jedoch häufig eine kontinuierliche Reihe mononuklearer Hydroxokomplexe (siehe Abb. 1, oberste Reihe).

\* Eingegangen am 9. Mai 1973.

Bei den meisten höherwertigen Metallionen ist sowohl die erste als auch die zweite Hydrolysestufe nachweisbar, und die Gleichgewichtskonstanten für die Entstehung des Mono-hydroxo- bzw. Dihydroxo-Komplexes sind bekannt<sup>1</sup>. Die Kationen vieler Metalle können über das Äquivalenzverhältnis ( $m_{\text{OH}^-} = z^+$ ) hinaus Hydroxylionen binden und bilden bei genügend hohem pH monomere Anionen (Abb. 1, oberste Reihe rechts). [Daß einige Übergangsmetallionen höherer Wertigkeit in wäßrigen Lösungen sehr stabile Oxokomplexe, z. B.  $\text{VO}_2^+$ ,  $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$  usw., bilden, interessiert in diesem Zusammenhang nur am Rande; wichtig ist hier vor allem, daß derartige Oxo-Kation-Komplexe sich ähnlich wie normale Kationen verhalten: sie werden solvatisiert und können ihrerseits entsprechend Gl. (1) hydrolysieren.]

Sehr viele höherwertige Metallionen aggregieren im Verlaufe der Hydrolyse – insbesondere wenn sie in höheren Konzentrationen in den Lösungen enthalten sind – zu Komplexen, in denen zwei oder mehrere Metallionen miteinander durch Hydroxylgruppen ( $\mu$ -Hydroxy-Bindung) oder durch Sauerstoff- ( $\text{O}^{2-}$ )-Ionen ( $\mu$ -Oxo-Bindungen) verbunden sind [Gl. (2)].



Die so entstehenden kationischen polynuklearen Metallhydroxo-(oder -oxo)-Komplexe weisen meistens mit zunehmendem Aggregationsgrad bei positiver Gesamtladung ein steigendes  $\text{OH}^-/\text{Metall}$ -Verhältnis auf. Sie können daher formal als Bindeglied zwischen den monomeren Metallhydroxo-Komplexen und dem Metallhydroxid bzw. Oxidhydrat,  $[\text{Me}(\text{OH})_z]_\infty$ , das das endgültige Hydrolyseprodukt darstellt, betrachtet werden.

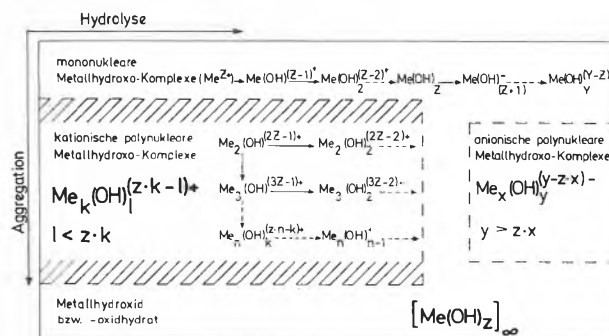


Abb. 1

Es sei darauf hingewiesen, daß polynukleare Metallhydroxo-Komplexe häufig thermodynamisch instabil sind und bei endgültiger Einstellung des Gleichgewichtes in Metallhydroxid und Metallaquo-Ion zerfallen würden<sup>5</sup>.

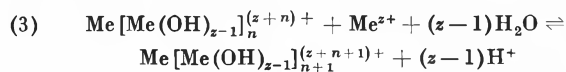
### 1b Bindungsverhältnisse und Strukturen der polynuklearen Metallhydroxo-Komplexe (Poly-MeOH-Komplexe)

Die Bedingungen, die von seiten des Metallions erfüllt sein müssen, damit die Bildung von Poly-MeOH-Komplexen begünstigt ist, sind zunächst von MATTOCK<sup>6</sup> und später vor allem von JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA untersucht worden<sup>7</sup>.

Danach bilden vor allem Metallionen, die freie *d*- bzw. *f*-Orbitalen für  $\pi$ -Bindungen zur Verfügung stellen können, bi- und höhernukleare Metallhydroxo-(oder-oxo)-Komplexe. In den Poly-MeOH-Komplexen kommt es durch Ausbildung von Molekülorbitalen, an denen sowohl Atomorbitalen des Brückensauerstoffs als auch Atomorbitalen der verbrückten Metall-Kationen beteiligt sind, zur starken elektronischen Kopplung zwischen diesen Metallionen. Häufig verlieren infolge dieser Kopplung (durch Elektronenpaarung in einer der gemeinsamen Molekülorbitalen) paramagnetische Metallionen in diesen Komplexen – dies vornehmlich in binuklearen Komplexen – ihr magnetisches Moment<sup>6,7</sup>.

SPIRO und Mitarbeiter<sup>8-10</sup> haben außerdem in einem tetranuklearen und einem hexanuklearen Hydroxokomplex des Pb-II-Kations  $[\text{Pb}_4(\text{OH})_4]^{4+}$  bzw.  $[\text{Pb}_6\text{O}(\text{OH})_6]^{4+}$  sowie dem hexanuklearen Komplex des Wismuth-Kations  $[\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$  Anzeichen für eine direkte Metall-Metall-Wechselwirkung zwischen den im Komplex gebundenen Kationen gefunden.

Die Untersuchungen an einer Vielzahl von Metallionen haben ergeben, daß einige von ihnen eine kontinuierliche Reihe von Poly-MeOH-Komplexen mit wachsendem Aggregationsgrad bilden können [Gl. (3)].

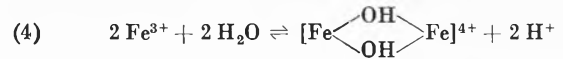


Für diesen Fall hat SILLÉN den Begriff «core and link»-Aggregation (was in freier Übersetzung etwa mit kontinuierlicher Aggregation wiedergegeben wäre) geprägt.

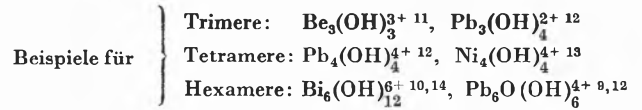
Die Mehrzahl der Kationen reagiert bei pH-Erhöhung nicht entsprechend der kontinuierlichen Aggregation, sondern bildet bevorzugt nur einen oder einige wenige definierte Poly-MeOH-Komplexe mit relativ niedrigem Aggregationsgrad<sup>11,1</sup>.

Die Bildung *dimerer* MeOH-Komplexe als erster Aggregationsstufe ist bei der überwiegenden Zahl fast aller Kationen, die Poly-MeOH-Komplexe bilden, besonders ausgeprägt.

Ein besonders eindrucksvolles Beispiel hierfür bietet die Hydrolyse des Eisen-III-Kations, das in 10<sup>-1</sup>-molaren Lösungen zu mehr als 50% durch vorsichtige Basenzugabe in den dimeren (bis- $\mu$ -hydroxo-verbrückten) Komplex übergeführt werden kann, ohne daß Eisenhydroxid ausgefällt wird [Gl.(4)].

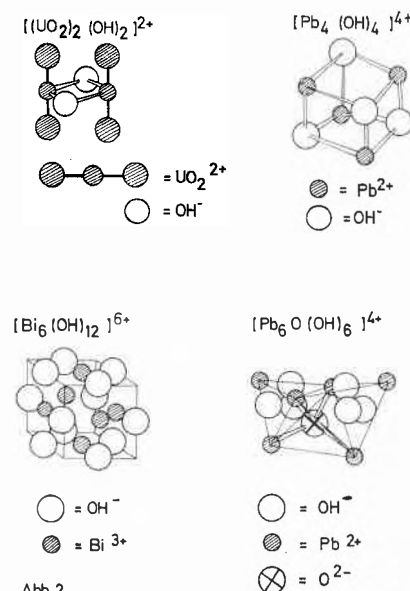


Andere Kationen dagegen bilden kaum dimere, dafür aber ganz besonders stabile trimere, tetramere oder hexamere Hydroxokomplexe.



Die Struktur einer Reihe von polynuklearen Hydroxokomplexen konnte zum Teil durch Festkörper-Röntgenstrukturanalysen<sup>15</sup> (soweit die Poly-MeOH-Komplexe definierte Salze bilden) sowie durch Röntgenbeugung an konzentrierten wäßrigen Lösungen der Poly-MeOH-Komplexe<sup>17</sup> und durch IR- bzw. Raman-Spektroskopie solcher Lösungen aufgeklärt werden<sup>8-10</sup>. Die Struktur der Poly-MeOH-Komplexe ist häufig von hoher Symmetrie, wie dies in Abb.2 am Beispiel des binuklearen Hydroxokomplexes des Uranyl-(VI)-Kations, des tetranuklearen Hydroxokomplexes des Pb-II-Ions sowie des hexanuklearen Komplexes des Wismuth-(III)-Ions gezeigt ist. Der Bleikomplex weist tetraedrische, der Wismuthkomplex kubische Symmetrie auf. Auch ein weniger symmetrischer Komplex, wie der in Abb.2 zusätzlich dargestellte hexanukleare Blei-II-Komplex  $[\text{Pb}_6\text{O}(\text{OH})_6]^{4+}$ , enthält in seinem Kern einen Baustein hoher Symmetrie: den Kern stellt eine nur leicht verzerrte tetraedrische Anordnung von 4 Blei-II-Kationen um ein zentrales  $\text{O}^{2-}$ -Anion dar.

Abschließend sei bemerkt, daß bei der Hydrolyse höherwertiger Metallkationen über die bisher behandelten definierten und niedrig-aggregierten Metallhydroxo-Komplexe hinaus relativ stabile Lösungen von sehr hoch aggregierten Komplexen, die eher Hydroxidsole darstellen, gebildet werden können. SPIRO<sup>16</sup> hat z. B. bei



der Hydrolyse von Fe-III-Nitrat-Lösungen mit Bicarbonat nachweisen können, daß in diesem Fall eine diskrete, sehr stabile, lösliche, hochpolymere Spezies entsteht, in die außer Hydroxylionen noch Nitrationen eingebaut sind, die die Zusammensetzung  $\text{Fe}(\text{OH})_x(\text{NO}_3)_{3-x}$  ( $x=2,3$  bis  $2,5$ ) und ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa  $1,4 \times 10^5$  besitzt (die Einzelspezies enthält danach etwa 900 bis 1000 Eisenkationen).

## 2 Kinetik der Hydrolysereaktionen mehrwertiger Kationen

### 2a Kinetische Unterscheidung der verschiedenen Typen von Hydrolysereaktionen

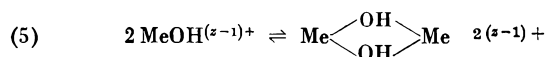
Grundsätzlich lassen sich bei den im ersten Teil geschilderten Reaktionen drei verschiedene Reaktionstypen unterscheiden.

#### 2a1 Primäre Hydrolyse

Die primäre Hydrolyse entsprechend Gl. (1), die zur Bildung mononuklearer Metall-monohydroxo-Komplexe führt, ist als Säuredissoziationsreaktion [Gl. (1) von links nach rechts] von Wassermolekülen der inneren Hydratationssphäre der Kationen aufzufassen bzw. als Protonen-Basen-Rekombinationen (bei umgekehrtem Verlauf) und gehört als einfache Assoziations-Dissoziations-Reaktion zur Gruppe der elementaren Reaktionen in Lösungen. Sie ist gleichzeitig die einfachste und schnellste aller Hydrolysereaktionen.

#### 2a2 Bildung binuklearer Metallhydroxo-Komplexe

Die Bildung binuklearer Metallhydroxo-Komplexe ist für den Fall der Aggregation zweier monomerer Metallhydroxo-Komplexe zu einem bis ( $\mu$ -hydroxo)-verbrückten Komplex in Gl. (5) dargestellt. Die Aggregation zweier Metallhydroxo-Komplexe ist sehr wahrscheinlich ein komplizierter Prozeß, der aus mehreren Einzelschritten zusammengesetzt ist.

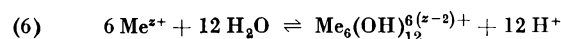


Formal ähnelt die in Gl. (5) dargestellte Addition eines Metallhydroxo-Kations an ein zweites Metallhydroxo-Kation der Komplexbildung der Metallionen, und es ist die Frage, inwiefern auch die kinetischen Gesetze der Bildung binuklearer Isopolybasen ähnlich denen der Komplexbildung der Metallionen sind.

#### 2a3 Bildung polynuklearer Metall-hydroxo-(bzw. -oxo)-Komplexe

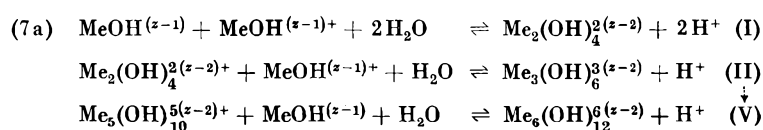
Werden bei zunehmender Hydrolyse die höher aggregierten Poly-MeOH-Komplexe gebildet (Aggregations-

grad  $> 2$ ), wie dies in Gl. (6) für den Fall eines hexanuklearen Komplexes dargestellt ist, so kann für die Bildung einer derart komplizierten Spezies vorausgesetzt werden, daß die Gesamtreaktion als Reihe mehrerer Einzelschritte zu beschreiben ist.

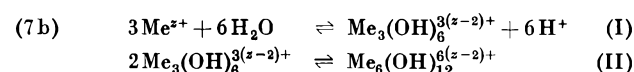


Grundsätzlich ergeben sich folgende Möglichkeiten:

a) Der Komplex wird nach dem kinetischen «core and link»-Prinzip durch sukzessive Ankopplung von einzelnen Metallhydroxo-Kationen an den noch unvollständigen Rumpfkomples stufenweise aufgebaut [Gl. (7a)]. Dabei ist es einerseits denkbar, daß alle Einzelschritte dieser Art mit vergleichbarer Geschwindigkeit verlaufen; jedoch könnte zum anderen auch ein einzelner Schritt in der Gesamtreaktionskette geschwindigkeitsbestimmend für die Gesamtreaktion sein.



b) Der Komplex wird aus definierten MeOH-Komplexen mit niedrigerem Aggregationsgrad zusammengesetzt [Gl. (7b)]. Dabei kann einerseits die Bildung des niedrig-aggregierten Poly-MeOH-Komplexes 7b I, zum anderen aber auch der Zusammentritt dieser Untereinheiten 7b II der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Gesamtreaktion sein.



### 2b Experimentelle Methoden zur Untersuchung der Hydrolysereaktionen von Metallionen in wäßrigen Lösungen

Der primäre Hydrolyseschritt, die Säuredissoziation aquotisierter Metallionen, verläuft gewöhnlich so schnell, daß zu ihrer Untersuchung die *schnellsten Relaxationsverfahren* zu verwenden sind. Zur Untersuchung wurden von EIGEN und KRUSE<sup>18</sup> bzw. EYRING jr. und Mitarbeitern<sup>19</sup>, die diesen Reaktionstyp besonders intensiv untersuchten, die Feldsprungmethode<sup>20</sup> angewandt.

Die Bildung binuklearer bzw. höher aggregierter MeOH-Komplexe verläuft langsamer und kann mit den langsameren Relaxationsmethoden wie der Drucksprung- oder der Temperatursprungmethode<sup>20</sup> untersucht werden.

In vielen Fällen erweist sich jedoch das klassische Strömungsrohrverfahren bzw. die Stopped-flow-Methode<sup>21,22</sup> als den Relaxationsverfahren überlegen. Mit dem Strömungsrohr oder verwandten klassischen Mischungreaktionsverfahren kann man besonders gut die *irreversible* Auflösung von Poly-MeOH-Komplexen, die

nach dem Ansäuern vorhydrolysierter Metallsalzlösungen eintritt, beobachten. Die Reaktionsgeschwindigkeitsgesetze dieser irreversiblen Auflösung erweisen sich häufig als wesentlich einfacher und leichter interpretierbar als die Ausdrücke für die reziproke Relaxationszeit für die quasi-reversible Bildungs- oder Zerfallsreaktionen hochaggregierter MeOH-Komplexe<sup>23</sup>. Im Gegensatz zu den meist relativ langsam verlaufenden irreversiblen Abbaureaktionen der Poly-MeOH-Komplexe in angesäuerten Lösungen erfolgt beim Zusammenströmen von Metallsalzlösungen mit Basen ihre Bildung bzw. die Hydroxidausfällung meist unmeßbar schnell. Jedoch lassen sich aus den Reaktionszeitgesetzen der irreversiblen Auflösung der Poly-MeOH-Komplexe sowohl die Reaktionszeitgesetze als auch die Geschwindigkeitskonstanten für die Bildungsreaktion gewinnen.

## 2c Mechanismus und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der verschiedenen Hydrolysereaktionstypen

### 2c1 Säuredissoziation hydratisierter Metallionen und Rekombinationsreaktionen von Protonen und Metallhydroxo-Komplexen

Die Bildung von mononuklearen Metall-monohydroxo-Kationen [Gl.(8)] bzw. von Metall-dihydroxo-Kationen [Gl.(9)] wurden zum erstenmal von EIGEN und KRUSE und später sehr ausführlich von EYRING jr. und Mitarbeitern untersucht<sup>18, 19</sup>.

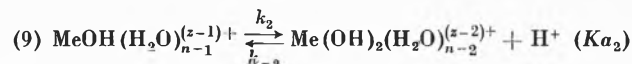


Tabelle 1. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für Säuredissoziation ( $k_1, k_2$ ) bzw. Protonenrekombinationsreaktionen ( $k_{-1}$  und  $k_{-2}$ ) für die erste bzw. zweite Hydrolysestufe verschiedener Metallkationen

Nr.	Kation	$k_1 \cdot 10^{-5}$ [sec <sup>-1</sup> ]	$k_{-1} \cdot 10^{-10}$ [M <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> ]	$K_{a_1}$ [M]	$k_2 \cdot 10^5$ [sec <sup>-1</sup> ]	$k_{-2} \cdot 10^{-10}$ [M <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> ]	$K_{a_2}$ [M]	Zitat
1	Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	0,03 *	1	3 · 10 <sup>-7</sup>	—	—	—	24
2	UO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>9</sub> <sup>2+</sup>	0,173	1,65	2 · 10 <sup>-6</sup>	—	—	—	19a
3	(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> CoH <sub>2</sub> O <sup>3+</sup>	0,1 *	0,5	2 · 10 <sup>-6</sup>	—	—	—	18
4	Al(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	1,9	0,44	10 <sup>-5</sup>	—	—	—	19b
5	Cr(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	1,4	0,078	4 · 10 <sup>-5</sup>	—	—	—	19c
6	In(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	1,0	0,9	10 <sup>-5</sup>	—	—	—	19d
7	Sc(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	1,7	1,0	2 · 10 <sup>-5</sup>	—	—	—	25
8	Th(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>4+</sup>	0,9	0,07	10 <sup>-4</sup>	—	—	—	26
9	GaOH(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> <sup>2+</sup>	—	—	—	1,7	0,45	3 · 10 <sup>-5</sup>	19d, e
10	FeOH(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> <sup>2+</sup>	—	—	—	0,6	0,80	8 · 10 <sup>-6</sup>	19e
11	BeOH(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	2 · 10 <sup>-6+</sup>	10 <sup>-5+</sup>	2 · 10 <sup>-6</sup>	—	—	—	22

\* Berechnet aus  $k_{-1}$  und  $K_1 = \frac{c_{\text{MeOH}} \cdot c_{\text{H}}}{c_{\text{M}}}$  nach den Angaben in<sup>1</sup>, jedoch ist der Wert  $K_1$  für Cu<sup>2+</sup> zweifelhaft, siehe<sup>27</sup>.

+ Die außerordentlich niedrigen Werte der Geschwindigkeitskonstanten führt SCHWARZENBACH auf langsame Umsolvatation des Berylliumkations zurück.



In Tabelle 1 sind die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten für die jeweilige Säuredissoziation ( $k_1, k_2$ ) bzw. für die Rekombinationsreaktion ( $k_{-1}$  und  $k_{-2}$ ) für einige 2- bzw. 3 wertige Kationen zusammengestellt.

Die Tatsache, daß die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten  $k_1$  (bzw.  $k_2$ ) sämtlich (mit der Ausnahme des Systems 1) im engen Bereich von 10<sup>4</sup> bis 3 · 10<sup>5</sup> sec<sup>-1</sup> liegen, beruht nicht auf der Tatsache, daß es sich hierbei um eine für alle hydratisierten Kationen typische Geschwindigkeitskonstante handelt.

Vielmehr liegt der Grund dafür darin, daß die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstanten  $k_{-1}$  (bzw.  $k_{-2}$ ) nur im engen Bereich zwischen 0,1 bis 1,5 · 10<sup>10</sup> M<sup>-1</sup> sec<sup>-1</sup> variieren und aus meßtechnischen Gründen Kationen untersucht wurden, deren Aciditätskonstanten für die erste Hydrolysestufe ( $K_{a_1}$ ) bzw. (Systeme 9 und 10) deren Aciditätskonstante für die zweite Hydrolysestufe ( $K_{a_2}$ ) im engen Bereich zwischen 10<sup>-6</sup> bis 10<sup>-5</sup> M liegen (Ausnahmen Cu<sup>2+</sup> und Th<sup>4+</sup>).

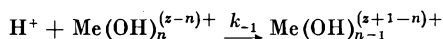
Es ist zu erwarten, daß für wesentlich acidere Kationen  $k_1$  größere und für weniger acide Kationen  $k_1$  wesentlich kleinere Werte annimmt als 10<sup>5</sup>sec<sup>-1</sup>.

Es sind die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstanten  $k_{-1}$  bzw.  $k_{-2}$ , an der sich die Eigenheiten der beteiligten Kationen (insbesondere deren Ladung) bemerkbar machen.

Für alle in Tabelle 1 aufgenommenen Kationen sind die gemessenen Rekombinationsgeschwindigkeitskonstanten etwas kleiner, als sie einer diffusionsbedingten Rekombination entspricht:

Aus der Eigen-Smoluchowski-Gleichung (<sup>20</sup> S. 1032) berechnet man für die Reaktion  $\text{MeOH}^{2+} + \text{H}^+ \xrightarrow{k_{-1}} \text{Me}^{3+}$  bei einem angenommenen Rekombinationsradius von 7,5 Å eine Geschwindigkeitskonstante von  $k_{-1} \approx 2 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ . Dagegen findet man bei den Systemen 3 bis 7 für  $k_{-1}$  Werte zwischen 1 und  $0,5 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ .

Die Rekombinationsraten  $k_{-1}$  bzw.  $k_{-2}$  zeigen im großen und ganzen die von DE MAEYER und KUSTIN<sup>29</sup> aus der Eigen-Smoluchowski-Gleichung abgeleitete Abstufung. Nach DE MAEYER und KUSTIN verringert sich die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante für die (diffusionsbestimmte) Reaktion



um den Faktor 0,3 bis 0,5, wenn die Ladung des Reaktionspartners  $\text{Me}(\text{OH})_n^{(z-n)+}$  um eine Einheit erhöht wird. Experimentell ergeben sich:

$$k_{-1} \approx 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1} \quad \text{für } (z-n) = 1 \\ \text{(für die Systeme 1, 2 bzw. } k_{-2} \text{ für Nr. 10),}$$

$$k_{-1} \approx 0,5 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1} \quad \text{für } (z-n) = 2 \\ \text{(für die Systeme 3 und 4),}$$

$$k_{-1} \approx 0,1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1} \quad \text{für } (z-n) = 3 \\ \text{(für System 8).}$$

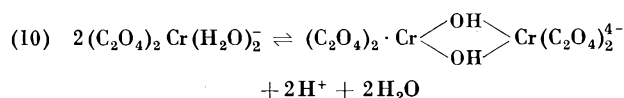
Die Tatsache, daß die Werte für die Systeme 6 und 7 etwas höher als der typische Wert für die Ladungszahl +2 liegen, kann an systematischen Ungenauigkeiten der Untersuchungen liegen (insbesondere an den zur Auswertung benutzten Gleichgewichtskonstanten  $Ka_1$ ). Die zu niedrigen Werte für das System 9 [ $\text{Ga}(\text{OH})^{2+}$ ] und insbesondere für das System 5 ( $\text{CrOH}^{2+}$ ) werden von EYRING im wesentlichen auf die unterschiedlichen Solvatationsverhältnisse der einzelnen Kationen zurückgeführt.

Der außerordentlich niedrige Wert der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{-1}$  und  $k_1$ , die von SCHWARZENBACH<sup>22</sup> für das Beryllium gefunden wurden, sind nach SCHWARZENBACH auf eine Umorientierung der Hydrathülle zurückzuführen.

## 2c2 Bildung und Zerfall binuklearer Metallhydroxo-Komplexe

Nach den ersten qualitativen Untersuchungen zur Bildung des binuklearen bis ( $\mu$ -hydroxo) Cr-III-Komplexes in wäßrigen Lösungen<sup>30-32</sup> berichteten erstmals GRANT und HAMM über ausführliche quantitative kinetische Untersuchungen zur Bildung des bis- $\mu$ -hydroxo-bis-Dioxalatochrom-III-Komplexes<sup>33, 34</sup> [Gl. (10)].

Dieser Komplex kann trotz seiner negativen Ladung und der Oxalatliganden als geeignetes Modell für einen binuklearen bis- $\mu$ -hydroxo-verbrückten MeOH-Komplex gelten. Da Cr-III-Ionen bekanntlich kinetisch inert sind, d.h. nur sehr langsam reagieren, konnte die Reaktion (10) ohne die Hilfe moderner schneller Methoden sehr ausführlich untersucht werden. Interessanterweise haben GRANT und HAMM bereits am Beispiel der Dimerisierungsreaktion:



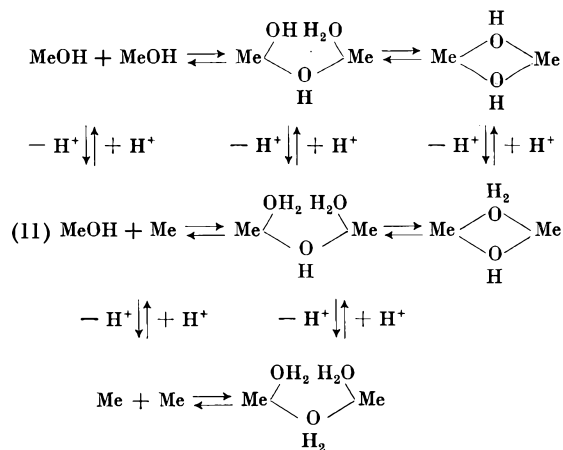
allgemeine Gesetzmäßigkeiten entdeckt, die bei fast allen Dimerisationsreaktionen hydratisierter oder teilweise hydratisierter Metallkationen sich als gültig erwiesen haben.

Die Spaltung der  $\mu$ -Hydroxo-Doppelbrücke zwischen beiden Chrom-III-Ionen vollzieht sich stufenweise und wird zumindest in der zweiten Stufe durch Protonen katalysiert.

Die Protonenkatalyse ist, wie bereits GRANT und HAMM erkannten, dadurch zu erklären, daß die  $\mu$ -Hydroxo-Brückengruppe protoniert werden kann und die protonierte Gruppe wesentlich schneller gespalten wird als die intakte  $\mu$ -Hydroxo-Brücke.

In Reaktionsschema (11) ist das Ergebnis aus den Untersuchungen von GRANT und HAMM, das durch die Ergebnisse späterer Untersuchungen<sup>35</sup> erweitert ist, zusammengefaßt.

Das zu den Kationen gehörende Hydratwasser, soweit es nicht in die Reaktion eingreift, sowie eventuelle andere Liganden und die Ladungen der Spezies sind aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit im Reaktionsschema (11) nicht angegeben.



Im Schema (11) kennzeichnen vertikale Doppelpfeile schnelle – d.h. stets im Gleichgewicht befindliche – protolytische Reaktionen, während horizontale Doppelpfeile langsame, geschwindigkeitsbestimmende Schritte darstellen.

Die Spaltung binuklearer MeOH-Komplexe ist an mehreren Beispielen in jüngster Zeit untersucht worden. Im Gegensatz zum eingangs erwähnten Beispiel der Spaltung des Tetraoxalato- $\mu$ -dihydroxydichromats-III (und der jüngst untersuchten Spaltung des Tetraäthylendiamino- $\mu$ -dihydroxydicobaltats-(III)<sup>35</sup> konnten bei den Untersuchungen der Spaltung von dimeren MeOH-Komplexen die Zweistufigkeit der Reaktion nicht explizit nachgewiesen werden.

Offensichtlich verläuft bei den untersuchten binuklearen MeOH-Komplexen der geschwindigkeitsbestimmen-

de Schritt der Dissoziation (entweder die Spaltung der ersten oder die Spaltung der zweiten Hydroxygruppe) sehr viel langsamer als sämtliche anderen Schritte, so daß die schnelleren Einzelschritte zeitlich nicht aufgelöst werden können (s. u.).

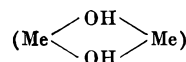
Das formale Reaktionszeitgesetz für die irreversible Auflösung der binuklearen Komplexe  $\text{Me}_2(\text{OH})_2^{(z-1)+} = D$  in Lösungen mit Säureüberschuß, das fast bei allen untersuchten Beispielen bestätigt wurde, lautet:

$$(12) \quad \frac{dc_D}{dt} = - \{k_a + k_b \cdot c_{\text{H}^+}\} \cdot c_D.$$

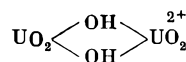
In Tabelle 2 sind die Geschwindigkeitskonstanten  $k_a$  und  $k_b$  für die Säurespaltung verschiedener binuklearer  $\text{MeOH}$ -Komplexe zusammengestellt.

Die Aufstellung in Tabelle 2 zeigt, daß sowohl die Geschwindigkeitskonstanten für den spontanen Zerfall des dimeren Komplexes ( $k_a$ ) als auch die Geschwindigkeitskonstante für den protonenkatalysierten Zerfall ( $k_b$ ) sehr stark vom jeweiligen Metallkation abhängen und  $k_a$  und  $k_b$  unabhängig voneinander variieren (vgl. 3, 4, 5 und 9 mit 12 und 13).

SUTIN und Mitarbeiter haben die Meinung vertreten, daß das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten  $k_b/k_a$  sehr empfindlich davon abhängt, ob die zu spaltende Bindung eine bis- $\mu$ -hydroxo-Brücke



oder eine mono- $\mu$ -oxo-Brücke ( $\text{Me-O-Me}$ ) ist<sup>39</sup>: Für  $\mu$ -oxo-Brücken soll  $k_2/k_1 \approx 10^5 \text{ M}^{-1}$  und für bis- $\mu$ -hydroxy-Brücken soll  $k_2/k_1$  etwa 1 bis  $100 \text{ M}^{-1}$  sein. Er meint, daß das Verhältnis  $k_2/k_1$  als Kriterium dafür dienen könne, ob eine  $\mu$ -oxo- oder eine bis- $\mu$ -hydroxo-Bindung vorliege. Danach müßte man im Falle des Uranyldimeren



(Tabelle 2, 12) darauf schließen, daß es sich um eine  $\mu$ -mono-oxo-verbrückte Isopolybase handelt.

Kristallstrukturuntersuchungen zeigen jedoch, daß der binukleare Komplex  $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$  zwei  $\mu$ -hydroxy-Brücken enthält<sup>15</sup>. Tatsächlich handelt es sich bei den binuklearen Komplexen des Eisen-III (2) bis (5), des Vanadin-III-Ions (9), des Vanadyliions (13) und des Uranyliions (10) mit großer Sicherheit um bis- $\mu$ -hydroxy-verbrückte Komplexe. Für diese Reihe ergeben sich folgende  $k_b/k_a$  Verhältnisse: 8, 5,  $10^4$ , 12. Daher kann die Größe des Wertes  $k_b/k_a$  wohl kaum als eindeutiges Indiz für die Bindungsverhältnisse in binuklearen  $\mu$ -oxo- oder  $\mu$ -hydroxo-Komplexen betrachtet werden. Die Größe  $k_b$  ist aufzufassen als Produkt der Protonie-

Tabelle 2. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Dissoziation von binuklearen Metallhydroxo-Komplexen ( $D$ ) entsprechend dem Reaktionszeitgesetz  $\frac{dc_D}{dt} = - \{k_a + k_b \cdot c_{\text{H}^+}\} \cdot c_D$

Nr.	Komplex	$k_a$ [sec <sup>-1</sup> ]	$k_b$ [M <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> ]	Bedingungen $\mu$ [M]	$t$ [°C]	Methode	Zitat
1	$\text{Be}_2(\text{OH})_2^{2+}$	keine quantitative Auswertung			25°	T-jp	36
2	$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} **$	$1 \pm 0,5$	–	0,6	25°	p-jp	37
3	$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} +$	0,4	$3,1 \pm 0,1$	3,0	25°	st-fl	38
4	$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$	0,42	3,33	3,0	25°	st-fl	39
5	$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$	$0,4 \pm 0,1$	$3,1 \pm 0,2$	3,0	25°	st-fl	40
6	$\text{Sc}_2(\text{OH})_2^{4+} **$	$10^8$	–	0,1	25°	T-jp	25
7	$\text{Ga}_2(\text{OH})_2^{4+} **$	72	–	0,5	25°	T-jp	41
8	$\text{In}_2(\text{OH})_2^{4+} **$	85	–	0,5	25°	T-jp	42
9	$\text{V}_2(\text{OH})_2^{4+}$	0,35	1,75	1,0	25°	st-fl	43
10	$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+} ***$	–	$10^5$	0,5	25°	T-jp	45
11	$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+} ***$	–	–	0,05–0,1	25°	T-jp	46
12	$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+} ****$	$\leq 5$	$5 \cdot 10^4$	0,3	3°	st-fl	47
13	$(\text{VO})_2(\text{OH})_2^{2+}$	17	215	0,3	23°	st-fl	40

\* Vom Autor fälschlich postuliertes Reaktionszeitgesetz für den Zerfall  $\frac{dc_D}{dt} = -k_a \cdot c_D$ .

\*\* Von den Autoren postuliertes Reaktionszeitgesetz für den Zerfall:  $\frac{dc_D}{dt} = -k_a \cdot c_D$ .

\*\*\* Von den Autoren fälschlich (Berichtigung siehe z. B.)<sup>48</sup> postuliertes Reaktionszeitgesetz für den Zerfall:  $\frac{dc_D}{dt} = -k_c \cdot c_D \cdot c_{\text{H}^2}$ .

\*\*\*\* Vom Autor verifiziertes Reaktionszeitgesetz für den Zerfall: (12 a)  $\frac{dc_D}{dt} = - \{k_a + k_b \cdot c_{\text{H}} + k_c \cdot c_{\text{H}^2}\} \cdot c_D$ .

+ Autoren beobachten Anionenkatalyse für Bildung und Zerfall des binuklearen Hydroxokomplexes.

T-jp = Temperatursprung

st-fl = stopped flow

p-jp = Drucksprung

runsgleichgewichtskonstanten des dimeren Komplexes und der Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten des protonierten Dimers ( $k_b = K_p \cdot K_{\text{fiss}}^{DH^+}$ ). Im Fall des dimeren Uranylkomplexes ist es möglich, die Protonierungskonstanten (für die erste und zweite Protonierungsstufe) und die Zerfallsgeschwindigkeiten für das unprotonierte ( $k_{\text{fiss}}^D$ ) das einmal protonierte ( $k_{\text{fiss}}^{DH^+}$ ) und das zweimal protonierte ( $k_{\text{fiss}}^{DH_2^{++}}$ ) Dimere zu bestimmen.

Die Abstufung:

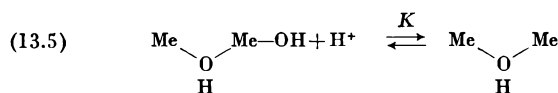
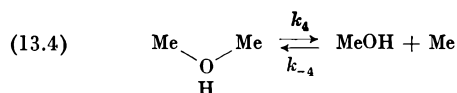
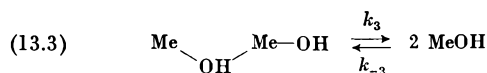
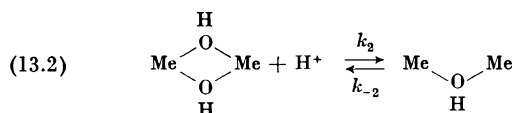
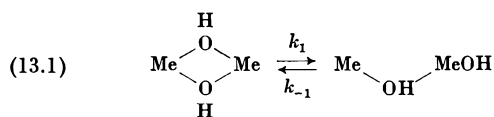
$$k_{\text{fiss}}^D = k_a = 5 \text{ sec}^{-1}, k_{\text{fiss}}^{DH^+} = 60 \text{ sec}^{-1}, k_{\text{fiss}}^{DH_2^{++}} = 900 \text{ sec}^{-1}$$

zeigt deutlich, daß die Spaltung des Dimers mit zunehmender Protonierung erleichtert wird.

Das  $k_b/k_a$ -Verhältnis hängt also sowohl von der Basizität der  $\mu$ -oxo- bzw.  $\mu$ -hydroxo-Brücke als auch von der Labilisierung, die die Brücke durch die Protonierung erfährt, ab. SUTINS Aussage trifft nur zu, falls die Labilisierung von protonierten  $\mu$ -oxo- bzw.  $\mu$ -hydroxo-Brücken unabhängig von der Art der verbrückten Kationen ist und der Basizitätsunterschied von  $\mu$ -oxo- und  $\mu$ -hydroxo-Brücken gleichfalls nicht von der Art der verbrückten Kationen abhängt. Beides scheint im allgemeinen nicht zuzutreffen.

SUTIN hat die Frage diskutiert, welche Bedeutung die Geschwindigkeitskonstanten  $k_a$  bzw.  $k_b$  bei der Zersetzung von bis-hydroxy-verbrückten Komplexen besitzen:

Sind  $k_a$  bzw.  $k_b$  spezifische Geschwindigkeiten für die Öffnung der *ersten* Hydroxybrücke oder für den Bruch der *zweiten*?<sup>39</sup> Zur Verdeutlichung dieser Frage ist im Reaktionsschema (13), in den ersten beiden Zeilen die spontane und protonenkatalysierte Spaltung der ersten  $\mu$ -Hydroxo-Brücke wiedergegeben, und die dritte und vierte Zeile enthält die spontane bzw. protonenkatalysierte Spaltung der zweiten  $\mu$ -Hydroxo-Brücke. In der fünften Zeile steht das protolytische Gleichgewicht für protonierte und unprotonierte Form des «offenen», d.h. einfach verbrückten Dimers.



Das System dieser Reaktionen ergibt unter Benutzung der «steady-state»-Näherung folgenden Ausdruck für die effektive beobachtete Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_{\text{obs}}$  des irreversiblen Zerfalls:

$$(14) \quad k_{\text{obs}} = \frac{k_1 + k_2 \cdot c_{\text{H}}}{1 + \frac{k_{-1} + k_{-2} \cdot K \cdot c_{\text{H}}}{k_3 + k_4 \cdot K \cdot c_{\text{H}}}}$$

Für  $k_{\text{obs}}$  ergeben sich im Grenzfall folgende vereinfachten Ausdrücke:

$$(a) \text{ falls } k_3 + k_4 \cdot K \cdot c_{\text{H}} \gg k_{-1} + k_{-2} \cdot K \cdot c_{\text{H}},$$

gilt:

$$(14a) \quad k_{\text{obs}} \approx k_1 + k_2 \cdot c_{\text{H}}, \text{ d.h. } k_1 = k_a; k_2 = k_b.$$

In diesem Fall ist also der direkte ( $k_1$ ) und protonenkatalysierte ( $k_2$ ) Bruch der *ersten* Hydroxo-Brücke im intakten Komplex der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für den irreversiblen Zerfall der Isopolybase.

(b) Falls gilt:

$$k_3 + k_4 \cdot K \cdot c_{\text{H}} \ll k_{-1} + k_{-2} \cdot K \cdot c_{\text{H}};$$

$$k_{-2} \ll k_{-1} \text{ sowie } k_2 \cdot c_{\text{H}} \ll k_{-1},$$

ergibt sich:

$$(14b) \quad k_{\text{obs}} \approx K_1 \cdot k_3 + K_1 \cdot K \cdot k_4 \cdot c_{\text{H}} \text{ mit } K_1 = k_1/k_{-1},$$

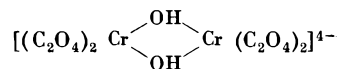
$$\text{d.h. } k'_a = K_1 \cdot k_3 \text{ und } k'_b = K_1 \cdot K \cdot k_4.$$

Hier ist also offensichtlich der direkte und protonenkatalysierte Bruch der *zweiten* Hydroxy-Brücke der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für den Zerfall des Komplexes.

Ob Grenzfall (a) oder (b) vorliegt, hat entsprechende Konsequenzen für die *Bildung* des binuklearen Komplexes:

Im Fall (a) müßte bei schneller vorgelagerter Bildung des einfach verbrückten Komplexes der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Bildung des Endkomplexes das *Schließen* der *zweiten*  $\mu$ -Hydroxy-Brücke sein.

Die bereits zitierten Untersuchungen von GRANT und HAMM<sup>33</sup> zur Bildung des Komplexes



scheinen für diesen Komplex einen solchen Mechanismus zu bestätigen. Ist im Gegensatz dazu das Schließen der *ersten*  $\mu$ -Hydroxy-Gruppe geschwindigkeitsbestimmend [Gl. (15)] für die Bildung des binuklearen MeOH-Komplexes, so ergibt sich, wie Gl. (15 a) zeigt, eine interessante formale Ähnlichkeit zwischen normaler Komplexbildung und dem geschwindigkeitsbestimmenden Primärschritt der Bildung des dimeren OH-verbrückten Komplexes.

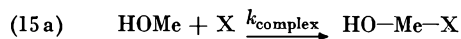


Tabelle 3

Nr.	Reaktanden	$k_{-3}$ [M <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> ]	$k_{-4}$ [M <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> ]	$k_{-5}$ [M <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> ]	$\mu$ [M]	$t$ °C	$K_o$ [M <sup>-1</sup> ]	$k_{\text{transf}}^{\text{I}}(\text{MeOH} \dots \text{MeOH})$ [sec <sup>-1</sup> ]	$k_{\text{transf}}^{\text{II}}(\text{MeOH} \dots \text{Me})$ [sec <sup>-1</sup> ]	$k_{\text{transf}}^{\text{III}}(\text{Me} \dots \text{Me})$ [sec <sup>-1</sup> ]	$k_{\text{H}_2\text{O exch}}^{\text{I}}(\text{MeOH})$ [sec <sup>-1</sup> ]	$k_{\text{H}_2\text{O exch}}^{\text{II}}(\text{Me})$ [sec <sup>-1</sup> ]	Zitat
1	FeOH <sup>2+</sup> + FeOH <sup>2+</sup>	35 ± 3	—	—	0	25	5 · 10 <sup>-3</sup>	7 · 10 <sup>3</sup>	—	—	~ 10 <sup>4</sup>	—	40
1a	FeOH <sup>2+</sup> + Fe <sup>3+</sup>	—	2,5 · 10 <sup>-2</sup>	—	0	25	5 · 10 <sup>-4</sup>	—	50	—	—	10	40
1'	FeOH <sup>2+</sup> + FeCl <sup>2+</sup>	9	—	—	0	25	5 · 10 <sup>-3</sup>	1,8 · 10 <sup>3</sup>	—	—	~ 10 <sup>4</sup>	—	40
1''	FeOH <sup>2+</sup> + FeSCN <sup>2+</sup>	7	—	—	0	25	5 · 10 <sup>-3</sup>	1,4 · 10 <sup>3</sup>	—	—	~ 10 <sup>4</sup>	—	40
1'''	FeOH <sup>2+</sup> + FeSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	30	—	—	0	25	1,5 · 10 <sup>-2</sup>	2 · 10 <sup>3</sup>	—	—	~ 10 <sup>4</sup>	—	40
2	VOOH <sup>+</sup> + VOOH <sup>+</sup>	10 <sup>4</sup>	—	—	0	25	2 · 10 <sup>-1</sup>	5 · 10 <sup>4</sup>	—	—	~ 3 · 10 <sup>4</sup>	—	40
2a	VOOH <sup>+</sup> + VO <sup>2+</sup>	—	1	—	0	25	1,5 · 10 <sup>-2</sup>	—	66	—	—	300	40
3	UO <sub>2</sub> OH <sup>+</sup> + UO <sub>2</sub> OH <sup>+</sup>	2 · 10 <sup>6</sup>	—	—	0,5	3	0,365	≲ 10 <sup>6</sup>	—	—	≲ 10 <sup>8</sup>	—	47
3a	UO <sub>2</sub> OH <sup>+</sup> + UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	—	3 · 10 <sup>4</sup>	—	0,5	3	0,165	—	2 · 10 <sup>5</sup>	—	—	10 <sup>5</sup>	47
3b	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	—	—	10	0,5	3	0,057	—	—	≈ 200	—	10 <sup>5</sup>	47
4a	VOH <sup>2+</sup> + V <sup>3+</sup>	—	0,13**	—	1	25	0,01	—	13	—	—	8-10*	44
5	ScOH <sup>2+</sup> + ScOH <sup>2+</sup>	3 · 10 <sup>8</sup>	—	—	0,1	25	2 · 10 <sup>-2</sup>	1,5 · 10 <sup>3</sup>	—	—	10 <sup>6</sup> (?)***	10 <sup>6</sup>	25
6	CaOH <sup>2+</sup> + CaOH <sup>2+</sup>	3,2 · 10 <sup>2</sup>	—	—	0	25	5 · 10 <sup>-3</sup>	6 · 10 <sup>4</sup>	—	—	2 · 10 <sup>3</sup> ***	—	41
7	InOH <sup>2+</sup> + InOH <sup>2+</sup>	3,6 · 10 <sup>4</sup>	—	—	0	25	5 · 10 <sup>-3</sup>	7 · 10 <sup>-6</sup>	—	—	3 · 10 <sup>5</sup>	—	43
8	CuOH <sup>+</sup> + CuOH <sup>+</sup>	10 <sup>8</sup> ****	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

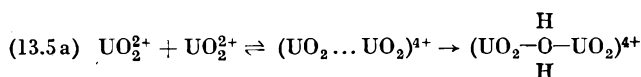
\* Abgeschätzt aus der nicht hydroxylionenkatalysierenden Komplexbildung für VN<sub>3</sub><sup>2+</sup> und VSCN<sup>2+</sup> 51, 52.

\*\* Berechnet aus der Zerfallskinetik<sup>44</sup> und der Gleichgewichtskonstanten für die Bildung von V<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>4+</sup> 53.

\*\*\* 10<sup>6</sup>sec<sup>-1</sup> ist die Wasseraustauschrate für Sc<sup>3+</sup>, bestimmt nach<sup>54</sup> aus der Komplexbildungs-Geschwindigkeitskonstante Sc<sup>3+</sup> Murexid, s. G. GEIER, *Ber. Bunsenges.* 69 (1965) 617, während die Austauschraten 2 · 10<sup>3</sup> sec<sup>-1</sup> und 3 · 10<sup>5</sup> sec<sup>-1</sup> für GaOH<sup>2+</sup> bzw. ScOH<sup>2+</sup> aus der Komplexbildungsgeschwindigkeit MeOH<sup>2+</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> abgeschätzt wurden, s. J. MICELI und J. STUCHER, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 6967.

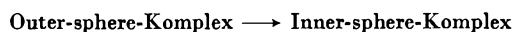
\*\*\*\* Abgeschätzt von G. Schwarzenbach<sup>42</sup>





vollzieht sich mit einer Transformationsgeschwindigkeit, die etwa um zwei Größenordnungen unter der Wasseraustauschgeschwindigkeit des nicht hydrolysierten Uranylions liegt. Dieser Sachverhalt, der tatsächlich auf eine weitgehende kinetische Analogie zwischen Komplexbildung und der Bildung von binuklearen MeOH-Komplexen hindeutet, bedarf der Erläuterung:

Bei der Komplexbildung von Metallionen stimmt die Transformationsgeschwindigkeitskonstante für den Prozeß:



in den meisten Fällen sehr gut mit der Wasseraustauschrate des komplexbildenden Kations überein: Es handelt sich bei dem Austausch von Solvatmolekülen formal also um eine Reaktion, die einem  $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus folgt. Wie STREHLOW zeigen konnte<sup>54</sup>, müssen sowohl bei der Komplexbildung (der Ligand) als auch beim Wasseraustausch (das neu hereinkommende Wassermolekül) unter vorübergehender Erhöhung der Koordinationszahl des Kations- in die innere Hydratationssphäre des Kations eindringen. Dabei wird schließlich die Solvat-hülle unter Aufnahme des neuen Wassermoleküls – oder des Komplexbildners – und Abgabe eines alten Wassermoleküls reorientiert, womit der Einzelprozeß der Komplexbildung oder des Wasseraustauschs abgeschlossen ist. Es stellt sich heraus, daß die für diesen Prozeß aufzuwendende Aktivierungsenergie (und damit auch die Transformationsgeschwindigkeit) im wesentlichen von den Eigenschaften des betreffenden Metallions und kaum von den Eigenschaften des hereinkommenden Liganden bestimmt wird.

Daß bei der Bildung binuklearer MeOH-Komplexe (jedenfalls in den bisher behandelten Fällen) die gleichen Gesetzmäßigkeiten herrschen wie für Komplexbil-

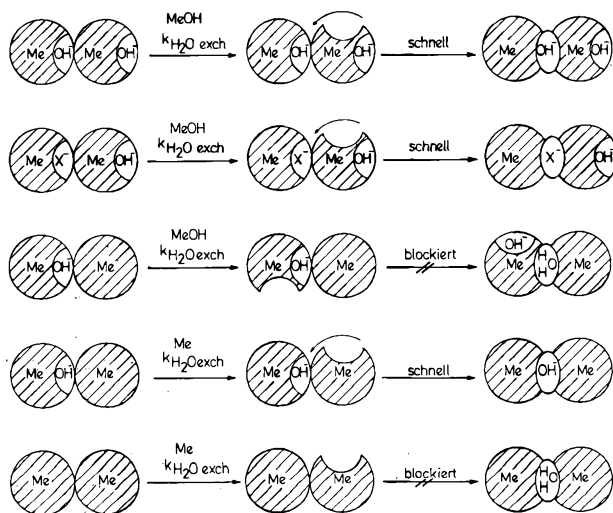


Abb.3

dung und Wasseraustausch, wird verständlich, wenn man bedenkt, daß bei der Brückenbildung im wesentlichen ein Hydroxidion (an dem als Anhängsel ein Metallion sitzt) als Ligand in die innere Solvatationssphäre des Reaktionspartners eindringen muß.

In Abb. 3 sind die aus den Beispielen 1 bis 4 a der Tabelle 3 gefolgerten Gesetzmäßigkeiten noch einmal schematisch dargestellt. Abb. 3 (dritte Zeile) macht deutlich, warum bei der Vereinigung eines Metallions mit einem Metallmonohydroxo-Kation die relativ geringe Wasseraustauschrate (genauer: Hydrathüllen-Penetrationsrate) des Metallions der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für das Schließen der Brücke ist und nicht die viel höhere Wasseraustauschgeschwindigkeit des Metallmonohydroxo-Kations:

Aus elektrostatischen Gründen weist das Hydroxyllion immer auf das im Kontaktkomplex benachbarte Metallkation. Ein Wasseraustausch (genauer gesagt: eine die weitere Reaktion einleitende Deformation der Hydrathülle) am Metallmonohydroxo-Kation vollzieht sich also stets an Stellen, die für einen Brückenschluß nicht zur Verfügung stehen, d. h. nicht an der kritischen Berührungsfäche beider Kationen. An diesem Bild ändert auch die Tatsache nichts, daß die Hydroxylgruppe im Kontaktkomplex schnell zwischen beiden Kationen mittels Protonenaustausch hin- und herspringen kann. Denn stets hält sich das «Defektproton» (nämlich die Hydroxylgruppe) bevorzugt an der Kontaktstelle zwischen beiden Kationen auf. Es muß demnach dieses Hydroxyllion zur Einleitung des Brückenschlusses in die Hydrathülle des nicht hydrolysierten Metallions eindringen, und damit ist zu erwarten, daß der Wasseraustausch (bzw. die Transformationsgeschwindigkeit) des Metallions (und nicht die meist wesentlich höhere Transformationsgeschwindigkeit bzw. Wasseraustauschrate des Metallhydroxo-Ions) die Geschwindigkeit der Reaktion (13.4 a) bestimmt. Aus dem gleichen Grunde erweist sich auch bei der Vereinigung eines Metallhydroxokations und eines Metallanionen-Komplexes (Abb. 3, zweite Zeile) der Wasseraustausch des Metallhydroxo-Kations als geschwindigkeitsbestimmend (Tabelle 3: 1', 1'', 1''': Hier wird die Brücke durch das komplex gebundene Anion  $\text{x}^-$  geschlossen, das in die Hydrathülle des Metallhydroxo-Kations eindringt.

Nach dem in Abb. 3 dargestellten Modell wird gleichfalls verständlich, warum die Vereinigung zweier nicht hydrolysierten Kationen stark gehemmt ist und sich um Größenordnungen langsamer vollzieht, als der Wasseraustauschrate am Metallion entspricht.

Die Reaktion ist deswegen «verboten», weil das in die Hydrathülle hereinkommende Hydratwasser des «angreifenden» Metallions die Brücke nicht schließen kann, weil die möglichen Koordinationsstellen des Sauerstoffs dieses Wassermoleküls durch Protonen blockiert sind.

Die Beispiele 5, 6 und 7 der Tabelle 3 bestätigen jedoch das hier entworfene Bild nicht: Die von den Auto-

ren angegebenen Geschwindigkeitskonstanten ergeben jeweils Transformationsgeschwindigkeiten, die um den Faktor 30 bis 150 über den Wasseraustauschraten liegen. Es ist möglich, daß die für  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  und  $\text{Sc}^{3+}$  ermittelten kinetischen Daten aus methodischen Gründen zu groß sind: die drei Metallionen wurden mit einer Relaxationsmethode untersucht. MARGERUM hat einem sorgfältigen Vergleich der kinetischen Daten für die Zersetzung des binuklearen Komplexes  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ , die zum einen mit einer Relaxationsmethode<sup>37</sup>, zum anderen mit der Stopped-flow-Methode bestimmt wurden, angestellt. Er hat dabei gezeigt, daß vielfach die Genauigkeit eines Relaxationsverfahrens nicht ausreicht, um bei Messungen im Quasi-Gleichgewicht das *vollständige* Reaktionszeitgesetz zu erfassen. In diesem Fall wies MARGERUM nach<sup>38</sup>, daß die relaxationspektrometrische Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für die *Bildungsreaktionen* des binuklearen Komplexes fehlerhaft sein muß und zu hoch ausfällt. (Hingegen ist die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für den unkatalsierten *Zerfall* des Komplexes auch aus Relaxationsuntersuchungen relativ zuverlässig.)

Es muß daher vorläufig offen bleiben, ob die zu hohen Transformationsgeschwindigkeiten für  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  und  $\text{In}^{3+}$  reell sind, d.h. typisch für die Elemente der 3. Haupt- und Nebengruppe, oder ob die angegebenen kinetischen Daten aus systematischen oder sonstigen Gründen revidiert werden müssen. Mit Ausnahme dieser drei Fälle ordnen sich jedoch alle in Tabelle 3 aufgeführten Reaktionen zwanglos in das Schema der Komplexbildungskinetik der Metallionen ein, so daß die Bildung dimerer Metallhydroxo-Komplexe keine Reaktion *sui generis* zu sein scheint.

### 2c3 Bildung und Zerfall von polynuklearen Metallhydroxo-Komplexen

Bisher ist erst in drei Fällen die Kinetik des irreversiblen Zerfalls von höhernuklearen MeOH-Komplexen in angesäuerten Lösungen untersucht worden.

Während MARGERUM und Mitarbeiter den Zerfall des tetranuklearen Nickelkomplexes  $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$  untersuchten<sup>55</sup>, beschäftigten sich FREI und WENDT mit der Säurezersetzung des hexanuklearen Wismuthylkomplexes  $\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$ <sup>23</sup> und des tetranuklearen Bleikomplexes  $\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$ <sup>56</sup>. Versuche, die Bildungs- und Zerfallskinetik des Bismuthylkomplexes mit relaxationskineti-

schen Methoden aufzuklären, erwiesen sich wegen der Kompliziertheit der Reaktionszeitgesetze als wenig erfolgreich<sup>23</sup>.

Dagegen ergibt die Untersuchung des irreversiblen Zerfalls dieser Komplexspezies in angesäuerten Lösungen eindeutige Ergebnisse, die ihrerseits Rückschlüsse auf die Bildungskinetik zulassen. Während im Falle des Nickel- und des Wismuthkomplexes der Zerfall der angegebenen Spezies  $[\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$  und  $\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}^{6+}]$  beobachtet wird, wird direkt beim Zumischen von überschüssiger Säure zu vorhydrolysierten Blei-II-Perchloratlösungen wahrscheinlich in einer sehr schnellen Reaktion aus dem «geschlossenen»  $\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$ -Komplex unter Aufnahme von zwei Protonen eine «offene» Form  $\text{Pb}_4(\text{OH})_6$  gebildet (Abb. 4), deren relativ langsamer Zerfall untersucht werden kann<sup>56</sup>.

Sämtliche höhernuklearen Komplexe zerfallen monomolekular, und dieser Zerfall wird zusätzlich durch Protonen katalysiert.

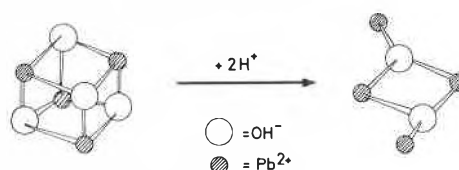


Abb. 4

Jedoch beobachtet man beim Zerfall der Blei- und Wismuthkomplexe, daß im Reaktionszeitgesetz des Zerfalls noch weitere Terme zu berücksichtigen sind, in denen die Reaktionsordnung des MeOH-Komplexes  $n_{\text{Poly-MeOH}} = \frac{1}{2}$  ist.

Das verallgemeinerte Reaktionszeitgesetz für den irreversiblen Zerfall der drei untersuchten Komplexe ist in Gl. (19) dargestellt.

$$(19) \quad \frac{dc_{\text{Poly-MeOH}}}{dt} = - \left\{ (k_6 + k_7 \cdot c_{\text{H}}) \cdot c_{\text{Poly-MeOH}} + (k_8 + k_9 \cdot c_{\text{H}}) \cdot c_{\text{Poly-MeOH}}^{\frac{1}{2}} \right\}$$

In Tabelle 4 sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für den Zerfall der Nickel-, Blei- und Wismuth-Hydroxokomplexe sowie die Bedingungen, unter denen die Untersuchungen durchgeführt wurden, zusammengestellt.

Tabelle 4. Kinetische Daten für die Säurezerlegung verschiedener polynuklearer MeOH-Komplexe [s. Gl. (19)]

Spezies	$k_6$ [sec <sup>-1</sup> ]	$k_7$ [M <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> ]	$k_8$ [M <sup>1/2</sup> sec <sup>-1</sup> ]	$k_9$ [M <sup>-1/2</sup> sec <sup>-1</sup> ]	$\mu$ [M]	$t$ [°C]	Zitat
$\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$	$5 \pm 3^*$	$(7 \pm 0,5) \cdot 10^3$	0	0	1,5	25	55
$\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$	$8 \pm 5$	$(4 \pm 1) \cdot 10^3$	$0,4 \pm 0,1$	$200 \pm 30$	1,0	3	56
$\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$	0,15	0,25	0	0,034	3	20	23

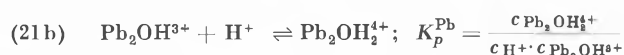
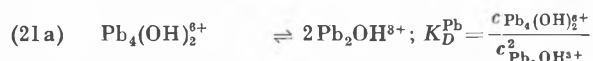
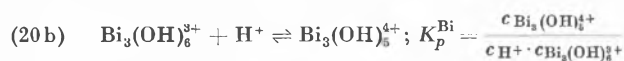
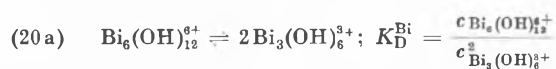
\* Nachträgliche Auswertung der Ergebnisse von MARGERUM entsprechend Gl. (19)<sup>55</sup>.

Die ersten beiden Terme in Gl. (19) entsprechen dem direkten und protonenkatalysierten Zerfall der jeweiligen Komplexspezies. Dies ist so zu interpretieren, daß im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt entweder unmittelbar ( $k_8$ ) oder nach vorheriger Addition eines Protons ( $k_7$ ) eine MeOH-Bindung in den intakten polynuklearen Komplexen gelöst wird und sodann der Komplex in einer schnellen Folgereaktion vollständig zerfällt.

(MARGERUM und Mitarbeiter, die im Fall des Nickelkomplexes  $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$   $k_6$  für definit O angesehen haben, interpretieren den im zweiten, protonenabhängigen Term in Gl. (19) beschriebenen Zerfallsprozeß ( $k_7$ ) etwas anders, indem sie zwei in ihrer Geschwindigkeit vergleichbare Folgeschritte als geschwindigkeitsbestimmende Reaktionen für den Zerfall annehmen: a) Schnelles Öffnen und Schließen einer MeOH-Bindung. b) Die Protonenaddition an die geöffnete Bindung. Sie nehmen an, daß, sobald die Protonenaddition [die mit dem Schließen der Bindung konkurriert] erfolgt ist, der Komplex total zerfällt. Mit dieser Hypothese erklären sie eine Abnahme der Geschwindigkeitskonstante  $k_7$  bei der Erhöhung der Protonenkonzentration. Bei genügend hohen Protonenkonzentrationen folgt jeder Öffnung der OH-Bindung sofort die Protonierung. An anderer Stelle<sup>47, 35</sup> ist jedoch darauf hingewiesen worden, daß die gleiche Beobachtung auch durch ein einfaches schnelles protolytisches Gleichgewicht zu erklären ist.)

Der dritte und vierte Term in Gl. (19) kann nur erklärt werden, wenn die Poly-MeOH-Komplexe in einem schnellen Dissoziationsgleichgewicht in Untereinheiten vom halben Molekulargewicht dissoziieren können und der irreversible Zerfall dieser Untereinheiten einen parallelen Reaktionsweg eröffnet.

Dies ist in Gl. (20a) und (21a) für die Blei- bzw. Wismuthkomplexe erläutert. Sowohl die Dissoziationsgleichgewichte ( $K_D$ ) als auch die Protonierungsgleichgewichte ( $K_P$ ) (20b) und (21b) sind schnelle, d.h. stets eingestellte Gleichgewichte.



Der dritte und vierte Term in Gl. (19) erfaßt den Anteil der Poly-MeOH-Komplexe, der über den spontanen und den protonenkatalysierten Zerfall der halben Komplexuntereinheit verschwindet. Für den Fall der irreversiblen Zersetzung des Bleikomplexes  $\text{Pb}_4(\text{OH})_8^{6+}$  ist dies in Gl. (22) noch einmal verdeutlicht, um den Zusammenhang zwischen den phänomenologischen Geschwin-

digkeitskonstanten  $k_8$  und  $k_9$  entsprechend Ansatz Gl. (19) und den echten Geschwindigkeitskonstanten  $k_8^*$  und  $k_9^*$  zu erläutern.

$$(22) \quad \frac{dc_{\text{Pb}_4(\text{OH})_8^{6+}}}{dt} = (k_6 + k_7 \cdot c_{\text{H}^+}) \cdot c_{\text{Pb}_4(\text{OH})_8^{6+}} + \frac{1}{2} k_8^* \cdot c_{\text{Pb}_2\text{OH}_4^{3+}} + \frac{1}{2} k_9^* \cdot c_{\text{Pb}_2\text{OH}_4^{3+}}$$

$$(22a) \quad c_{\text{Pb}_2\text{OH}_4^{3+}} = (K_D^{\text{Pb}})^{-1/2} \cdot c_{\text{Pb}_4(\text{OH})_8^{6+}}^{1/2}$$

$$(22b) \quad c_{\text{Pb}_4(\text{OH})_8^{6+}} = (K_P^{\text{Pb}}) \cdot c_{\text{H}^+} \cdot (K_D^{\text{Pb}})^{-1/2} \cdot c_{\text{Pb}_2(\text{OH})_4^{3+}}$$

Falls gilt:

$$c_{\text{Pb}_2\text{OH}_4^{3+}}; c_{\text{Pb}_2\text{OH}_4^{3+}} \ll c_{\text{Pb}_4(\text{OH})_8^{6+}}$$

kann gesetzt werden:

$$c_{\text{Pb}_4(\text{OH})_8^{6+}} = c_{\text{Pb}_2(\text{OH})_4^{3+}} \text{ (total),}$$

und man erhält aus dem Vergleich von Gleichungen (19) und (22) folgende Beziehung:

$$(23a) \quad k_8 = \frac{1}{2} k_8^* (K_D^{\text{Pb}})^{-1/2}$$

$$(23b) \quad k_9 = \frac{1}{2} k_9^* (K_D^{\text{Pb}})^{-1/2} \cdot (K_P^{\text{Pb}})$$

Von den in Tabelle 4 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten sind unmittelbar miteinander vergleichbar nur die Werte für  $k_6$ .

Alle drei Poly-MeOH-Komplexe erweisen sich als relativ inert, d.h. sie zerfallen langsam; dies gilt aber ganz besonders für die hexanuklearen Komplexe des Wismuths ( $k_6 \approx 0,1 \text{ sec}^{-1}$ ).

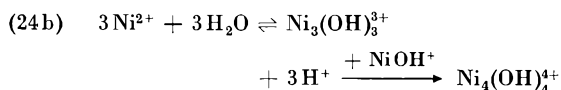
Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_7$  sind das Produkt aus den Protonierungsgleichgewichtskonstanten der Poly-MeOH-Komplexe und der Zerfallsgeschwindigkeit der protonierten Poly-MeOH-Komplexe. Der besonders niedrige Wert von  $k_7$  für den Wismuthylkomplex läßt darauf schließen, daß dieser nur sehr schwer protoniert werden kann (insbesondere aus Gründen der Coulomb-Abstoßung) und/oder die protonierte Form nur langsam zerfällt.

Entsprechend kann man aus dem sehr niedrigen Wert für  $k_9$  im Fall der Wismuthylkomplexe schließen, daß wahrscheinlich die Konstante  $K_D^{\text{Bi}}$  sehr groß ist, d.h. nur sehr wenig Trimere  $[\text{Bi}_3(\text{OH})_6^{4+}]$  im Gleichgewicht neben dem Hexameren vorliegen, diese ihrerseits schwer zu protonieren sind und/oder die protonierte Spezies  $\text{Bi}_3(\text{OH})_6^{5+}$  außerdem nur langsam zerfällt. Das Reaktionszeitgesetz für die *Bildungsreaktion* in der Tabelle 4 aufgeführten Poly-MeOH-Komplexe läßt sich aus dem Reaktionszeitgesetz für den Zerfall und der Gleichgewichtskonstante für die Bildung der Komplexe ableiten.

Es lautet z. B. für den tetranuklearen Nickelkomplex:

$$(24a) \quad \frac{dc_{\text{Ni}_4(\text{OH})_8^{4+}}}{dt} \text{ (Bildung)} = k_{-6} \cdot c_{\text{Ni}_2^{2+}}^2 \cdot c_{\text{H}^+}^{-4} + k_{-7} \cdot c_{\text{Ni}_2^{2+}}^4 \cdot c_{\text{H}^+}^{-8}$$

Erster und zweiter Term sind nach dem kinetischen «core and link»-Mechanismus zu erklären: In einem schnellen Vorgleichgewicht wird aus den Monomeren  $\text{Ni}^{2+}$  bzw.  $\text{NiOH}^+$  schnell ein Trimeres aufgebaut, und die Addition der letzten Monomer-Einheit ist geschwindigkeitsbestimmend für die Bildung des Tetrameren:



Auch ein Mechanismus, der ein schnelles Gleichgewicht zwischen Monomeren und einem «offenen» Tetrameren vorsieht und als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die Formierung des «geschlossenen» Komplexes annimmt, ist formal mit dem Reaktionszeitgesetz (24 a) im Einklang.

Die *Bildungskinetik* für den Bleikomplex ergibt entsprechend Gl.(22) ein Reaktionszeitgesetz mit vier Termen:

$$(24c) \quad \left( \frac{dc_{\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}}}{dt} \right) (\text{Bildung}) \\ = k_{-6} c_{\text{Pb}}^4 \cdot c_{\text{H}^+}^{-2} + k_{-7} c_{\text{Pb}}^4 \cdot c_{\text{H}^+}^{-1} + k_{-8} \cdot c_{\text{Pb}}^2 \cdot c_{\text{H}^+}^{-1} + k_{-9} \cdot c_{\text{Pb}}^2$$

Der dritte und vierte Term beschreibt dann den Zusammentritt eines  $\text{Pb}^{2+}$  und eines  $\text{PbOH}^+$ -Kations ( $k_{-8}$ ) bzw. zweier  $\text{Pb}^{2+}$ -Kationen  $k_{-9}$  zu den Dimeren  $\text{Pb-OH-Pb}^{3+}$  bzw.  $\text{Pb-OH}_2\text{-Pb}^{4+}$  [vgl. auch die Bildung der dimeren  $\text{Me}_2(\text{OH})_2$ -Komplexe Gl.(13.4a) und (13.5b)].

Entsprechend taucht im Reaktionszeitgesetz für die Bildung des Wismuthylkomplexes ein Term auf, der die Bildung der trimeren Untereinheit  $\text{Bi}_3(\text{OH})_5^{4+}$  beschreibt, welche nach Gl.(20a) und (20b) im schnellen Gleichgewicht mit dem Hexameren existiert.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß für die Bildung komplizierter höher aggregierter Metallhydroxy-Komplexe sowohl das kinetische «core and link»-Prinzip verifiziert werden kann, als auch als zweiter Reaktionsweg der Aufbau von Untereinheiten, die sich schnell zum kompletten und stabilen Gesamtkomplex vereinigen, beobachtet wird.

#### Ausblick

Die polynuklearen Metallhydroxo-Komplexe stehen thermodynamisch formal zwischen den monomeren Metallhydroxo-Komplexen und den Metallhydroxiden bzw. -oxidhydraten. Der Prozeß der technisch sehr wichtigen Fällung bzw. Wiederauflösung von Metallhydroxiden bzw. -oxyhydraten verläuft häufig über die metastabile Stufe polynuklearer Metallhydroxo-Komplexe.

Es ist zu hoffen, daß eine Vertiefung des Wissens über die Bildungs- und Zerfallskinetik höher aggregierter Metallhydroxo-Komplexe den Zugang zur Fällungs- und Auflösungskinetik der Metallhydroxide erleichtert.

*Danksagung:* Der Autor dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung des Projektes «Kinetik von Metallhydroxo-Komplexen».

- 1 a) Einzelzitate siehe in L. G. SILLÉN und A. E. MARTELL, *Stability Constants*, The Chemical Society, London, Burlington House, 1964. b) Jüngste Zusammenfassung: L. G. SILLÉN, *Pure Appl. Chem.* 17 (1968) 55.
- 2 N. BJERRUM, *Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter, Naturvidensk. Math. Afdel.* 4 (1906) 1.
- 3 H. L. JOHNSTON und H. L. LELAND, *J. Amer. Chem. Soc.* 60 (1938) 1439.
- 4 R. M. MILBURN und W. C. VOSBURGH, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 1352.
- 5 W. SCHNEIDER, *Einführung in die Koordinationschemie*, Springer, 1968, S. 43.
- 6 J. MATTOCK, *Acta Chem. Scand.* 8 (1954) 777.
- 7 a) B. JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA, *Paper of the Symposium, «Theory on Structure of Complex Compounds»*, Wrocław, 1962, S. 1. b) *Proceedings of the International Conference on Coordination Chemistry*, Vienna 1964, S. 83. c) *Coord. Chem. Rev.* 3 (1968) 255. d) B. JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA und W. WOJCIECHOWSKI, *Trans. Met. Chem.* 6 (1970) 1.
- 8 V. A. MARONI und T. G. SPIRO, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 188.
- 9 T. G. SPIRO, D. H. TEMPLETON und A. ZALKIN, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 856.
- 10 V. A. MARONI und T. G. SPIRO, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 183.
- 11 H. KAKIHANA und L. G. SILLÉN, *Acta Chem. Scand.* 10 (1956) 985.
- 12 A. OLIN, *Acta Chem. Scand.* 14 (1960) 126.
- 13 K. A. BURKOV, L. S. LILIĆ und L. G. SILLÉN, *Acta Chem. Scand.* 19 (1956) 14.
- 14 A. OLIN, *Acta Chem. Scand.* 13 (1959) 1791.
- 15 M. ÅRBERG, *Acta Chem. Scand.* 23 (1969) 791.
- 16 T. G. SPIRO, S. E. ALBERTON, J. RENNER, A. TERZIS, R. BILS und P. SALTMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 7271.
- 17 M. D. DANFORTH, H. A. LEVY und P. A. ACRON, *J. Chem. Physics* 31 (1959) 1458.
- 18 M. EIGEN und W. KRUSE, *Z. Naturf.* 18b (1963) 857.
- 19 a) D. L. COLE, E. M. EYRING, D. RAMPTON, A. SILZARS und R. P. JENSEN, *J. Physic. Chem.* 71 (1967) 2771. b) L. P. HOLMS, D. L. COLE und E. M. EYRING, *J. Physic. Chem.* 72 (1968) 301. c) L. D. RICH, D. L. COLE und E. M. EYRING, *J. Physic. Chem.* 73 (1969) 713. d) G. HEMMES, L. D. RICH, D. L. COLE und E. M. EYRING, *J. Physic. Chem.* 74 (1970) 2859. e) P. HEMMES, L. D. RICH, D. L. COLE und E. M. EYRING, *J. Physic. Chem.* 75 (1971) 929.
- 20 M. EIGEN und L. DE MAEYER, *Relaxation Methods*, in *Technique of Organic Chemistry*, Vol. VIII, Teil II, S. 895 ff.; S. C. FRIESS und E. S. LEWIS (A. WEISSBERGER, ed.), Interscience, New York 1964.
- 21 F. J. ROUGHTON und B. CHANCE, *Rapid Reactions*, in *Technique of Organic Chemistry*, Vol. VIII, Teil II, S. 703 ff. S. C. FRIESS und E. S. LEWIS (A. WEISSBERGER ed.), Interscience, New York 1964.
- 22 C. SCHWARZENBACH und H. WENGER, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 644.
- 23 V. FREI, G. MAGES und H. WENDT, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 77 (1973) 243.
- 24 M. EIGEN, W. KRUSE, G. MAASS und L. DE MAEYER, in *Progress in Reaction Kinetics* 2 (1964) 287.
- 25 D. L. COLE, L. D. RICH, J. D. OWEN und E. M. EYRING, *Inorg. Chem.* 8 (1968) 682.
- 26 E. M. EYRING, *Nobel Symposium «Fast Reactions and Primary Processes in Chemical Kinetics»* (C. CLAESON ed.), Interscience, New York 1967.
- 27 D. D. PERRIN, *J. Chem. Soc.* 1960, 3189.
- 28 E. M. EYRING, «Fast Ionic Reactions», in *Physical Chemistry*, (H. EYRING, D. HENDERSON und W. JOST, ed.), Academic Press, New York/London 1970.
- 29 L. DE MAEYER und K. KUSTIN, *Ann. Rev. Physic. Chem.* 14 (1963) 5.
- 30 E. STIASNY, in *Gerberei Chemie*, Steinkopf, Dresden 1931.
- 31 H. T. HALL und H. EYRING, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 782.
- 32 E. S. SCOTT, *J. Chem. Ed.* 31 (1954) 168.
- 33 D. M. GRANT und R. E. HAMM, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 3006.
- 34 D. M. GRANT und R. E. HAMM, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 4166.
- 35 A. A. EL AWADI und Z. Z. HUGUS jr., *Inorg. Chem.* 10 (1971) 1415.

- 36 H. DIEBLER und M. EIGEN, *Z. physik. Chem.* 20 (1959) 299.  
 37 H. WENDT, *Z. Elektrochem.* 66 (1962) 236.  
 38 B. SOMMER und D. W. MARGERUM, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 2517.  
 39 H. N. PO und N. SUTIN, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 428.  
 40 B. LUTZ und H. WENDT, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 74 (1970) 372.  
 41 J. OWEN und E. M. EYRING, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32 (1970) 2217.  
 42 G. SCHWARZENBACH, *Pure & Appl. Chem.* 5 (1962) 377.  
 43 E. M. EYRING und D. OWEN, *J. Physic. Chem.* 74 (1970) 1825.  
 44 T. M. NEWTON und F. B. BAKER, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 569.  
 45 M. P. WHITTAKER, E. M. EYRING und E. DIBBLE, *J. Physic. Chem.* 69 (1965) 2319.  
 46 G. ATKINSON und P. A. HURWITZ, *J. Physic. Chem.* 71 (1967) 4142.  
 47 V. FREI und H. WENDT, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 74 (1970) 593.  
 48 M. P. WHITTAKER, J. ASSAY und E. M. EYRING, *J. Physic. Chem.* 70 (1966) 1005.  
 49 C. DAVIES, *Ion Association*, Butterworths, London 1962.  
 50 R. M. FUOSS, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 5059.  
 51 B. R. BAKER, N. SUTIN und T. W. WELDE, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 1948.  
 52 J. H. ESPENSON und J. H. PLADZIEWIDZ, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 1380.  
 53 M. DUMPIERREZ und F. BRITO, *Ann. Quim.* 64 (1968) 115.  
 54 H. STREHLOW und W. KNOCH, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 73 (1969) 427.  
 55 G. B. KOLSKI, N. K. KILDAHL und D. W. MARGERUM, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 1211.  
 56 V. FREI und H. WENDT, *Z. physik. Chem. (N. F.)* 1973, im Druck.

## 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)

## Préparation des perchlorates d'aluminium, de gallium et d'indium anhydres en solution méthanolique\*

### Summary

The aluminium, gallium, indium anhydrous perchlorates are prepared in methanolic solution by double decomposition of their halides,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{InI}_3$ , respectively, by silver perchlorate. The reaction is surveyed by potentiometric method with a silver electrode.

### I. Introduction

Au cours de récents travaux<sup>1</sup>, nous avons été amenés à nous intéresser aux propriétés acido-basiques des cations  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  et  $\text{In}^{3+}$  dans le méthanol anhydre. Les sels utilisés étaient des perchlorates, l'ion  $\text{ClO}_4^-$  présentant en effet l'avantage d'être peu complexant.

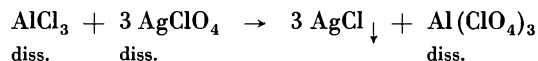
La préparation des solutions a posé le problème de l'élimination de l'eau. En effet, comme de nombreux autres perchlorates solides, ceux des métaux IIIb cristallisent avec plusieurs molécules d'eau et divers hydrates sont signalés<sup>2,3</sup>. Les quelques travaux cités par la littérature concernant le comportement thermique des perchlorates d'aluminium<sup>3,4</sup>, de gallium et d'indium<sup>4</sup> montrent que leur déshydratation s'effectue de façon complexe et l'obtention des composés anhydres de cette manière est problématique. C'est pourquoi nous avons adopté une méthode indirecte permettant la préparation des perchlorates anhydres à l'état dissous.

### II. Double décomposition des halogénures

#### 1° Principe de la préparation

ACERETE et USONLACAL<sup>3</sup> ont préparé du perchlorate d'aluminium dans du méthanol et du benzène en utilisant la réaction

\* Reçu le 29 août 1973.



Nous avons essayé d'étendre ce procédé également à la préparation des perchlorates de gallium et d'indium. Pour se placer dans les conditions d'une préparation stœchiométrique (sans excès d'ions  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{Ag}^+$ ) la réaction était suivie potentiométriquement, à l'aide d'une électrode d'argent.

#### 2° Préparation des solutions de perchlorate

La figure 1 donne l'allure des courbes de titrage des solutions d'halogénures par le perchlorate d'argent pour les trois cations  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  et  $\text{In}^{3+}$ . On constate que l'inflexion pour le taux  $x = \frac{[\text{Ag}] \text{ ajouté}}{[\text{M}] \text{ total}} = 3$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$  ou  $\text{In}$ ) est nette pour les courbes a et b relatives aux chlorures d'aluminium et de gallium, mais qu'elle n'apparaît pas sur la courbe c de titrage du chlorure d'indium. Cette difficulté est levée si, au lieu du chlorure, on part de l'iodure d'indium. On observe alors (courbe d) un saut de potentiel important pour  $x = 3$ , le complexe  $\text{InI}^{2+}$  étant beaucoup moins stable que le complexe  $\text{InCl}^{2+}$ .

#### 3° Analyses complémentaires

Après décantation et filtration en boîte à gants à l'abri de l'air humide, la solution finale était soumise aux examens suivants :

- <sup>1</sup> P. BIANCO, J. HALADJIAN, R. PILARD et L. ASSO, mémoire en cours.  
<sup>2</sup> P. PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, VI, Masson, Paris 1961.  
<sup>3</sup> J. C. SCHUMACHER, *Perchlorates*, Reinhold Publishing Corporation, 1960, p. 46-50.  
<sup>4</sup> F. PETRU et F. KUTEK, *Z. Chem.* 4 (1964) 33.

- vérification de l'absence d'ions  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{I}^-$  et  $\text{Ag}^+$ ,
- vérification de la teneur en eau de la solution (en moyenne 0,02%),
- dosage du métal ( $\sim 0,2\text{M}$ ),
- vérification de l'absence de toute impureté acido-basique susceptible de modifier les équilibres de solvolyse des perchlorates  $\text{M}(\text{ClO}_4)_3$  dissous.

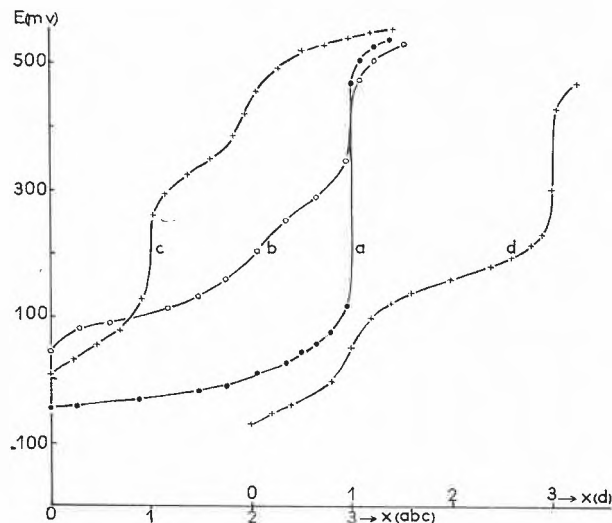


Figure 1. Courbes de titrage potentiométrique,  $E = f(x)$ , à l'électrode d'argent, d'halogénures d'aluminium, de gallium et d'indium par le perchlorate d'argent, en solution méthanolique anhydre ( $x = \frac{[\text{Ag}] \text{ajouté}}{[\text{M}] \text{total}}$  avec  $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ ).  $a = \text{AlCl}_3$ ,  $b = \text{GaCl}_3$ ,  $c = \text{InCl}_3$ ,  $d = \text{InI}_3$

#### 4° Possibilités d'extension de la méthode

Le procédé de préparation décrit précédemment s'est révélé efficace en milieu méthanolique; il doit pouvoir être étendu à la préparation d'autres perchlorates métalliques anhydres dans divers milieux, le perchlorate d'argent étant soluble dans de nombreux solvants.

### III. Partie expérimentale

- Les halogénures métalliques étaient préparés par synthèse directe.
- Le perchlorate d'argent était obtenu par action d'acide perchlorique sur de l'oxyde d'argent, suivie d'une déshydratation.
- Le méthanol était déshydraté d'après le procédé préconisé par CONWAY *et al.*<sup>5</sup> Après une double distillation, on recueillait un solvant contenant 0,002% d'eau.

L'ensemble des manipulations était effectué à l'abri de l'air humide.

L'aluminium et le gallium étaient dosés par acidimétrie en présence d'ions oxalate<sup>6</sup> et l'indium par complexométrie avec l'EDTA, par titrage potentiométrique avec une électrode de mercure<sup>7</sup>.

J. HALADJIAN et P. BIANCO

Laboratoire de Chimie et Electrochimie des Complexes  
Université de Provence, Place Victor-Hugo  
13331 Marseille Cedex 3

<sup>5</sup> B. E. CONWAY, J. BOCKRIS et H. LINTON, *J. Physic. Chem.* 24 (1956) 834.

<sup>6</sup> S. LACROIX, *Ann. Chim.* 4 (1949) 5.

<sup>7</sup> H. A. FLASCHKA, *EDTA Titrations*, Pergamon Press, 1959.

## Vortragsreferate

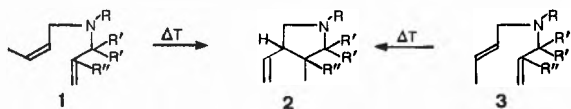
### Schweizerische Chemische Gesellschaft

Frühjahrsversammlung in Basel am 11. Mai 1973 (Nachtrag)

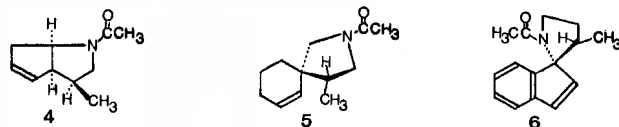
W. OPPOLZER (Pharmazeutisch-Chemische Forschungslaboratorien der SANDOZ AG, Basel), *Über synthetische Anwendungen intramolekularer perizyklischer Reaktionen*

Im Rahmen eines Programmes zur Entwicklung stereoselektiver Synthesen von fünfgliedrigen Ringsystemen wurde erstmals die Stereochemie intramolekularer En-Reaktionen<sup>1</sup> in Relation zur Geometrie der En-Komponente systematisch untersucht.

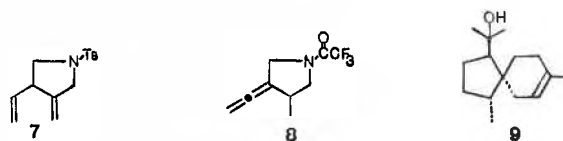
Durch Thermolyse der *cis*- und *trans*-Crotylamide **1** und **3** ( $\text{R} = \text{Acyl}$ ,  $\text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3$ ,  $\text{R}'' = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5$ ) entstanden die Pyrrolidine **2** in hohen Ausbeuten. Die Konfiguration der Produkte **2** entspricht dem *endo/exo*-Verhältnis der Reaktion.



Unter ähnlichen Bedingungen erhielt man aus zyklischen Olefinen in hoher Ausbeute stereospezifisch die Produkte **4**, **5** und **6**.



Die Diene **7** und **8** bildeten sich bereits bei weniger hohen Temperaturen aus acetylenischen Vorstufen. Diese Resultate fanden Anwendung für die erste Totalsynthese des Spiro-Seqiterpenes  $\beta$ -Acorenol **9**.



<sup>1</sup> Vgl. die Übersichtsartikel über die En-Reaktion: W. R. ROTH, *Chimia* 20 (1966) 229; H. M. R. HOFFMANN, *Angew. Chem.* 81 (1969) 597.

Autoreferat

## Redaktionsordnung für den Teil «Forschung Wissenschaft»

1. Der Schweizerische Chemiker-Verband gibt im Verlag Sauerländer AG, Aarau, die monatlich erscheinende Zeitschrift *Chimia* heraus. Im ersten Textteil, «Forschung Wissenschaft», werden *Übersichtsartikel* über Fortschritte und Probleme aus allen Zweigen der reinen und angewandten Chemie sowie *Kurze Originalmitteilungen* über Forschungsergebnisse aufgenommen. Zugelassene *Sprachen*: Deutsch, Französisch, Englisch. Bei deutschen und französischen Manuskripten ist der Titel zusätzlich in Englisch zu formulieren.
2. Die in der *Chimia* aufzunehmenden Arbeiten dürfen noch nicht an anderer Stelle in der gleichen Form und mit dem gleichen Titel veröffentlicht worden sein.
3. *Manuskripte* sind an das Redaktionssekretariat oder an den verantwortlichen Redaktor zu senden (Adressen auf dem Titelblatt jeder *Chimia*-Nummer). Der Eingang der Manuskripte und das Eingangsdatum werden dem Einsender schriftlich bestätigt.
4. Über die Aufnahme einer Arbeit in die *Chimia* entscheidet der zuständige Redaktor, sei es von sich aus oder nach Begutachtung durch für das betreffende Fachgebiet zuständige Experten. Die Verantwortung für ihre Mitteilungen tragen die Autoren auf alle Fälle selbst. Ein Rechtsanspruch auf Abdruck eines eingesandten Manuskriptes besteht nicht.
5. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung in der *Chimia* geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und alle Länder an den Schweizerischen Chemiker-Verband über.
6. *Übersichtsartikel* sollen in der Regel einen Gesamtumfang (Abbildungen und Formeln inbegriffen) von 25 Schreibmaschinenseiten nicht überschreiten. Kurze Originalmitteilungen sind auf 6 Schreibmaschinenseiten zu 35 Zeilen oder deren Platz beschränkt.
7. *Übersichtsartikel* erscheinen in der Regel in der Reihenfolge ihres Einganges. Kurze Mitteilungen, die bis zum 15. eines Monats einlaufen, können allenfalls bereits im folgenden Monat publiziert werden.
8. Bei Kurzen Mitteilungen wird in einer Fußnote das Eingangsdatum vermerkt. Soll die Arbeit später anderswo in ausführlicher Form erscheinen, so ist außerdem der Vermerk «Vorläufige Mitteilung» anzubringen.
9. Manuskripte müssen einseitig mit der Maschine geschrieben sein (Zeilenabstand mittel oder weit, genügend Rand). Es wird empfohlen, eine Kopie beizufügen.
10. Jede Arbeit soll die Initialen der Vornamen und den Familiennamen des Autors bzw. der Autoren tragen, ferner die Bezeichnung der Firma oder der wissenschaftlichen Anstalt, wo sie ausgeführt wurde, oder den Wohnort des Autors bzw. der Autoren. Wenn mehrere Autoren zeichnen, ist eine Fußnote anzubringen: Anfragen sind zu richten an... (Name und volle Postadresse).
11. Allen Arbeiten, gleichgültig in welcher Sprache sie abgefaßt sind, ist ein englisches «*Summary*» voranzustellen. Bei der Abfassung ist darauf zu achten, daß der Text den Bearbeitern der Referierorgane die erforderlichen Sach-Stichworte liefert. Das «*Summary*» einer in deutscher Sprache abgefaßten Arbeit soll mit dem vollen Titel in englischer Version beginnen.
12. Experimentelle oder stark ins Detail gehende Abschnitte werden in *Borgis* gesetzt. Die Autoren können selber die für Kleindruck in Frage kommenden Abschnitte mit einem Blaustift am Rande anzeichnen. Die Entscheidung über den Satz liegt beim Redaktor.
13. Die Zahl der *Figuren* ist auf das unbedingt Notwendigste zu beschränken. Die *Figuren* müssen auf besonderen Blättern beigelegt werden. Strichzeichnungen sind in schwarzer Tusche auszuführen, wobei eingefügte Zahlen, Buchstaben und Worte ebenfalls in Tusche einzusetzen sind. Komplizierte, nicht setzbare Formeln, besonders solche in Stereodarstellung, sind ebenfalls mit Tusche zu zeichnen. – Kosten, die dem Verlag durch Umzeichnen mangelhafter *Figuren* entstehen, werden dem Autor belastet. Entstehen durch die Reproduktion von Abbildungen außergewöhnlich hohe Kosten, so kann vom Autor ein Beitrag verlangt werden. – Anschriften und Legenden zu den *Figuren* sind mit Numerierung auf besonderem Blatte einzureichen.
14. Die Klischees bleiben Eigentum des Verlages. Bezahlte der Autor zwei Drittel der Herstellungskosten, so gehen sie in seinen Besitz über.
15. *Literaturzitate* sind fortlaufend zu numerieren und folgenderweise zu schreiben: W.F.BERG, *Chimia* 26 (1972) 611.
16. Die *Korrekturen* werden durch den Autor erledigt. Der auf den Korrekturabzügen angegebene Rücksendetermin ist unbedingt einzuhalten, wenn ein Hinausschieben des Erscheinens der Arbeit vermieden werden soll. Die Kosten von nachträglich angebrachten, größeren Änderungen im Text (Autorkorrekturen) sind vom Verfasser zu tragen.
17. Der Einsender eines abgedruckten *Übersichtsartikels* oder einer Kurzen Mitteilung erhält 50 *Separata* gratis. Auf Bestellung liefert der Verlag weitere *Separata*. Die Lieferungsbedingungen mit Bestellschein werden dem Autor mit den Korrekturabzügen zugestellt. Die *Separata* dürfen nicht gehandelt werden.

# Mehrwellenschneckenpindelpumpe



eines von 35 000 Registerwörtern, das Sie im neuen ULLMANN finden.

## Wenn Sie den neuen ULLMANN haben

ULLMANN'S ENCYKLOPÄDIE DER TECHNISCHEN CHEMIE  
4., völlig neu bearbeitete Auflage  
in 25 Bänden

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.

Die Bände 1-6 sind thematisch, die Bände 7-24 alphabetisch aufgebaut. Band 25 wird ein Registerband.

Alle Register erscheinen zweisprachig, in Deutsch und Englisch.

Zu finden im neuen ULLMANN, Band 3, Seite 171.

Verlag Chemie  
694 Weinheim/Bergstr.  
Appellallee 3

**Coupon**

Name, Vorname

Plz., Ort

Str.-Nr.

SDVC373



Der ULLMANN interessiert mich. Bevor ich mich für eine Bestellung entschließe, möchte ich mich ausführlich über die 4. Auflage von ULLMANN'S ENCYKLOPÄDIE DER TECHNISCHEN CHEMIE informieren. Bitte senden Sie mir kostenlos die 24seitige Informationsbrochure.

### **Digitales Photometersystem MPS**

von Vitatron im UV- und sichtbaren  
Bereich für Fluorimetrie,  
Photometrie und Elektrophoresen-  
Auswertung.

Verlangen Sie die Dokumentation!

### **Radiometer pH-Meter PHM 63,**

ein pH-Meßgerät in digitaler  
Ausführung, Pol.-Spannung,  
BCD- und Schreiber-Ausgang und  
mV-Messungen.

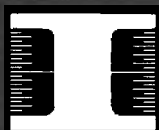
Ein Spitzengerät  
zum fairen Preis von  
Fr. 2160.-, inkl. Elektroden.

Verlangen Sie die Dokumentation!

### **Lauda- Kältekleinthermostat**

mit großer Leistung  
(- 30 °C / + 100 °C)  
und hoher Regelgenauigkeit  
(± 0,01 °C), Typ TUK 30.

Verlangen Sie die Dokumentation!



**INSTRUMENTEN –  
GESELLSCHAFT AG**  
8040 ZÜRICH  
Turbinenstrasse 31 A  
Telefon 01/440355

**1227 Carouge-Genève**  
2, route des Jeunes  
téléphone 022/439160

**4000 Basel Service-Stelle**  
Dornacherstrasse 45  
Telefon 061/352092

**3000 Bern Service-Stelle**  
Greyerzstrasse 83  
Telefon 031/416627 **VA**



## **Neuaufgabe**

Dipl.-Ing. Hans May

## **Anlagen-Projektierung in der Verfahrens- industrie**

2., neubearbeitete Auflage. 180 Seiten. Mit 52  
Abbildungen. Kunststoffeinband DM 36,-  
ISBN 3-7785-0249-2

In diesem Buch beschreibt der Verfasser die Methodik und Praxis der Projektierung von Anlagen und kompletten Fabriken der Verfahrensindustrie. Seine Darstellung beginnt mit den verschiedenen Projektierungs-Methoden und -Abschnitten, verläuft über die Behandlung aller Parameter der wirtschaftlichen Entscheidungskriterien und endet bei der Ausführungsplanung, Auftragsvergabe, Errichtung und Inbetriebnahme. Die hierbei vorkommenden selbständigen Gebiete der Technik wie die Meß- und Regeltechnik, die Energieversorgung und der Hochbau werden insoweit gestreift, als in der Verfahrensindustrie besondere Aspekte auftauchen. Praxisnah und eng gerafft dargestellt, wird hier ein vollständiges, allgemein anwendbares Gerüst geliefert, in das der Fachmann die speziellen Belange seines Produktionszweiges leicht einbauen kann.

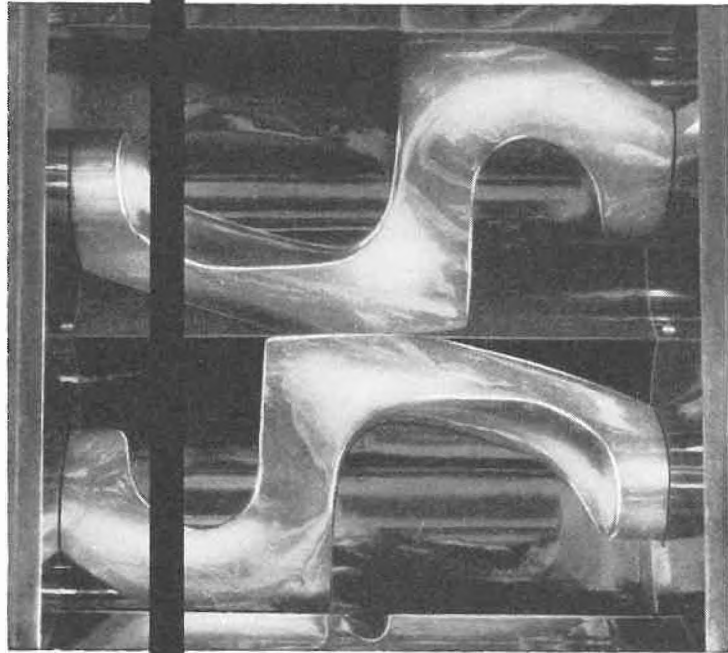
**Ausführliche Prospekte stehen zur Verfügung:  
6900 Heidelberg 1, Postfach 727**

**Dr. Alfred Hüthig Verlag**

Heidelberg · Mainz · Basel

# MEILI

## Misch + Knetmaschinen



**Lödige-  
Mischer**

**Lenart-  
Reibmischer**

**Brucks-  
Dragée-Kessel**

auch diese Maschinen gehören zu  
unserem Verkaufsprogramm

Diese Maschinen sind unsere grosse Spezialität. Unser Fabrikationsprogramm umfasst Grössen von 0,1 bis 4000 Liter, mit 0,5 bis 800 PS Antriebsleistung. Wir kennen die Probleme der Industrie und finden technische und wirtschaftliche Lösungen.

**FRITZ MEILI MASCHINENFABRIK ZÜRICH**

Telephon 01/330285 Grubenstrasse 35 8045 Zürich (Schweiz)



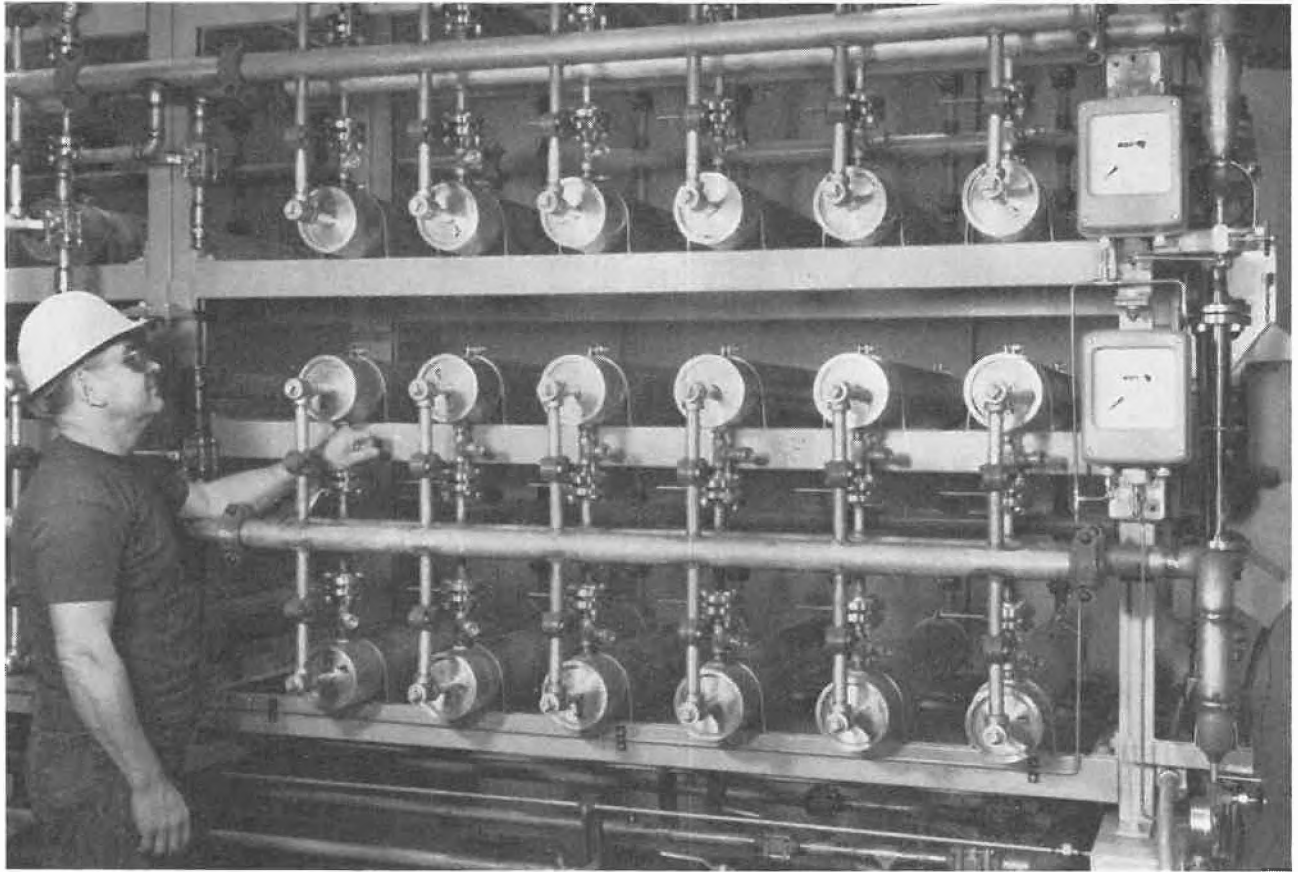
**ADMIRAL hat genau das Richtige für jeden,  
der mit einem Mikroskop arbeitet.**

Vom einfachen Schülerinstrument bis zum Hochleistungs-Forschungsmikroskop. ADMIRAL-Mikroskope zeichnen sich aus durch:



- grösste Qualität
- höchste Präzision
- guten Preis
- erstklassigen Service
- grosses Zubehörprogramm

Verlangen Sie die detaillierte Dokumentation!  
Generalvertretung für die Schweiz:  
Gujer, Meuli + Co., Postfach, 8953 Dietikon.



# Umkehr Osmose

mit der neuen aromatischen  
Polyamid-Hohlfaser  
in Permasep-Permeatoren  
von Du Pont

**Wann? Wo?  
Mit welchem Erfolg?**

**Das sagt Ihnen  
die neue  
ausführliche Druckschrift 616.**

Natürlich nur, wenn Sie  
den nächsten Schritt tun:  
eine Postkarte an



**PFAUDLER**

PFAUDLER-WERKE AG D-6830 SCHWETZINGEN ABT. WE/O POSTFACH 87  
Sybron (Europe) AG CH-4010 Basel Aeschengraben 10 Telefon 061 220696

## Praxis Technik Industrie

Es gibt kaum ein weitschichtigeres Gebiet, das biologische, physiologische, chemische und physikalische – um nur die wesentlichen zu nennen – Probleme aufwirft, als dasjenige der

### Lebensmittel.

Energielieferanten, Aufbaustoffe und Ergänzungs- und Reglerstoffe sind die Hauptgruppen der Nährstoffe. Zu den letzten gehören die Spurenelemente, die neben physiologischen Betrachtungen für den Chemiker ein besonders dankbares Exerzierfeld für hochempfindliche Analysemethoden darstellen. Von besonderer Bedeutung sind auch die Probleme der Verpackung und namentlich der Konservierung von Lebensmitteln. Kompetente Autoren berichten uns in dieser Nummer über die besondere Konservierungsform der Gefriertrocknung und über Spurenelemente und ihre Bedeutung.

Dem Übersichtsbericht über das 5. Internationale Farbensymposium des Schweizerischen Chemiker-Verbandes im September in Interlaken werden im Teil «Forschungswissenschaft» in der Dezember-Nummer der *Chimia* die Autoreferate der Originalmitteilungen und in den Heften des Jahrganges 1974 Wiedergaben der Hauptvorträge folgen. Das Dezemberheft wird sich außerdem mit Aspekten der *Datenverarbeitung* befassen.



### Die Gefriertrocknung in der Lebensmittelindustrie

Von S. Gál\*

#### 1. Einleitung

Die Gefrier- oder Sublimationstrocknung ist eine der modernsten Verarbeitungsmethoden der Lebensmittelindustrie. Das Verfahren ist gekennzeichnet dadurch, daß der größte Teil des zu entfernenden Wassers in Abwesenheit von nichtkondensierbaren Gasen aus dem gefrorenen Zustand direkt in die Dampfphase übergeführt und aus der Trocknungskammer mit Hilfe von Oberflächenkondensatoren entfernt wird. Hochentwickelte Regel- und Steuersysteme werden eingesetzt, damit die sich parallel und sukzessive abspielenden Wärme- und Stofftransportvorgänge im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens und Erhaltung der Produktqualität während des ganzen Prozesses optimal verlaufen. Somit stellen Bau und Betrieb solcher Anlagen den Konstrukteuren und dem Bedienungspersonal höchste Ansprüche. Wenn man außerdem die einzigartigen Eigenschaften gefriergetrockneter Produkte berücksichtigt, erscheint das große Interesse, welches die Forscher und Technologen für dieses Verfahren von jeher zeigten, kaum verwunderlich.

Das erste umfassende Werk über die Gefriertrocknung stammt aus dem Jahre 1949 von Flosdorf<sup>1</sup>. Weitere grö-

ßere Publikationen folgten in der Reihe der *Advances in Food Research*<sup>2,3</sup>, von einem internationalen Symposium<sup>4</sup> und von namhaften Persönlichkeiten auf diesem Gebiet<sup>5,6</sup>. Große Aktivität entfaltet das Institut International du Froid, Commission X (cryobiologie et lyophilisation), Paris, durch regelmäßige Veranstaltung von internationalen Kursen über Gefriertrocknung<sup>7,8,9</sup>. Weitere Tagungen werden von den Herstellern von Gefriertrocknungsanlagen organisiert<sup>10,11,12</sup>.

Was das wirtschaftliche Potential der Gefriertrocknung betrifft, ist man auf Schätzungen angewiesen. So wurde die totale Kapazität der Gefriertrocknungsindustrie in den USA im Jahre 1970 auf 2% der gesamten Lebensmittelkonser-

<sup>1</sup> E. W. Flosdorf, *Freeze Drying*, Reinhold, New York 1949.

<sup>2</sup> J. C. Harper und A. L. Tappel, *Adv. Food Res.* 7 (1957) 171–234.

<sup>3</sup> R. F. Burke und R. V. Decereau, *Adv. Food Res.* 13 (1964) 1–88.

<sup>4</sup> S. Cotson und D. B. Smith, *Freeze Drying of Foodstuffs*, Columbine Press, Manchester/London 1963.

<sup>5</sup> L. Rey, *Aspects théoriques et industriels de la lyophilisation*, Hermann, Paris 1964.

<sup>6</sup> C. J. King, *Freeze Drying of Foods*, CRC, Butterworths, London 1971.

<sup>7</sup> *Développements récents en lyophilisation*, Paris 1969.

<sup>8</sup> *Aspects thermodynamiques de la lyophilisation*, Lausanne 1969.

<sup>9</sup> *6th International Course on Freeze Drying*, Bürgenstock/Luzern 1973.

<sup>10</sup> *5. Gefriertrocknungstagung*, Leybold-Hochvakuum-Anlagen GmbH, Köln-Bayental, Köln 1962.

<sup>11</sup> *6. Gefriertrocknungstagung*, Leybold-Hochvakuum-Anlagen GmbH, Köln-Bayental, Köln 1965.

<sup>12</sup> *Atlas International Freeze Drying Symposium*, Copenhagen 1970.

\* PD Dr. Stefan Gál, Leiter der Forschungs- und Entwicklungsabteilung der Firma HACO AG, CH-3073 Gümligen

vierung durch Tiefkühlen und Hitzesterilisierung geschätzt<sup>13</sup>; in absoluten Zahlen auf 150 000 bis 250 000 t Frischware, entsprechend einem Verkaufswert von 500 bis 1000 Millionen\$. Eine relativ genaue Angabe der Weltproduktion an gefriergetrocknetem Kaffee-Extrakt, dem bisher wichtigsten Artikel im Detailhandel, ist anhand zuverlässiger Statistiken möglich und beläuft sich heute auf etwa 50 000 t pro Jahr.

Da die Gefrier Trocknung ein teures Verfahren ist, findet sie ihre Berechtigung vorderhand bei Produkten, deren Rohstoffwert sehr hoch liegt oder welche bei anderen Trocknungsverfahren durch übermäßige Aromaverluste, sekundäre Geschmacksentwicklungen und Farbveränderungen besonders leiden. Für den Markterfolg eines gefriergetrockneten Produktes gegenüber den luftgetrockneten, tiefgekühlten und dosenkonservierten Varianten entscheidet letzten Endes die Bilanz zwischen Preis und Qualität, wobei auch die «convenience» zu berücksichtigen ist. Gefriergetrocknete Produkte zeichnen sich durch ein hohes Maß an Erhaltung der ursprünglichen Form, Farbe und sensorischen Eigenschaften und durch leichte und fast vollständige Wiederaufnahme des Wassers bei der Zubereitung aus. Auf dem Detailmarkt haben sich allerdings bis heute nebst Kaffee-Extrakt nur, und in viel kleinerem Umfang, Quark- und Joghurtdesserts, Fruchtsaftpulver und verschiedene Fertiggerichte, sogenannte «outdoor meals», behaupten können. Für die weiterverarbeitende Industrie stehen außerdem eine ganze Reihe gefriergetrockneter Rohstoffe zur Verfügung. Es ist noch zu erwähnen, daß parallel und einige Jahre dem zivilen Markt voraus eine intensive Forschungstätigkeit in den USA auf militärischem Gebiet betrieben wurde, die schon in den 50er Jahren zur großtechnischen Herstellung von gefriergetrockneten Militärrationen führte und ihren vorläufigen Höhepunkt in der Entwicklung der Astronautennahrung erreicht hat.

## 2. Der Gefrier Trocknungsprozeß

Der erste Schritt des Prozesses ist die Vorbereitung der Rohstoffe unter Berücksichtigung der speziellen Anforderungen der Gefrier Trocknung. Dies fängt mit der sorgfältigen Auswahl oder sogar gezielten Zucht von besonders geeigneten Sorten an<sup>14</sup>. Im übrigen sind die Vorbereitungen denen der Gefrierkonservierung ähnlich. Flüssige Nahrungsmittel werden einem schonenden (meist Gefrier-) Konzentrationsprozeß unterworfen und gelegentlich auch aufgeschäumt.

Die Trocknung selbst wird in drei Phasen durchgeführt:

1. Gefrieren
2. Sublimation
3. Desorption

Anschließend folgt die Verpackung, die ein integrierter Bestandteil des Prozesses ist und dementsprechend einige Besonderheiten aufweist<sup>15, 16</sup> (siehe auch<sup>4</sup>). Häufig drängt sich die Verpackung unter Vakuum oder im Inertgas unter Verwendung von ausgesprochen wasserdampf-, licht- und luftdichten Verpackungsmaterialien auf.

### 2.1. Das Gefrieren

Das Gefrieren ist, was oft zu wenig betont wird, der eigentliche Entwässerungsprozeß, bei welchem der größte Teil des ursprünglich vorhandenen Wassers dem Trochnungsgut entzogen und in den Eiszustand übergeführt wird. Deshalb kann dieser Prozeß als die wichtigste Phase der Gefrier Trocknung bezeichnet werden.

Der Dampfdruck und die thermodynamische Aktivität des Wassers sind bekanntlich im Eis kleiner als im flüssigen, unterkühlten Zustand bei gleicher Temperatur [bei  $-20^{\circ}\text{C}$  z. B. beträgt  $(a_w)_{\text{Eis}} = 0,82$ ]. Je tiefer die Temperatur, um

so größer der Unterschied, woraus folgt, daß die Abkühlung eines Lebensmittels auf Temperaturen unter dem ersten Gefrierpunkt einem nicht-isothermen Desorptionsprozeß gleichkommt<sup>17</sup>. Es ist daher unlogisch, nur den bei den üblichen Gefriertemperaturen nicht gefrorenen Anteil als «gebundenes Wasser» zu bezeichnen; es handelt sich nur um die Verschiebung des Gefrierpunktes nach unten mit zunehmender Bindungsenergie.

Es ist ferner nützlich, daran zu erinnern, daß der eutektische Punkt eines Zweikomponentensystems im Schnittpunkt der Gefrierkurve der beiden Komponenten liegt und das eutektische Gemisch aus zwei koexistierenden festen Phasen besteht. In den zahlreichen Untersuchungen über das Gefrierverhalten von natürlichen Mehrkomponentensystemen, wie Fruchtsäfte und Kaffee-Extrakt, wurden jedoch solche Eutektika nie beobachtet; es kommt lediglich zum Erstarren der gesamten Restlösung in einem engen

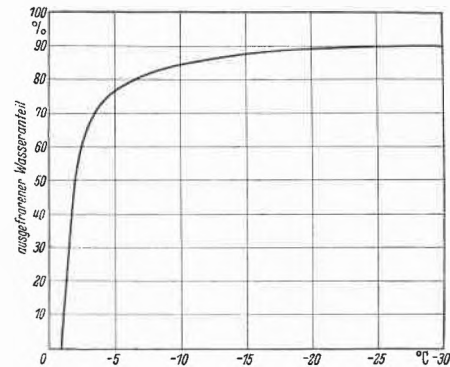


Abb. 1. Die ausgefrorenen Wassermenge in Prozent des gesamten Wassergehaltes für Muskelfleisch von Kabeljau als Funktion der Temperatur

Temperaturintervall ohne weitere Eisbildung. Experimentell kann dieser Vorgang durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit und der gesamte Abkühlungsprozeß mittels differentieller Thermoanalyse untersucht werden<sup>5</sup>.

In der Literatur findet man die Gefrierkurve vieler Lebensmittel. In Abb. 1<sup>18</sup> ist diejenige eines festen und in Abb. 2<sup>19</sup> solche einiger flüssiger Lebensmittel reproduziert.

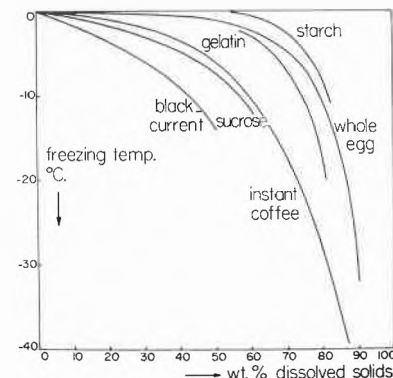


Abb. 2. Gefrierkurve verschiedener flüssiger Lebensmittel und Lösungen

Bei festen Rohmaterialien werden die in der Tiefkühlindustrie üblichen relativ großen linearen Gefriereschwindigkeiten von 1 bis 5 cm/h angewandt. Der Gefrierprozeß von Flüssigkeiten, insbesondere von Kaffee-Extrakt, hat sich in den letzten Jahren zu einem vieluntersuchten Forschungsobjekt entwickelt, weil damit der wichtigste Verkaufs-Appeal, die Farbe, ganz wesentlich beeinflusst werden kann<sup>20</sup>. Die Geschwindigkeit des Gefriervorganges hat aber

auch auf die Porenverteilung des Trockengutes einen Einfluß, wie Abb. 3 am Beispiel verschieden schnell gefrorener Truthahnfleischmuster zeigt <sup>6</sup>.

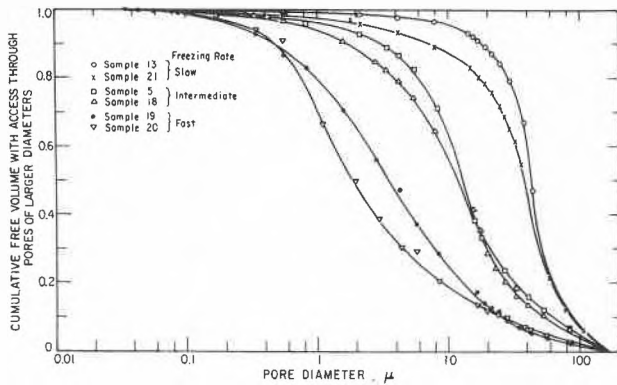


Abb. 3. Porenverteilungskurven verschieden schnell gefrorener und getrockneter Truthahnfleischmuster

Die Porenverteilung hat ihrerseits eine nicht zu unterschätzende Wirkung auf den Dampftransport und somit auf die Sublimationsgeschwindigkeit bzw. Trocknungsdauer. Außerdem wird langsam gefrorenen Extrakten eine größere Aromaretention zugeschrieben <sup>21</sup>.

2.2. Die Sublimation

In dieser Phase wird das Eis aus dem Trocknungsgut durch Sublimation entfernt. Im Gegensatz zur Trocknung bei höherer Temperatur, fehlt bei der Gefriertrocknung der erste Abschnitt konstanter Trocknungsgeschwindigkeit. Die mehr oder weniger scharf ausgebildete «Eis- oder Sublimationsfront» zieht sich von Anfang an von der Oberfläche in das Innere der Schicht oder der Teilchen zurück. Sowohl die zur Sublimation notwendige Wärme als auch der entstehende Wasserdampf müssen mit fortschreitendem Trocknungsgrad durch eine immer dicker werdende trockene, poröse Schicht transportiert werden.

Während der Sublimation soll die Temperatur der Eisphase, des sogenannten Eiskerns, ständig bei einer Temperatur innerhalb des Erstarrungsintervalls oder knapp darunter gehalten werden. Steigt die Temperatur infolge übermäßiger Wärmezufuhr, so kommt es zunächst zu einer leichten Schrumpfung, weil das Gerüst weich wird oder langsam zu fließen beginnt. Bei stärkerem Temperaturanstieg fängt selbst das Eis zu schmelzen an, und die ganze Struktur bricht zusammen (engl. collapse); Flüssigkeiten beginnen zu schäumen, und der Prozeß geht in eine gewöhnliche Vakuumverdampfungstrocknung über. Sinkt dagegen die Temperatur des Eiskerns infolge ungenügender

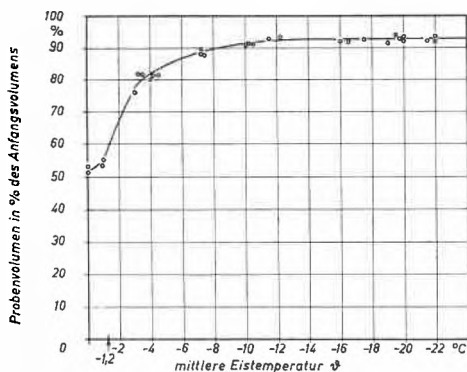


Abb. 4. Probenvolumen von mageren Rindfleischstücken nach Gefriertrocknung bei verschiedenen Eiskerntemperaturen

Wärmezufuhr, verringert sich die Sublimationsgeschwindigkeit, und es treten unnötig lange Trocknungszeiten auf. Es ist daher das erste Ziel und gleichzeitig die Kunst der Prozeßführung bei der Gefriertrocknung, trotz sich zeitlich ändernden Randbedingungen die maximal zulässige Eiskerntemperatur während des ganzen Sublimationsprozesses aufrechtzuerhalten.

Abb. 4 zeigt das Maß der Schrumpfung von Rindfleisch bei verschiedenen Eiskerntemperaturen <sup>22</sup>.

Es ist daraus ersichtlich, daß unter -12 °C praktisch keine Schrumpfung bei der Trocknung feststellbar ist, so daß diese als die maximal zulässige Eiskerntemperatur für dieses Produkt betrachtet werden kann. Tabelle 1 enthält die optimalen Eiskerntemperaturen von verschiedenen Produkten.

Tabelle 1: Maximal zulässige Eiskerntemperaturen

Rindfleisch	- 12 °C
Vollei	- 14 °C <sup>23</sup>
Gemüse	- 17 °C <sup>24</sup>
Champignons	- 20 °C <sup>25</sup>
Kaffee-Extrakt (25 % Konzentration)	- 20 °C
Orangensaft (je nach Konzentration)	- 18 °C bis - 43 °C <sup>26</sup>
Tomatensaft (25 % Konzentration)	- 41 °C <sup>26</sup>

Was die Energie- und Stoffbewegungsvorgänge betrifft, spielt sich der Dampftransport in der trockenen Schicht nach den Gesetzen der Knudsen'schen Molekularströmung ab, wie es den Porendurchmessern (Abb. 3) und den in Frage kommenden Drucken (0,1 bis 1,0 Torr) entspricht. Die Wärme wird vorwiegend durch Leitung in der Dampfphase in den Poren der trockenen Schicht von der Oberfläche zur Eisfront transportiert, was mit der starken Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit gefriergetrockneter Materialien vom Gesamtdruck im Einklang steht (siehe Abb. 5 <sup>27</sup>).

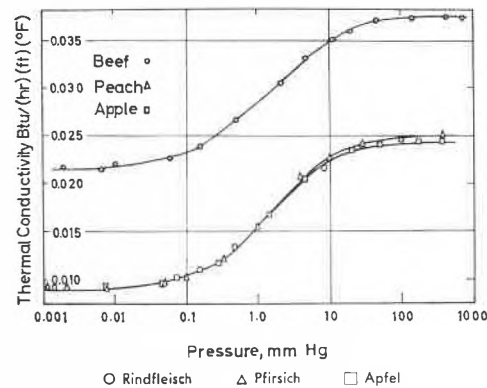


Abb. 5. Wärmeleitfähigkeit von gefriergetrockneten Produkten in Abhängigkeit vom Gesamtdruck

<sup>13</sup> Selected Writings on Freeze Drying of Foods, USDA, Economic Research Service ERS-147, Washington (D.C.) 1964.  
<sup>14</sup> R. von Sengbusch, Vortrag anlässlich der 5. Gefriertrocknungstagung, Köln 1962.  
<sup>15</sup> R. Stahl und P. Kiefer, *Verpackungs-Rdsch.* 10 (1972) 1206-10.  
<sup>16</sup> K. Domke, *Verpackungs-Rdsch.* 4 (1970) 514-26.  
<sup>17</sup> S. Gál, *Die Methodik der Wasserdampf-Sorptionsmessungen*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967.  
<sup>18</sup> R. Plank, *Handbuch der Kältetechnik*, Band 10, S. 21, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1960.  
<sup>19</sup> H. A. C. Thijssen und W. H. Rulkens, Vortrag anlässlich des Kurses *Aspects thermodynamiques de la lyophilisation*, Lausanne 1969.  
<sup>20</sup> W. P. Clinton, J. P. Mahlmann und G. P. Ponzoni, US Pat. 3 438 784.  
<sup>21</sup> E. E. Petersen, J. Lorentzen und J. Flück, *J. Food Sci.* 38 (1973) 119-22.  
<sup>22</sup> G. Kluge und R. Heiß, *Verfahrenstechnik* 1 (1967) 251-60.  
<sup>23</sup> J. Raey, *Proc. IFST* 6/2 (1973) 56-7.  
<sup>24</sup> G. Nemitz, *Die Ernährungswirtschaft* 3 (1966) 162-4.  
<sup>25</sup> J. Lebel, *Rév. Gén. Froid* 1969, Nr. 2, S. 255-60.  
<sup>26</sup> F. Sauvageot, *Ind. Agric. Aliment.* 86 (1969) 15-23, 529-37.  
<sup>27</sup> H. F. Meffert, Vortrag anlässlich der 5. Gefriertrocknungstagung, Köln 1962.

Es ist ferner eine allgemein anerkannte Tatsache, daß in den meisten industriellen Gefriertrocknungsprozessen der Wärmetransport der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist. Dies vor allem, weil die maximal zulässigen Oberflächentemperaturen (siehe nächster Abschnitt) relativ sehr niedrig und infolge dessen die erreichbaren Wärmestromdichten zwischen Oberfläche und Eisfront sehr klein sind. Es läßt sich ferner theoretisch ableiten und experimentell leicht beweisen, daß die totale Zeitdauer der Sublimationsphase dem Quadrat der Schichtdicke bzw. des Teilchendurchmessers proportional ist.

### 2.3. Die Desorption

In diesem Trocknungsabschnitt wird der nicht gefrorene Anteil des Wassers aus der festen Restlösung oder aus den Gerüstsubstanzen durch Diffusion entfernt. Wie groß diese Feuchtigkeitsmenge ist, läßt sich aus der Eiskerntemperatur und aus der Gefrierkurve des betreffenden Lebensmittels ermitteln. Die Desorption geht in der trockenen Schicht auch während der Sublimationsperiode vor sich. Eine eigentliche Desorptionsphase setzt sich daher erst nach Entfernung der letzten Reste des Eises ein, also in einem Zeitpunkt, wenn der größte Teil des Gutes bereits trocken ist. Gleichzeitig fängt die Produkttemperatur schnell zu steigen an, falls die Wärmezufuhr nicht gleichzeitig gebremst wird. Da die Guttemperatur einen maximal zulässigen Wert über längere Zeit ohne Schädigung des Produktes nicht überschreiten darf, wird die Heizmitteltemperatur schon gegen Ende der Sublimationsperiode auf diesen Wert gesenkt. Einen typischen Trocknungszyklus zeigt Abb. 6.

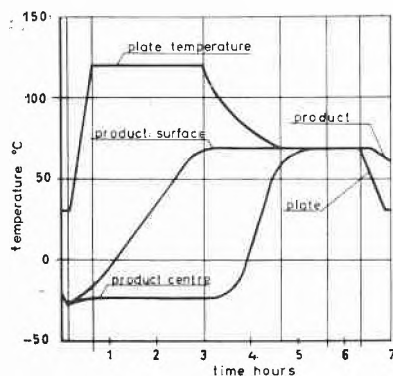


Abb. 6. Temperaturkurven während eines Gefriertrocknungszyklus

Die maximal zulässigen Produkttemperaturen bewegen sich in einem engen Bereich, etwa zwischen 40 °C und 60 °C. Fruchtsäfte ertragen indessen infolge ihrer Thermoplastizität maximal 25 °C bis 35 °C Endtemperatur.

## 3. Gefriertrocknungsanlagen

Die hiernach erwähnten Firmennamen sollen keine Auswahl nach irgendwelchen Kriterien darstellen; sie spiegeln lediglich die persönliche Erfahrung des Autors wieder. Eine noch heute gültige vollständige Liste von Herstellern solcher Anlagen hat Bird<sup>13</sup> zusammengestellt.

### 3.1. Gefrieranlagen

Das Gefrieren von stückigen Gütern geschieht entweder in den für die Tiefkühlindustrie üblichen absatzweise oder kontinuierlich arbeitenden Gefrieranlagen oder im Trockner selbst nach dem sogenannten Verdampfungsgefrierprozeß, während die beladene Kammer evakuiert wird. Flüssige Nahrungsmittel werden in gefrorenem Zustand granuliert

und so in einen für die Trocknung günstigen Verteilungszustand gebracht. Gefroren wird in Schalen oder auf horizontalen bzw. vertikalen Kühlwalzen oder Scherbeneismaschinen, welche durch Verdampfungskühlung von innen auf den notwendigen tiefen Temperaturen von -40 °C und darunter gehalten werden. Das Duplex-Bandeinfrierverfahren der Firma Leybold-Heraeus, Köln, benutzt hierzu zwei Bänder mit Kontaktkühlung. Ein sehr flexibles «dreiphasiges» Gefrierverfahren mit sehr präzise geführten Kristallisations- und Kühlprozessen wurde von der Firma Krauß-Maffei, München, patentiert<sup>28</sup>.

Das von den Gefrieranlagen kommende hartgefrorene Gut wird in Tiefkühlräumen auf einem Vorbrecher und danach auf langsam laufenden Mühlen granuliert, gesiebt und in möglichst gleichmäßiger Schicht auf die Trocknungsschalen gefüllt bzw. bei kontinuierlichen Anlagen in die Vorratsbehälter gefördert. Grob- und Feinanteil vom Sieb werden in den Prozeß zurückgeführt.

### 3.2. Die Trocknungsanlagen

Gefriertrocknungsanlagen bestehen aus dem Trockner mit Heizvorrichtung und Kondensator und aus Hilfsbetrieben zur Erzeugung der Kälte und des Vakuums. Sie sind außerdem mit elektronischen Regel- und Steuereinrichtungen ausgerüstet, deren Hauptfunktionen sind:

1. Steuerung des Temperaturprogrammes oder des Durchsatzes
2. Sicherung gegen die Überschreitung der maximal zulässigen Guttemperatur
3. Erfassung des Endpunktes der Trocknung (meist bei 2 bis 4 % Wassergehalt bzw. 5 bis 15 % Gleichgewichtsfeuchtigkeit)

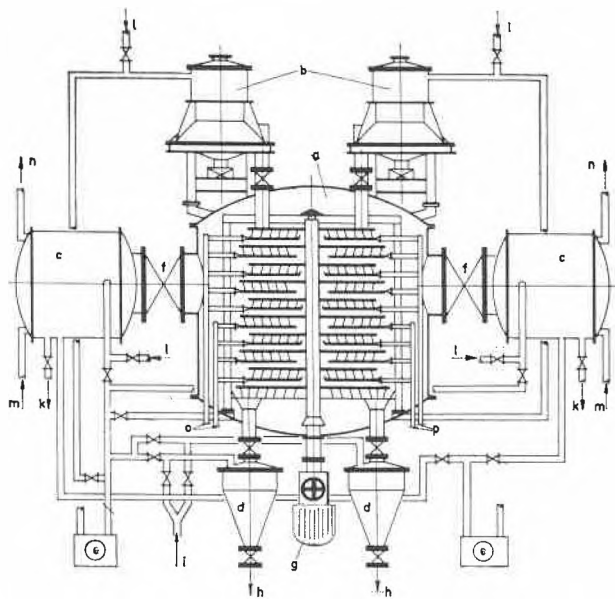
Die Trockner selber können nach folgenden Hauptmerkmalen klassiert werden:

1. Chargentrockner. Trocknung auf Schalen in unbewegter Schicht. Wärmeübertragung durch
  - 1.1. Kontaktheizung
  - 1.2. Strahlungsheizung
2. Kontinuierliche Trockner
  - 2.1. Trocknung auf Schalen in unbewegter Schicht. Wärmeübertragung durch
    - 2.1.1. Kontaktheizung
    - 2.1.2. Strahlungsheizung
  - 2.2. Trocknung in bewegter Schicht. Wärmeübertragung durch Kontaktheizung

Eine Reihe von Chargen- und kontinuierlichen Trocknern werden von den Firmen Atlas, Kopenhagen<sup>29,30</sup>, und Leybold-Heraeus<sup>31</sup> angeboten. Die ersten arbeiten mit reiner Strahlungsheizung, indem die Schalen berührungslos beheizt werden; bei den letzteren ruhen die Schalen auf den Heizplatten. Strahlungstrockner arbeiten mit höheren Heizmitteltemperaturen (bis 150 °C) und Öl als Wärmeübertragungsmittel; bei der Kontaktheizung, mit maximalen Temperaturen bis 80 °C, wird das sogenannte Vakuum-Dampf-Heizsystem angewandt. In den Chargentrocknern wird das Temperaturprogramm den individuellen Trocknungseigenschaften des Gutes angepaßt; in den kontinuierlichen Ausführungen werden die Schalen nach variablen Taktzeiten vorwärtsbewegt und durchlaufen mehrere Heizzonen konstanter Temperatur. Zwei bis vier Kondensatoren, welche abwechselungsweise vom Trockner während des Prozesses abgetrennt und abgetaut werden, entfernen den Wasserdampf aus der Trocknungskammer. Die Trocknungszeiten sind in allen diesen Fällen etwa gleich und bewegen sich je nach Produkt und Beladung zwischen 6 und 12 Stunden. Spezifische Trocknungsleistungen von 1 bis 2 kg/m<sup>2</sup>·h sind übliche Werte. Mit Hilfe der sogenannten *Accelerated Freeze Drying* (AFD), welche speziell bei dicken, kom-

pakten Materialien, wie Fleisch, angewendet wird und durch hydraulisches Aufpressen der Heizplatten auf die trocknenden Stücke gekennzeichnet ist, werden allerdings spezifische Sublimationsleistungen bis zu  $4 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$  erreicht.

Eine für granulierten oder kleinstückige Güter geeignete kontinuierliche Trocknungsanlage mit bewegter Schicht, wie sie Abb. 7 zeigt, wurde von der Firma Krauß-Maffei entwickelt.



SCHEMA EINER GEFRIERTROCKNUNGSANLAGE

- |                       |  |                      |
|-----------------------|--|----------------------|
| a Vakuumtellerrockner | f Absperriklappen                              | i Belüftungen        |
| b Vakuumtelleraufgabe | g regelbarer Antrieb                           | m Kältemittelzufluß  |
| c Kondensator         | h Trockenprodukt                               | n Kältemittelabfluß  |
| d Abfüllbehälter      | g N <sub>2</sub> oder CO <sub>2</sub> Begasung | o Heizmitteleintritt |
| e Vakuumpumpe         | k Kondensatablaß                               | p Heizmitteleintritt |

Abb. 7. Schema der kontinuierlichen Gefriertrocknungsanlage der Firma Krauß-Maffei, München

Dies ist eine nach den spezifischen Anforderungen der Gefriertrocknung umkonstruierte Ausführung eines Vakuum-Tellerrockners. Das Granulat wird über die beheizbaren Teller mittels pflugscharähnlicher Schaufeln hinwagtransportiert und fällt über die Tellerkante jeweils auf den darunterliegenden Teller. Infolge verbesserter Wärmeübertragung durch die ständige Umlagerung werden die Trocknungszeiten auf 2 bis 3 Stunden reduziert; dabei wird eine mittlere Trocknungsleistung von  $3 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$  erreicht.

Auch die Firma Leybold-Heraeus leistete in den letzten Jahren auf diesem Gebiet Pionierarbeit, die zur Entwick-

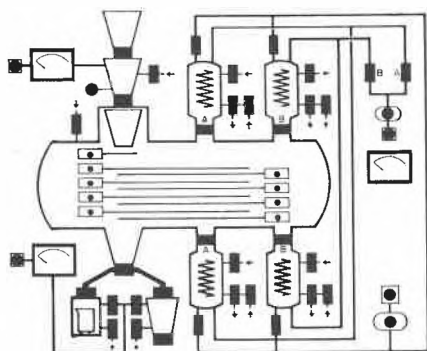


Abb. 8. Schema der horizontalen Vibrations-Gefriertrocknungsanlage der Firma Leybold-Heraeus, Köln

lung der sogenannten Vibrations-Gefriertrocknungsanlage geführt hat (siehe Abb. 8<sup>33</sup>).

Das Gefriergranulat wird in dünner Schicht durch Vibrationsförderung (Mikro-Wurf-Bewegung) über die beheizten Förderrinnen bewegt, wodurch die Wärmeübertragung und der Dampftransport außerordentlich gesteigert werden können. Auf diese Weise werden bei Kaffee-Extraktteilchen von 1,5 bis 2,5 mm Durchmesser Trocknungszeiten von 8 bis 10 Minuten möglich. Die erzielbare Wasserverdampfungsrate von  $10 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$  ist, im Gegensatz zur Trocknung in unbewegter Schicht, allein dadurch nach oben begrenzt, daß sich bei einer weiteren Steigerung der Wärmezufuhr zeitweilig so große lineare Dampfgeschwindigkeiten einstellen, daß die Granulatpartikel einfach mitgerissen und in die Kondensatoren gefördert werden.

### 3.3 Die Trocknungskosten

Die Anschaffungskosten von kompletten Gefriertrocknungsanlagen sind beträchtlich und belaufen sich für Leistungen zwischen 250 und 600 t Trockenprodukt pro Jahr auf 4 bis 7 Millionen Franken je nach Ausführung, ohne Gebäude. Die Kosten des Verfahrens sind demzufolge stark von Größe und Auslastung der Anlage abhängig, weil die Abschreibung allein etwa 40 bis 60 % der Gesamtkosten (bei voller Ausnützung der Kapazität) ausmacht, den Rohstoffpreis nicht gerechnet. Nach amerikanischen Angaben rechnet man dort mit etwa 6 bis 12 US-Cent pro lb sublimierten Wassers. Es kommen natürlich noch weitere Selbstkostenbeiträge (Verpackung, Entwicklung, Verwaltung) sowie die üblichen Handelsmargen hinzu, so daß der Verkaufspreis mit dem 2- bis 3fachen der obigen reinen Trocknungskosten pro kg Wasser belastet wird.

## 4. Schlußbemerkungen

Die Gefriertrocknung ist eine junge Technik und befindet sich in vieler Beziehung in einer rapiden Entwicklungsphase. Viele Verbesserungen in energetischer und apparativer Hinsicht, wie die Anwendung von Mikrowellen zur Energieübertragung oder die Trocknung in kaltem Gastrom bei atmosphärischem Druck, sind der Verwirklichung nahe. Eine weitere Erfindung ist das Komprimieren von gefriergetrockneten Gemüsen und Früchten auf einen Bruchteil ihres Volumens zwecks Raumsparung. Dies geschieht durch gleichmäßiges Wiederbefeuchten auf bestimmte Werte zwischen 8 und 12 %, vorsichtiges Komprimieren auf Drucke von 14 bis 180  $\text{kp/cm}^2$  je nach Produkt und Heruntertrocknen der Komprimierte mit warmer Luft auf den optimalen Wassergehalt von etwa 2 %. Es ist wahrhaftig faszinierend zu beobachten, wie aus einer hellgrünen, etwa 1 cm dicken runden Scheibe nach Befeuchten mit kaltem Wasser ganz von selber innert weniger Minuten ein Glas voll runder, grüner, frischer Erbsen entsteht.

Abschließend sei die Überzeugung ausgesprochen, daß die Gefriertrocknung als Konservierungsverfahren von Lebensmitteln infolge höchstmöglicher Erhaltung des Nähr- und Genußwertes und der guten Lager- und Transportfähigkeit der erzeugten Produkte in der zukünftigen Ernährung der Menschheit eine immer wichtigere Rolle spielen wird.

<sup>28</sup> G. Suyter, E. Zaske und R. Vorholz, Deutsche OS Nr. 2 044 123.

<sup>29</sup> J. Lorentzen, *Basic Principles and Design of Economic Freeze Dryers*, A/S Atlas, Kulde, Nr. 4 (August 1967).

<sup>30</sup> J. Lorentzen, *Continuous Freeze-Drying*, A/S Atlas, Bulletin 2001.

<sup>31</sup> U. Hackenberg, Vortrag anlässlich der 5. Gefriertrocknungstagung, Köln 1962.

<sup>32</sup> J. C. Forrest in J. Hawthorn und J. Muil Leitch, *Recent Advances in Food Science*, Vol. 2, S. 3-21, Butterworths, London 1962.

<sup>33</sup> Freeze-Dries Coffee in 10 Minutes, *Food Eng.* 1972 (July) 70-1.



## Spurenelemente unter den Aspekten der optimalen Versorgung\*

Von F. Kieffer \*\*

«Die Gesundheit von Mensch, Tier und Pflanze wird durch ein Zuwenig oder Zuviel der Spurenelemente wesentlich beeinflusst, daher sollte ihrer Erforschung große Aufmerksamkeit geschenkt werden.»

B. Strahlmann, 1971<sup>1</sup>

### Evolution

Als sich vor über einer Milliarde Jahren in der damals auf der Erde vorhandenen Ursuppe die ersten lebenden Zellen entwickelt haben, bestand ihre Umgebung aus einer Salzlösung, deren Zusammensetzung mit jener des heutigen Meerwassers sicher einige Ähnlichkeit aufwies<sup>2</sup>. Schon von der frühesten Entwicklungsphase an stand allen neuen Lebewesen stets die gesamte Auswahl der im Meerwasser gelösten Metallionen zur Verfügung. Dies blieb nicht ohne Auswirkungen auf die Enzymausstattung der einzelnen Zellarten. Sehr wahrscheinlich hätte die Entwicklung der Arten bis zu den höheren Spezies einen völlig anderen Verlauf genommen, wenn die Natur nicht die Möglichkeit gehabt hätte, durch den Einbau der verschiedenen Metalle in das aktive Zentrum von Enzymen und Wirkstoffen deren Spezifität so vielfältig zu variieren, wie dies heute der Fall ist. Der Mensch verdankt somit seine Existenz unter anderem der Vielfalt von Schwermetallen, welche sich die Natur im Verlaufe der Evolution zum Zweck der Differenzierung zunutze gemacht hat. Wenn wir einen Blick auf die *Tabellen 1 und 2* werfen, welche die mittlere Zusammensetzung des Meerwassers im Detail angeben, so finden wir darin sämtliche lebensnotwendigen Spurenelemente vor. Der Mensch ist ein Produkt der Evolution, und weil deren erste Phase in einer Umgebung stattfand, in der das Nahrungssubstrat fast alle Elemente der Erdkruste enthielt, liegt die Vermutung nahe, daß an subtilen biologischen Reaktionen auch solche Elemente beteiligt sind, über deren Funktion wir heute noch nichts wissen.

### Vorurteile

Obschon die Ernährungswissenschaft bereits über hundert Jahre alt ist, beginnt sie erst jetzt, die letzten Geheimnisse der Spurenelementernährung zu lüften. Wir befinden uns ohne Zweifel am Anfang einer Entwicklung, welche mit derjenigen zu Beginn unseres Jahrhunderts parallel geht. Damals begann man, Mangelkrankheiten zu untersuchen, und entdeckte dabei unter Aufbringung großer Opfer und mit viel Mühe die Vitamine. Dies war nicht etwa selbstverständlich. Die Wichtigkeit der Kalorienträger und des Eiweißes war zwar bekannt, aber der Gedanke an das Vorhandensein essentieller Spurenelemente oder Vitamine galt als absurd. Deshalb dauerten die Forschungen zur Abklärung der Ursachen der Beri-Beri so unverhältnismäßig lange. Diese Krankheit trat nach Einführung des geschäl-

ten und polierten Reises in den ostasiatischen Ländern epidemieartig auf und rief unbeschreibliches Elend hervor. Unablässig wurde nach einem Toxin gesucht, von dem man annahm, daß es bei der technologischen Verarbeitung des Reises entstehen würde. Daß diese Suche vergeblich war, leuchtet uns heute ein. Aber erst 1910 kam der Philippine *Veddar* auf den genialen Gedanken, nach einer fehlenden, d. h. mit der Hülle des Reiskornes entfernten Substanz zu suchen. Mit Reishüllenextrakten konnte die Beri-Beri tatsächlich geheilt werden. Der Beweis für

Tabelle 1: Grobzusammensetzung des Meerwassers<sup>3</sup>

Ionen	mg pro l (etwa)	Ionen pro l (etwa)
Chlorid	19 300	$3,3 \cdot 10^{23}$
Natrium	10 700	$2,8 \cdot 10^{23}$
Sulfat ( $\text{SO}_4^{-2}$ )	2 700	$1,7 \cdot 10^{22}$
Magnesium	1 300	$3,2 \cdot 10^{22}$
Hydrogencarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ )	700	$7,0 \cdot 10^{21}$
Calcium	400	$6,0 \cdot 10^{21}$
Kalium	385	$6,0 \cdot 10^{21}$
Borat ( $\text{BO}_3^{-3}$ )	124	$1,3 \cdot 10^{21}$
Bromid	65	$5 \cdot 10^{20}$
Strontium	8	$5 \cdot 10^{19}$
Übrige	18	$1,1 \cdot 10^{20}$
Total	35 700	$6,8 \cdot 10^{23}$

Tabelle 2: Spurenelemente im Meerwasser (gelöst)<sup>3</sup>

1 mg eines Metalls entspricht rund  $10^{19}$  Ionen

	Ionen pro l
Silicium (als $\text{SiO}_4^{-4}$ )	$6 \cdot 10^{19}$
Fluorid	$4 \cdot 10^{19}$
Lithium	$10^{19}$
Phosphor (als $\text{PO}_4^{-3}$ )	$10^{16}$
Rubidium	$10^{16}$
Jodid	$2 \cdot 10^{17}$
Aluminium	$6 \cdot 10^{16}$
Barium	$6 \cdot 10^{16}$
Kupfer	$6 \cdot 10^{16}$
Zink	$6 \cdot 10^{16}$
Molybdän	$5 \cdot 10^{16}$
Eisen	$4 \cdot 10^{16}$
Selen	$4 \cdot 10^{16}$
Titan	$3 \cdot 10^{16}$
Mangan	$2,5 \cdot 10^{16}$
Caesium	$1,5 \cdot 10^{16}$
Zinn	$1,5 \cdot 10^{16}$
Blei	$10^{16}$
Chrom	$6 \cdot 10^{15}$
Nickel	$6 \cdot 10^{15}$
Silber	$4 \cdot 10^{15}$
Vanadium	$4 \cdot 10^{15}$
Kobalt	$2 \cdot 10^{15}$
Uran	$2 \cdot 10^{15}$
Gold	$4 \cdot 10^{14}$
Cadmium	$2,5 \cdot 10^{14}$

\* Am 3. November 1973 in Bad Ragaz als Vortrag gehalten anlässlich der Arbeitstagung über «Spurenelemente in Lebensmitteln», zu Ehren des 75. Geburtstages von Herrn Prof. Dr. O. Högl

\*\* Dr. Felix R. Kieffer, dipl. Ing.-Chem. ETH, Zentralstelle für Nahrung und Ernährung der Wander AG, CH-3001 Bern

die Existenz eines neuartigen, für die Gesundheit notwendigen Stoffes war damit erbracht. Für derartige noch unbekanntes «Lebensstoffe» hat Casimir Funk 1912 den Namen Vitamine geprägt. Aber von da weg bis zur Reindarstellung (1926), Aufklärung und Synthese (1936) des Anti-Beri-Beri-Vitamins Thiamin (B<sub>1</sub>) dauerte es Jahrzehnte. Seither sind bekanntlich noch 12 weitere Vitamine entdeckt worden. Aber es bleibt das Verdienst von Veddar, durch seine Klarheit des Geistes im Falle der Beri-Beri den Anstoß für die gesamte Vitaminforschung gegeben zu haben.

Der Leser wird sich fragen, was dieser Abstecher in die Geschichte der Vitamine mit dem Thema gemeinsam hat. Der Verfasser ist der Ansicht, daß wir uns heute in bezug auf die Spurenelemente in einem ähnlichen Zustand der Voreingenommenheit befinden. Dafür können fünf Gründe verantwortlich gemacht werden:

1. Seit mehreren Jahrzehnten stehen nun die Vitamine im Vordergrund des Interesses. Man spricht überall von ihnen, so daß die meisten Leute über deren Wichtigkeit einigermaßen Bescheid wissen. Dadurch wird aber die Aufmerksamkeit von den ebenso wichtigen Spurenelementen abgelenkt.
2. Da die modernen, hochempfindlichen Analysemethoden früher nicht zur Verfügung standen, ergab sich in der Spurenelementforschung eine gewisse Unsicherheit. Obschon diese inzwischen weitgehend beseitigt werden konnte, verharren die Experten weiterhin in einer abwartenden Haltung.
3. Das Interesse an den Spurenelementen wird in der Öffentlichkeit klein gehalten durch die von vielen Ernährungsfachleuten und Ärzten mit erstaunlicher Beharrlichkeit verbreitete Behauptung, daß man sich nur abwechslungsreich zu ernähren brauche, dann erhalte man automatisch genügend lebensnotwendige Mineralstoffe und Spurenelemente. Es läßt sich jedoch leicht abschätzen, daß sich bei gleichmäßiger Verteilung des vorhandenen Nahrungsangebots auf die gesamte Bevölkerung ein relatives Defizit an gewissen Mineralstoffen einstellen muß. Somit kann eine solche Empfehlung nur durch eine Minorität verwirklicht werden.
4. Viele Spurenelemente sind Schwermetalle. Da im Zusammenhang mit der Umweltverschmutzung einige Schwermetalle eine sehr gefährliche Rolle spielen (Hg, Pb, Cd, As), sind die essentiellen Spurenelemente gewissermaßen vorbelastet und daher verdächtig.
5. Die Vorschriften betreffend Spurenelemente in den nationalen Lebensmittelgesetzen beruhen auf älteren, vor Jahrzehnten gemachten Befunden. Bis neue Erkenntnisse anerkannt und im Lebensmittelgesetz berücksichtigt werden, dauert es zwanzig bis dreißig Jahre. Im Volk gilt während dieser Zeit der Glaube, daß, was nicht erlaubt ist, auch nicht gut sein könne, sondern eher schädlich sei. Wann gesetzliche Vorschriften auf dem Gebiet der Ernährung überholt sind, wissen meistens nur die Eingeweihten.

Über jeden dieser Punkte ließe sich eine längere Abhandlung schreiben. Aus begreiflichen Gründen muß hier darauf verzichtet werden.

#### Woraus besteht der Mensch?

Um die Elemente, aus denen unsere Nahrungsmittel und der menschliche Körper zusammengesetzt sind, bestimmen zu können, benötigt man exakte analytische Methoden. Unser Wissen über die Spurenelemente ist in erster Linie begrenzt durch den jeweiligen Stand der Elementaranalyse. Dank den methodischen Fortschritten der letzten

Jahre, insbesondere der Entwicklung der Atomabsorptions- und Emissionsspektroskopie, sind wir einen großen Schritt weitergekommen. Aber es gibt noch einen anderen Engpaß für die Spurenelementforschung. Es ist nämlich fast unmöglich, ein Futter für Tierversuche zu bereiten, welches einigermaßen normal zusammengesetzt, aber wirklich frei von einem einzelnen Metall ist. An dieser Schwierigkeit sind die meisten bisherigen Spurenelementuntersuchungen am Tier gescheitert. Es lohnt sich, über die Hintergründe etwas nachzudenken.

Pflanzen und Tiere haben Mechanismen entwickelt, die es ihnen ermöglichen, die für sie nützlichen Elemente gegenüber dem Nährmedium anzureichern. Jedes Futtermittel und jeder Nährstoff ist deshalb mit Spuren von vielerlei Metallionen durchsetzt, die wir in einigen Fällen analytisch nicht mehr erfassen können. Dies gilt auch für sogenannte reine und kristallisierte Naturstoffe. Daß auch Spuren, die noch unter der Erfassungsgrenze liegen, nicht belanglos sind, ergibt sich aus Überlegungen auf molekularer Ebene. Ausschlaggebend für die Entfaltung einer biologischen Funktion ist letzten Endes weder die willkürliche Bezeichnung Mengenelement oder Spurenelement, noch die Tatsache, daß der Analytiker nichts davon nachweisen kann, sondern einzig und allein die Anzahl Metallionen, welche in einem Organismus oder in einer Zelle enthalten sind. Diese Betrachtungsweise eröffnet einen ganz neuen Aspekt der Wissenschaft von den Spurenelementen. In der Literatur findet man Angaben über die Zusammensetzung des menschlichen Körpers<sup>4, 5, 6</sup>. Eine ausführliche Zusammenstellung neuerer Werte sowie die Umrechnung in die Anzahl Atome in einem Menschen und pro Körperzelle sind in der Tabelle 3 angegeben. Die letzte Kolonne ist natürlich nicht wörtlich zu nehmen, sie gibt aber größenordnungsmäßig ein korrektes Bild für die Anzahl Atome, welche innerhalb des Organismus, bei gleichmäßiger Verteilung im Körper, einer Einzelzelle theoretisch zur Verfügung stehen würden. Die sehr hohen Zahlen, die dabei herauskommen, sollten uns nachdenklich stimmen und uns zum Bewußtsein bringen, daß im Stoffwechselgeschehen wahrscheinlich viele Vorgänge ablaufen, an denen Metallionen beteiligt sind, von denen wir heute noch keine Ahnung haben. Dies kommt noch deutlicher zum Ausdruck, wenn man die Anzahl Atome eines Elementes berechnet, welche in einem Lebensmittel selbst dann enthalten sein können, wenn man auch mit der Atomabsorptionsspektroskopie keine Spur mehr nachweisen kann. Angenommen, die Nachweisgrenze liege bei 0,1 ppb. Dies entspricht einer gleichmäßigen Verteilung von 1 g des Metalls in Salzform auf 10 000 t oder 1000 Eisenbahnwagen eines Lebensmittels. Anders ausgedrückt sind das 10<sup>-8</sup> g pro 100 g (übliche Konzentrationsangabe). Da 1 Mol (50 bis 100 g) 6,06 · 10<sup>23</sup> Atome enthält, liegt in diesem Fall immer noch eine Konzentration von 10<sup>14</sup> Atomen pro 100 g vor. Rein zufällig ist diese Zahl identisch mit der Anzahl Zellen des menschlichen Körpers. Da der Mensch im Durchschnitt täglich etwa 500 g Nahrung, Wasser nicht inbegriffen, zu sich nimmt und eine Anreicherung von essentiellen Spurenmetallen infolge Einbaus in funktionelle Proteine wahrscheinlich ist, findet die Hypothese, wonach auch nicht mehr nachweisbare Spurenelemente eine biologische Funktion ausüben können, hiermit eine plausible Erklärung. Die vorausgehende Berechnung soll dem Ana-

<sup>1</sup> B. Strahlmann, Spurenelementforschung und -versorgung in der Schweiz, *Vitamine* 2 (1970) 51-63 (F. Hoffmann-La Roche).

<sup>2</sup> E. T. Degens, Salts in the Sea, *Nature* 243 (1973) 504-7.

<sup>3</sup> P. L. Altman und D. S. Dittmer, *Biological Handbooks, Metabolism* 1968, 93.

<sup>4</sup> H. Aebi, Die Bedeutung der Spurenelemente für die Ernährung des Menschen, *Z. Präventivmed.* 1 (1956) 137-49.

<sup>5</sup> *Wissenschaftliche Tabellen GEIGY*, 7. Auflage, 1968, S. 228-41.

<sup>6</sup> H. A. Schroeder, *J. Chron. Dis.* 18 (1965) 217.

**Tabelle 3: Ungefährer Gehalt des menschlichen Körpers (70 kg) an verschiedenen Elementen<sup>4, 5, 6</sup>**

	Atomgewicht	Gehalt im Körper (g/70 kg)	Anzahl g-Atome	Anzahl Atome $\times 10^{20}$	«Atome pro Zelle»
Wasserstoff	1	7 000	7000	$4,2 \cdot 10^7$	$4,2 \cdot 10^{13}$
Bor	5	0,01	0,002	$1,2 \cdot 10$	$1,2 \cdot 10^7$
Kohlenstoff	12	12 600	1050	$6,4 \cdot 10^6$	$6,4 \cdot 10^{12}$
Stickstoff	14	2 100	150	$9,1 \cdot 10^5$	$9,1 \cdot 10^{11}$
Sauerstoff	16	45 500	2850	$1,7 \cdot 10^7$	$1,7 \cdot 10^{13}$
Fluor	19	0,8	0,042	$2,6 \cdot 10^2$	$2,6 \cdot 10^8$
Natrium	23	105	4,6	$2,8 \cdot 10^4$	$2,8 \cdot 10^{10}$
Magnesium	24,3	35	1,44	$8,7 \cdot 10^3$	$8,7 \cdot 10^9$
Aluminium	27	0,1	0,003 7	$2,2 \cdot 10$	$2,2 \cdot 10^7$
Silicium	28	1,4	0,05	$3,0 \cdot 10^2$	$3,0 \cdot 10^8$
Phosphor	31	700	22,5	$1,4 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^{11}$
Schwefel	32	175	5,5	$3,3 \cdot 10^4$	$3,3 \cdot 10^{10}$
Chlor	35,5	105	2,96	$1,8 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^{10}$
Kalium	39,1	140	3,58	$2,2 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^{10}$
Calcium	40,1	1 050	26,2	$1,6 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^{11}$
Titan	47,9	0,01	0,000 21	1,3	$1,3 \cdot 10^6$
Vanadium	50,9	0,02	0,000 39	2,4	$2,4 \cdot 10^6$
Chrom	52	0,005	0,000 1	0,6	$6,0 \cdot 10^5$
Mangan	55	0,02	0,000 36	2,2	$2,2 \cdot 10^6$
Eisen	56	4,2	0,075	$4,5 \cdot 10^2$	$4,5 \cdot 10^8$
Kobalt	59	0,003	0,000 05	0,3	$3,0 \cdot 10^5$
Nickel	58,7	0,01	0,000 17	1,0	$1,0 \cdot 10^6$
Kupfer	63,5	0,01	0,000 16	1,0	$1,0 \cdot 10^6$
Zink	45,4	2,33	0,036	$2,2 \cdot 10^2$	$2,2 \cdot 10^8$
Arsen	74,9	0,014	0,000 19	1,1	$1,1 \cdot 10^6$
Rubidium	85,5	1,1	0,013	$7,9 \cdot 10$	$7,9 \cdot 10^7$
Strontium	87,6	0,14	0,001 6	$1,0 \cdot 10$	$1,0 \cdot 10^7$
Zirkonium	91,2	0,3	0,003 3	$2,0 \cdot 10$	$2,0 \cdot 10^7$
Niob	92,9	0,1	0,001 1	7,0	$7,0 \cdot 10^6$
Molybdän	95,9	0,005	0,000 05	0,32	$3,2 \cdot 10^5$
Cadmium	112,4	0,03	0,000 27	1,6	$1,6 \cdot 10^6$
Zinn	118,7	0,03	0,000 25	1,5	$1,5 \cdot 10^6$
Antimon	121,7	0,07	0,000 57	3,5	$3,5 \cdot 10^6$
Jod	126,9	0,03	0,000 24	1,5	$1,5 \cdot 10^6$
Barium	137,3	0,016	0,000 12	0,73	$7,3 \cdot 10^5$
Blei	207,2	0,08	0,000 38	2,3	$2,3 \cdot 10^6$

lytiker und dem Ernährungswissenschaftler nebenbei in Erinnerung rufen, daß es einer Mißachtung der Tatsachen gleichkommt, wenn man behauptet, irgendein Produkt sei frei von Spurenelementen. Selbst in einer analytisch reinen Substanz können sich bis zu 100 Billionen unerkannter, fremder Metallionen pro 100 g aufhalten!

#### Technologische Verarbeitung verursacht Mineralstoffverluste

Da die Umwelt vermutlich alle lebensnotwendigen Spurenstoffe enthält, brauchen wir uns nicht weiter um deren Nachschub zu kümmern, solange unsere Nahrung aus natürlich gewachsenen Ernteprodukten besteht, denn diese enthalten wahrscheinlich das ganze Sortiment der nicht erfassbaren, biologisch vielleicht aber doch nützlichen Spurenstoffe in genügender Menge. Dieses optimistische Konzept der Mineralstoffversorgung mußte aber ins Wanken geraten, als der Mensch anfangs, zwecks Haltbarmachung und Geschmackverbesserung immer mehr Lebensmittel zu raffinieren. In westlichen Ländern liegt heute etwa folgende Kalorienverteilung auf einzelne Nährstoffe vor: Fette und Öle 40 %, Saccharose 20 %, Alkohol 10 %. Diese Produkte sind sehr arm an Mineralstoffen. Rechnet man noch weitere 15 % für Weißmehl ab, so verbleiben nur noch 15 % (!) der Kalorien, welche in unveränderter Form zusammen mit dem natürlichen Sortiment an Mineralstoffen und Vitaminen aufgenommen werden. Es handelt sich dabei um Früchte und Gemüse, Milchprodukte und Fleisch. Wenn die gegenwärtige Tendenz anhält, sind latente Mineralstoffmängel in den nächsten Jahrzehnten vielleicht ebenso häufig anzutreffen wie früher Vitaminmängel. Die Situation ist so alarmierend, daß sich bereits

offizielle Stellen damit zu befassen beginnen. So hat die Weltgesundheitsorganisation (WHO) vom 8. bis 17. April 1973 in Genf eine Expertenkomiteesitzung über Spurenelemente in der menschlichen Ernährung durchgeführt, deren Empfehlung möglicherweise die künftige Forschung auf diesem Gebiet stark beeinflussen werden<sup>7</sup>. Bevor hier auf diese Konferenz näher eingegangen wird, soll die heute in der Biologie übliche Bezeichnungsweise für die verschiedenen Gruppen von Elementen kurz skizziert und unter die Lupe genommen werden.

#### Einteilung der Elemente

Die Elemente des Periodensystems lassen sich generell in Metalle und Nichtmetalle einteilen. Alle höheren Lebewesen bestehen zum größten Teil aus Nichtmetallen. So machen die Elemente H, C, N, O, P, S und Cl 97,4 % des menschlichen Körpers aus, wie sich leicht aus den Werten der *Tabelle 3* berechnen läßt. Am Aufbau des Säugetierorganismus sind demnach die Metalle zu nur etwa 2,5 % beteiligt. Diese Metalle werden gewöhnlich in drei Gruppen eingeteilt, nämlich in die essentiellen, das sind Na, Mg, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Se, Mo und J, die möglicherweise essentiellen, z. B. Si, V, Ni, Sr, Cd, Sn (auch F und Br), und die zufällig vorhandenen, nämlich (alphabetisch) Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ge, Hg, Li, Pb, Sb, Ti, Zr u. a.<sup>8</sup> Die toxischen Schwermetalle, die uns immer mehr Sorgen bereiten, gehören alle zu dieser dritten Gruppe. Die zweite Gruppe kann sehr wahrscheinlich eines Tages aufgehoben werden, da für diese Elemente die Frage der Essentialität hoffentlich bald einmal beantwortet werden wird.

Die häufig anzutreffende Unterteilung der biologisch wichtigen Metalle in Mengenelemente und Spure- oder Oligoelemente ist eine durch den häufigen Gebrauch fast zur Konvention gewordene Gewohnheit, welche sich in Anbetracht der vorausgehenden Erwägungen durch nichts rechtfertigen läßt. Jede Grenzziehung aufgrund der effektiven Bedarfsmengen ist willkürlich und wird der Sache nicht gerecht. Besser wäre es, in Anlehnung an *Davies*<sup>9</sup> alle erwiesenermaßen biologisch unentbehrlichen Ionen künftig nur noch als «essentielle Mineralstoffe» zu bezeichnen. Die WHO-Experten (World Health Organization) haben sich allerdings auf eine eigene Gruppierung der Spurenelemente festgelegt und eine Aufteilung in die folgenden drei Gruppen vorgenommen:

- I. Elemente, deren Notwendigkeit für den Menschen bewiesen ist: Fe, Zn, Cu, Cr, Se, Mg, Li, Co, Mo.
- II. Elemente, deren Funktion beim Menschen noch nicht genügend gesichert ist: Mn, V, Ni, Sn.
- III. Elemente, welche in größeren Mengen beim Menschen toxisch wirken: Cd, Mo, Hg, Pd, Sn, As, B.

Zu dieser Einteilung sind zwei Einwände berechtigt. Mangan ist Bestandteil zweier fundamental wichtiger Enzyme, nämlich der Arginase und der Pyruvatcarboxylase. Es gehört deshalb in Gruppe 1 und nicht mehr in Gruppe 2. Selen gehört außer in Gruppe 1 erwiesenermaßen auch noch in Gruppe 3, analog dem Molybdän.

#### Aspekte der optimalen Versorgung

Bei der Beurteilung der einzelnen Mineralstoffe müssen sehr vielfältige Gesichtspunkte berücksichtigt werden. Die WHO-Experten haben dieser Tatsache Rechnung getragen, indem sie an ihrer Tagung die folgenden Themen diskutierten:

1. Analytische Bestimmungsmethoden
2. Gehalt und Verteilung in Lebensmitteln

- 3. Verfügbarkeit und Resorption
- 4. Toxizität und Toleranz
- 5. Stoffwechselfunktion und pathogenetische Wirkung
- 6. Verteilung im Gewebe und Ausscheidung
- 7. Interrelation mit anderen Elementen
- 8. Mangelscheinungen beim Menschen
- 9. Schätzung des Bedarfs

Diese neun von der WHO beurteilten Aspekte werden nachstehend aufgrund eigener Anschauungen etwas näher beleuchtet. Über die Konferenz liegen außer einer kurzen Mitteilung<sup>7</sup> bisher noch keine ausführlichen Berichte vor.

1. Analytische Bestimmungsmethoden

Wie bereits erwähnt, hat die Analytik der Spurenelemente dank der Atomabsorptionsspektroskopie (einschließlich der flammenlosen) in den letzten Jahren entscheidende methodische Fortschritte gemacht. Aus Platzgründen muß hier auf die Spezialliteratur verwiesen werden<sup>10, 11</sup>. Es ist zu hoffen, daß in der Folge einer weiteren Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit in den kommenden Jahren die biologische Funktion auch von jenen Metallen noch abgeklärt werden kann, über welche zur Zeit nur Vermutungen vorliegen. Auf elektrolytischem Weg ist es z. B. bereits gelungen, Quecksilber, Blei, Kupfer und Zink in Konzentrationen von 0,01 ppb auf 5 % genau zu messen<sup>12</sup>.

2. Gehalt und Verteilung in Lebensmitteln

Welch unerhört große Zahl von Spurenelementanalysen bereits publiziert worden sind, wird man sich erst richtig bewußt, wenn man die kürzlich erschienene Broschüre von D. Schlettwein-Gsell und S. Mommsen-Straub<sup>13</sup> studiert. Sie enthält alle neueren Daten über den Spurenelementgehalt der Lebensmittel. Diese Zahlen fehlen in den meisten Lebensmitteltabellen, weshalb sie von großem Wert für die Beurteilung der gegenwärtigen Spurenelementversorgung sind. Die große Variationsbreite des Spurenelementgehaltes in ein und demselben Lebensmittel, welche darin zum Ausdruck kommt, ist andererseits ein Beweis dafür, daß Tabellen bei der Berechnung des Mineralstoffgehalts einer gemischten Ernährung fast wertlos sind. Das haben Felduntersuchungen und Vergleiche zwischen Tabellenwerten und dem analytisch ermittelten Gehalt der wirklich verzehrten Lebensmittel deutlich bewiesen<sup>14</sup>. Sehr viele Tabellenwerte haben offensichtlich für unsere heutigen Lebensmittel ganz einfach keine Gültigkeit mehr.

3. Verfügbarkeit und Resorption

Die Kenntnis des Gehaltes unserer Nahrung an Spurenelementen genügt nicht, um sich über die Versorgungslage der Bevölkerung ein richtiges Bild zu machen. Nicht zuletzt entscheidet die Verfügbarkeit über den Nutzen, den die Nahrungsbestandteile für den Organismus besitzen. Fast alle essentiellen Mineralstoffe sind Schwermetalle. Sie bilden bei dem neutralen oder alkalischen pH, wie es im Dünndarm vorherrscht, wasserunlösliche Carbonate, Hydroxide und Phosphate. Phytin, der Hexaphosphorsäureester von Inosit, welcher in Cerealien reichlich vorkommt, vermindert die Resorption von essentiellen Mineralstoffen besonders intensiv. Glücklicherweise wird bei uns der größte Teil von Weizenmehl zu Brot verbacken. Die zum Teigheben benützte lebende Hefe besitzt außen auf ihrer Zellmembran eine sehr aktive Phytase, welche das Phytin weitgehend hydrolysiert, weshalb es keine nennenswerte Resorptionshemmung mehr bewirken kann. Falls der Brotkonsum immer mehr zurückgehen sollte, jener von ohne Hefe zubereiteten Gebäcken aber weiter steigt, so wird das Phytinproblem auch bei uns eines Tages aktuell werden, insbesondere, weil mit dieser Tendenz eine weitere Ver-

Tabelle 4: Resorptionsrate von essentiellen Mineralstoffen<sup>9, 15</sup>

Mineralstoff (in Salzform)	Resorptionsrate
Eisen	7-15 %
Zink	20-40 %
Mangan	3- 5 %
Kupfer	10-30 %
Chrom	1- 3 %
Molybdän (Anion)	70-80 %
Seien (Anion)	50-70 %

armung unserer Nahrung an Spurenelementen parallel geht.

Die Mineralstoffe werden vom Organismus in sehr unterschiedlicher Weise resorbiert. Selbst von den in Form von wasserlöslichen Salzen angebotenen Metallen vermag der Darm nur einen Bruchteil in den Kreislauf einzuschleusen. Der entsprechende Prozentsatz ist für eine Anzahl von Metallionen in der Tabelle 4 angegeben.

Die Resorptionsverhältnisse für Spurenmetalle im Darm sind sehr kompliziert. Viele Metallionen bilden mit Peptiden und Aminosäuren Komplexe, welche im alkalischen Milieu des Darmes stabil sind. Dadurch wird die Resorption der Spurenelemente wesentlich verbessert. Kirchgessner hat darüber an einem früheren Symposium über Spurenelemente berichtet<sup>8</sup>. Da in einigen Lebensmitteln der Gehalt an Eisen, Nickel, Kupfer und Zink wesentlich höher liegt, als dies aus Tabellenwerten hervorgeht, hat Schlettwein<sup>14</sup> an demselben Symposium die berechtigte Vermutung geäußert, diese hohen Werte seien durch eine Kontamination verursacht. Das Vorhandensein in Nahrungsmitteln von Metallabrieb aus den Maschinen der Lebensmittel verarbeitenden Industrie ist den Herstellern wohl bekannt. Es ist völlig unwahrscheinlich, daß Metalle aus dem Abrieb der Verarbeitungsmaschinen für den Organismus verfügbar sind. Die herkömmliche Art, Spurenelemente in der Asche zu bestimmen, muß deshalb als fragwürdig oder gar irreführend betrachtet werden. Die Diskrepanz zwischen Gesamtmetallgehalt und dem verfügbaren Anteil dürfte mit der Zeit noch weiter zunehmen. Es sollte daher von den zuständigen Stellen ernsthaft geprüft werden, ob man die Beurteilung des Mineralstoffgehaltes von Lebensmitteln nicht z. B. nach 8- bis 16stündiger Verdauung mit künstlichem Magensaft durchführen sollte. So lange die heutigen Analysenvorschriften keine Änderungen erfahren, kann nach Ansicht des Verfassers die bestehende Vertrauenskrise im Bereich der Spurenelementernährung nicht behoben werden.

Auch wenn sich nach Einführung einer derartigen Methodenänderung viel klarere Verhältnisse über den Gehalt eines Lebensmittels an verfügbaren Spurenelementen ergeben würden, könnte dies gleichwohl noch keine absolute Klarheit über den Nutzwert des betreffenden Pro-

<sup>7</sup> Siehe WHO Expert Committee Meeting on Trace Elements in Human Nutrition, *Nutrition Newsletter* FAO 11 (1973) Nr. 2, S. 31-3.

<sup>8</sup> M. Kirchgessner, Alimentary Trace Elements. Their Absorption and Availability in Metabolism, *Mitt. Lebensm. Hyg.* 63 (1972) 164-80.

<sup>9</sup> I. J. T. Davies, *The Clinical Significance of the Essential Biological Metals*, W. Heinemann, London 1972.

<sup>10</sup> J. Ramirez-Muñoz, *Atomic Absorption Spectroscopy*, Elsevier Publ. Co., 1968.

<sup>11</sup> I. Rubeška und B. Moldan, *Atomic Absorption Spectrophotometry*, Iliffe Books, London 1971.

<sup>12</sup> Anon., *Food Engng.* 1971 (Juli) 133.

<sup>13</sup> D. Schlettwein-Gsell und S. Mommsen-Straub, Spurenelemente in Lebensmitteln, *Beihett Nr. 13 zur Int. Z. Vitamintorsch.* 1973, Huber, Bern.

<sup>14</sup> D. Schlettwein-Gsell und H. Seiler, Analysen und Berechnungen des Gehaltes der Nahrung an K, Na, Ca, Fe, Mg, Cu, Zn, Ni, Co, Cr, Mn und V in Altersheimen und Familien, *Mitt. Lebensm. Hyg.* 63 (1972) 188-206.

<sup>15</sup> E. J. Underwood, *Trace Elements in Human and Animal Nutrition*, Academic Press 1971, S. 323.

duktes für den Organismus bringen, denn dieser hängt letzten Endes auch vom biologischen Wert des betreffenden Metalles in den einzelnen Nahrungsmitteln ab. Da der Begriff «biologischer Wert von Spurenelementen» relativ neu ist, soll er etwas näher erläutert werden.

Bereits bei der Untersuchung der physiologischen Funktion von Selen fiel auf, daß dieses in Form von aus Leber oder Niere extrahierten, natürlichen Selenverbindungen im Tierversuch 3- bis 4mal so stark gegen Lebernekrose wirksam war wie solches in Form von Natriumselenit. Es ist trotz intensiver Bearbeitung des Problems bis heute nicht gelungen, die chemische Struktur der «Faktor 3» genannten Selenverbindung, welche in den tierischen Organen vorkommt, aufzuklären. Es handelt sich dabei vermutlich um eine Selenodicarbonsäure, deren biologische Aktivität in bezug auf Selen höher ist als jene von allen bisher bekannten Selenverbindungen<sup>15, 16</sup>. Immerhin wissen wir dank den Arbeiten von *Rotruck* und Mitarbeitern jetzt endlich, daß Selen ein integrierender Bestandteil der Glutathionperoxidase ist<sup>17</sup>. Damit hat ein langes Kapitel der Selenforschung seinen vorläufigen Abschluß gefunden, und die bisher unübersichtlichen Wechselwirkungen zwischen Selen und Vitamin E sind nunmehr klar geworden.

Erwähnenswert ist die Feststellung, wonach die biologische Aktivität des Selens von Milch beim Walzentrocknen fast völlig verlorengeht, beim Sprühtrocknen jedoch nicht. Man hat dies ganz allgemein damit erklärt, daß Selen auf der Walze als flüchtige Verbindung verdampft. *Kiermeier* und *Wigand* haben diese so oft gehörte Aussage widerlegt und zeigen können, daß der Selenverlust beim Walzentrocknen unter 5% liegt<sup>18, 19</sup>. Es handelt sich hier eindeutig um die weitgehende Zerstörung des biologischen Wertes eines essentiellen Mineralstoffes durch die technologische Verarbeitung.

Ganz ähnlich liegt der Fall beim Chrom. Dieses essentielle Spurenelement ist für das Zustandekommen der Wirkung von Insulin unerlässlich<sup>20</sup>. Alle löslichen Chrom-(III)-Salze sind hierbei wirksam; sie erreichen aber, auf Chrom bezogen, nicht die Aktivität des natürlichen, aus Organen isolierten Glucosetoleranz-Faktors, dessen Struktur ebenfalls noch nicht aufgeklärt ist. *Toepfer* und Mitarbeitern<sup>21</sup> gelang es kürzlich, einen enzymatischen *In-vitro*-Test zur Bestimmung der biologischen Aktivität von Chrom zu entwickeln. Mit dessen Hilfe haben sie eine große Zahl von Extrakten aus Lebensmitteln getestet und dabei sehr bedeutungsvolle Ergebnisse gewinnen können. Zwischen dem Gesamtchromgehalt und der biologischen Aktivität des Chroms besteht keinerlei Beziehung, wie aus den Werten der *Tabelle 5* hervorgeht<sup>21</sup>. Demgegenüber ergibt sich eine gewisse Parallele zwischen dem mit heißem Alkohol extrahierbaren Chromanteil und dem biologischen Wert. Das ist ein deutlicher Hinweis für die Richtigkeit der oben aufgestellten Behauptung, wonach die Ermittlung des Gesamtgehaltes an Spurenelementen in einem Lebensmittel in ernährungsphysiologischer Hinsicht nur bedingt einen Aussagewert besitzt. Auf den alles überragenden, hohen biologischen Wert des Chroms in Bierhefe sei besonders hingewiesen (siehe *Tabelle 4*).

#### 4. Toxizität und Toleranz

Einige essentielle Mineralstoffe sind viel weniger toxisch, als dies gemeinhin angenommen wird, z. B. Eisen, Mangan, Zink und Chrom. Es ist ganz erstaunlich, wie große Mengen der Körper über längere Zeit schadlos verträgt<sup>22, 23, 24</sup>. Die Ängstlichkeit, mit welcher bei der Verwendung dieser Mineralstoffe zum Zweck der Anreicherung von Lebensmitteln allgemein operiert wird, ist deshalb unbegründet und kaum verständlich. Demgegenüber liegen für Kupfer, Molybdän, Selen, Fluor und Jod viele Berichte über toxi-

*Tabelle 5: Chromgehalt, auf Trockensubstanz bezogen, und biologischer Wert des Chroms in einigen Lebensmitteln*<sup>21</sup>

Lebensmittel	Gesamtchromgehalt ppm	Alkohollösliches Chrom ppm	Relativer biologischer Wert *
Bierhefe	1,2	0,56	45
Pfeffer, schwarz	1,3	0,38	10,2
Kalbsleber	1,8	0,59	4,5
Käse (USA)	0,9	0,28	4,4
Weizenkeime	0,24	0,20	4,0
Vollkornbrot	0,7	0,22	3,6
Corn Flakes	0,15	0,12	3,0
Weißbrot	0,4	0,18	3,0
Rindfleisch	1,7	0,31	2,9
Kleie	0,4	0,07	2,2
Soya-«Fleisch»	0,3	0,28	2,2
Pilze	1,3	1,10	1,9
Hühnerfleisch	0,7	0,15	1,9
Fisch (Schellfisch)	0,34	0,18	1,9
Bier	0,6	0,61	1,8
Eiklar	0,65	—	1,8
Magermilchpulver	0,13	0,11	1,6

\* Geht nicht aus den Kolonnen 1 und 2 hervor, sondern aus *In-vitro*-Messungen.

sche Wirkungen bei Überdosierung vor. Bei der Anwendung dieser fünf Elemente als Lebensmittelzusätze müssen deshalb enge Grenzen eingehalten werden.

#### 5. Stoffwechselfunktion

Von den heute als essentiell anerkannten Spurenelementen sind die Funktionen weitgehend bekannt. Sie sind Bestandteile von Metalloproteinen und -enzymen oder Aktivatoren von Enzymsystemen. Eine Übersicht gibt *Tabelle 6*<sup>9, 27</sup>. Hier ist noch anzufügen, daß die Essentialität von Chrom, Molybdän und Selen heute nicht mehr bloß diskutiert wird, sondern sie ist ausreichend bewiesen worden. Wenn die WHO das anerkennen kann, warum

*Tabelle 6: Funktionsorte essentieller Mineralstoffe*<sup>9, 22</sup>

Element	Bestandteil von (A = nur Aktivator)
Eisen	Cytochrome a, b, c, f Cytochrom-c-Reduktase Katalasen, Peroxidasen Hämoglobin, Ferritin usw.
Kupfer	Cytochromoxidase Laccase = Coeruloplasmin Uricase Monoaminoxidase Tyrosinase Ascorbinsäureoxidase
Mangan	Arginase Pyruvatcarboxylase Polymerasen (A) Malatenzym
Molybdän	Aldehydoxidase Xanthinoxidase
Zink	Alkalische Phosphatase Carboanhydrase Carboxypeptidase Alkoholdehydrogenase Lactatdehydrogenase Malatdehydrogenase Glutamatdehydrogenase D-Glycerinaldehyd-3-P-dehydrogenase Peptidasen (A) Enolase (A) Histidindesaminase (A) u. a.
Chrom	Phosphoglucomutase (A)
Kobalt (nur als Vitamin B <sub>12</sub> )	Ribonukleotidreduktase Methylmalonylglutamatmutase Homocysteintransferase Methyltetrahydrofolatoxidoreduktase
Selen	Glutathionperoxidase
Jod	Thyroxin, Trijodthyronin (Hormone)

Tabelle 7: Interrelationen essentieller Mineralstoffe<sup>9</sup>

Überschuß von	Erzeugt Defizit von
Calcium	Zink
Cadmium (nicht essentiell)	Zink
Zink	Eisen
Zink	Kupfer
Molybdän	Kupfer
Mangan	Magnesium

dann nicht auch die nationalen Gesundheitsbehörden? Das Verbot zur Anreicherung von Spezialnahrungsmitteln in physiologisch vernünftigen Mengen mit diesen Elementen hat in der Tat seine Berechtigung verloren.

6. Verteilung im Gewebe und Ausscheidung

Der im Darm resorbierte Anteil der Spurenelemente (siehe Tabelle 7) wird im Plasma zumeist an spezifische Proteine gebunden. Überschüssige Mengen werden relativ rasch wieder eliminiert. Die Galle ist das bedeutendste Ausscheidungsorgan für Schwermetalle. Da im Darm jedoch eine Barriere für die Rückresorption besteht, falls der Organismus gesättigt ist, erscheint der Überschuß im Stuhl und nicht im Urin, mit Ausnahme von Molybdän. Die Verteilung der einzelnen Elemente auf die verschiedenen Organe ist relativ konstant. Eine Übersicht findet sich im Buch von Davies<sup>9</sup> (S. 103).

7. Interrelationen mit anderen Elementen

Gewisse Mineralstoffe können die Resorption oder die Wirkung von anderen Elementen erheblich verändern. Die wichtigsten derartigen Interrelationen sind in der Tabelle 7 festgehalten. Sobald es gilt, subtilere Wechselwirkungen im Mineralstoffwechsel experimentell zu erfassen, treten große Schwierigkeiten auf. Die Erforschung der Mineralstoffinterrelationen steckt zum Teil noch in den Anfängen, doch gehört eine Abklärung der sehr komplexen Verhältnisse mit zu den Voraussetzungen, um Empfehlungen für die optimale Versorgung aufstellen zu können.

8. Mangelerscheinungen

Mineralstoffmangelerscheinungen wurden in den meisten Fällen erstmals bei Tieren festgestellt. Beweise für die Existenz von Mangelzuständen beim Menschen sind viel schwerer zu erbringen und Versuche dazu seltener durchgeführt worden, einmal aus ethischen Gründen, aber auch weil der menschlichen Gesundheit oft zu wenig Bedeutung beigemessen wird. Es sei hier bloß auf das unablässige Rauchen und den übermäßigen Alkohol- und Drogenkonsum hingewiesen. Latente Mineralstoffmängel sind viel häufiger, als man meistens vermutet. Neuere Literatur bestätigt diesen Sachverhalt. Es gibt zwei Gründe, weshalb es zu dieser Vernachlässigung der Mineralstoffernährung gekommen ist. Der eine liegt in unserer veralteten Ansicht über Spurenelemente. Die Meinung ist weit verbreitet, wonach sich drastische Mängel an Mineralstoffen durch schwere Erkrankungen äußern, oder beim Tier zum Tod führen müßten. Eine solche Annahme entspricht jedoch keineswegs der Wirklichkeit. Von Spurenelementen dürfen nur biologische und nicht pharmakologische Reaktionen erwartet werden. Deshalb hat Mertz<sup>20</sup> den Begriff Spurenelement neu definiert, und zwar wie folgt: «Ein Element ist dann ein essentieller Mineralstoff, wenn sein Mangel in der Nahrung (nicht sein Fehlen!) Funktion und Leistungsfähigkeit des Organismus in reproduzierbarer

Tabelle 8: Mineralstoffbedarf des Menschen pro Tag (K, Na, Ca, PO<sub>4</sub> sind hier weggelassen)

Element	Literatur-Mittelwert	Pokrovskij <sup>26</sup>
Magnesium	300 bis 400	300 bis 500
Eisen	10 (♂), 18 (♀)	15
Zink	10 bis 20	10
Mangan	3 bis 4	5 bis 10
Kupfer	1,5 bis 2	2
Chrom	0,1 bis 0,2	2 bis 2,5
Molybdän	0,1 bis 0,2	0,5
Selen	0,1 bis 0,2	0,5
Kobalt	-	0,1 bis 0,2

Weise vermindert.» In gleichem Sinne hat sich Hegsted schon früher geäußert<sup>25</sup>. Der zweite Grund liegt in der unbemerkten Zunahme des Konsums an industriell verarbeiteten Lebensmitteln, welche im Verlaufe ihrer Herstellung einen Teil der Mineralstoffe verloren haben. Es wäre müßig, gegen diese Tendenz ankämpfen zu wollen. Sie ist durch die Urbanisierung erzwungen. Es ist aber unsere Pflicht, mehr um die Wiederanreicherung mit essentiellen Mineralstoffen besorgt zu sein. Darin liegt wahrscheinlich ein wichtiger Schlüssel zur Prophylaxe gewisser Zivilisationskrankheiten.

9. Schätzungen des Bedarfs

Offizielle Empfehlungen für die wünschenswerte Zufuhr von Mineralstoffen gibt es in vielen Ländern der Erde. Die Abweichungen voneinander halten sich im Rahmen. Es sei hier auf eine Aufzählung verzichtet. Bezeichnenderweise sind diese Empfehlungen aber meistens auf die Elemente Calcium, Phosphor, Magnesium, Eisen und Jod beschränkt (z. B. in den USA). Für die Spurenelemente wagen die Experten hingegen noch keine Aussagen zu machen. Wenn man alle vorgehend beschriebenen Schwierigkeiten berücksichtigt, welche eine entsprechende Stellungnahme erschweren, hat man dafür einigermassen Verständnis. In einer kürzlich erschienenen Übersichtsarbeit hat der führende Ernährungswissenschaftler der Sowjetunion, Pokrovskij<sup>26</sup>, die höchsten bisher veröffentlichten Empfehlungen für Spurenelemente abgegeben. In der Tabelle 8 sind sie zusammen mit den vom Verfasser aus dem Mittel zahlreicher Einzelpublikationen sich ergebenden Werte für den täglichen Mineralstoffbedarf des Menschen angegeben.

Die in der Tabelle 8, Kolonne 1, enthaltenen Werte beruhen weitgehend auf Bilanzversuchen. Sie gehen also von der nicht bewiesenen Annahme aus, es bestehe eine optimale Versorgung der Gewebe und Enzyme, wenn die

<sup>16</sup> K. Schwarz, Biological Potency of Organic Selenium Compounds I, *J. Biol. Chem.* 244 (1969) 2103-10.  
<sup>17</sup> J. T. Rotruck et al., Selenium: Biochemical Role as a Component of Glutathione Peroxidase, *Science* 179 (1973) 588-90.  
<sup>18</sup> F. Kiermeier und W. Wigand, Selengehalt von Milch und Milchpulver, *Z. Lebensm. Forsch.* 139 (1969) 205-11.  
<sup>19</sup> F. Kiermeier und W. Wigand, Zur biochemischen Bedeutung des Selen bei der Trocknung von Milch, *Z. Lebensm. Forsch.* 139 (1969) 303-13.  
<sup>20</sup> W. Mertz, Chromium Occurrence and Function in Biological Systems, *Physiol. Rev.* 49 (1969) 163-239.  
<sup>21</sup> E. W. Toepfer und W. Mertz et al., Chromium in Foods in Relation to Biological Activity, *J. Agric. Food Chem.* 21 (1973) 69-73.  
<sup>22</sup> K. Lang, *Biochemie der Ernährung*, 2. Auflage, 1970.  
<sup>23</sup> C. Cohen, Oral Zinc Sulphate in Leg Ulcers, *Lancet* 1 (1969) 1213.  
<sup>24</sup> T. Hallböök und E. Lanner, Serum Zinc and Healing of Venous Leg Ulcers, *Lancet* 2 (1972) 780-3.  
<sup>25</sup> D. M. Hegsted, *Proceedings of the 1st Annual Conference on Trace Substances in Environmental Health* 1967, S. 105.  
<sup>26</sup> A. A. Pokrovskij, Konzeption der bilanzierten Ernährung und ihre Anwendung, *Nahrung* 17 (1973) 113-24.

Ausscheidung für ein bestimmtes Metall kleiner oder gleich der Einnahme ist. Bei einigen Mineralstoffen mag dies zutreffen, für andere weiß man aber noch keineswegs, ob das stimmt. Optimal versorgt ist der Organismus vermutlich erst dann, wenn sich die metallabhängigen Enzyme oder Enzymsysteme *in vitro* in einem korrekten Testsystem nicht mehr weiter aktivieren lassen. Derartige Messungen fehlen noch weitgehend, bei Selen und Chrom vor allem deshalb, weil die entsprechenden Enzymsysteme bis vor kurzem gar nicht bekannt waren.

### Schlußfolgerungen

Die optimale Versorgung des menschlichen Körpers mit allen essentiellen Mineralstoffen erfordert die regelmäßige Zufuhr der in der *Tabelle 8*, Kolonne 1, angegebenen Mindestmengen, und zwar in verfügbarer Form. Da man über die biologische Wertigkeit und Verfügbarkeit der essentiellen Schwermetalle noch zu wenig genau Bescheid weiß, sind wir weit davon entfernt, über die tatsächliche Versorgungslage der Bevölkerung mit diesen Wirkstoffen im Bilde zu sein. Es wird noch großer Anstrengungen und bedeutender materieller Aufwendungen bedürfen, bis sich diese Situation ändert. Schon oft ist der Vorschlag gemacht worden, die Spurenelementversorgung dadurch zu verbessern, daß man in Haushalt und Industrie das Kochsalz so weitgehend als möglich durch Vollmeersalz ersetzt. Aber die Nachteile einer solchen Maßnahme würden in der Praxis gegenüber den Vorteilen überwiegen. Wie sich aus den *Tabellen 1 und 2* berechnen läßt, enthalten 12 g Meersalz, eine Menge also, welche etwa unserem Tagesverbrauch entspricht, nur gerade von Magnesium einen nennenswerten Anteil unseres Tagesbedarfs, nämlich etwa 430 mg oder 100 %. Für Jod sind es etwa 6 %, bei allen anderen essentiellen Spurenelementen liegt der entsprechende Anteil am Tagesbedarf dagegen sehr niedrig, nämlich bei etwa 1 ‰! Der Vorteil einer Verwendung von Meersalz läge also allenfalls noch darin, daß wir uns eine ganz geringe Menge aller jener Elemente zuführen

würden, von welchen wir nicht wissen, ob sie uns nützen oder schaden. Weil Meersalz ziemlich bitter ist, wird seine Verwendung aber nie eine weite Verbreitung finden.

Soll die Mineralstoffversorgung entscheidend verbessert werden, bleibt eigentlich keine andere Maßnahme, als ein allgemein konsumiertes Lebensmittel mit essentiellen Mineralstoffen bzw. Spurenelementen anzureichern. Es könnte das Brot, oder das Kochsalz, oder der Zucker, oder etwas anderes sein. Wenn man an die Widerstände denkt, welche seinerzeit der Jodierung von Kochsalz während Jahrzehnten entgegengebracht worden sind, so kann man sich ausrechnen, welche Schwierigkeiten sich erst bei einem solchen Projekt ergeben würden. Wir wollen aber trotzdem die Hoffnung nicht verlieren, daß die maßgebenden Stellen in Wissenschaft und Politik das weltweite Problem der Mineralstoffverarmung unserer Nahrung rechtzeitig erkennen und sich eines Tages dazu bereitfinden werden, Abhilfe zu schaffen. Denn eine reichlichere Versorgung des Menschen mit essentiellen Mineralstoffen und Spurenelementen – Natrium und Phosphat ausgenommen – ist ein Ziel, dessen günstige Auswirkung auf den Gesundheitszustand der Gesamtbevölkerung nicht optimistisch genug eingeschätzt werden kann.

### Weitere, nicht zitierte Literatur zum Thema

- D. P. Cuthbertson, Mineral and Trace Element Requirements for Normal Growth and Development, *Bibl. Nutritio et Dieta* 18 (1973) 65-91.  
 H. M. Perry, Minerals in Cardiovascular Disease, *J. Amer. Diet. Assoc.* 62 (1973) 631-7.  
 A. S. Prasad et al., Essential Micronutrient Elements, *Amer. J. Clin. Nutr.* 23 (1970) 581-91.  
 M. R. S. Fox, The Essential Trace Elements, *FDA-Papers* 1971 (May) 8-14.  
 Th. Bersin, *Biochemie der Mineral- und Spurenelemente*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1963.  
 K. Schütte, *Biologie der Spurenelemente*, Bayerischer Landwirtschaftsverlag, München 1965.  
 W. Mertz und W. Cornatzer, *Newer Trace Elements in Nutrition*, M. Dekker Inc., New York 1971.  
 O. H. Muth (ed.), *Symposium: Selenium in Biomedicine*, AVI Publ. Co., Westport (Conn.) 1967.

## Das Geheimnis der Lebensmittelaromen

An einer Orientierungstagung der schweizerischen Aromenhersteller sprach Prof. Dr. Solms, Direktor des Agrikulturchemischen Instituts der ETH Zürich, über die Arbeitsweise und Bedeutung der modernen Aromenforschung. Der Referent ging von der Betrachtung aus, wie der Mensch bei der Geruchswahrnehmung vorgeht. Wird ein Lebensmittel eingenommen, so gelangt der größte Teil desselben in den Magen und Verdauungstrakt und dient den diversen Bedürfnissen der Ernährung. Nur ein kleiner, sehr geringer Anteil der Lebensmittelbestandteile – es handelt sich meistens um flüchtige Verbindungen – wird hingegen in der Mundhöhle abgetrennt und in gasförmiger Form in die Rachen-Nasen-Höhle transportiert. Dies führt bereits zu einer ersten wichtigen Erkenntnis:

*Aromastoffe gehören nicht zu den Nährstoffen, sondern erfüllen auf ganz andern Wegen wichtige Funktionen; entsprechend erfolgt auch ihre Erforschung mit speziellen Methoden.*

In der Nasenhöhle werden die Aromakomponenten spezifisch an Gewebepartien adsorbiert – und zwar im Be-

reich der Riechzone –, und aufgrund ihrer chemischen Struktur lösen sie dort bestimmte Nervensignale aus. Diese Signale werden durch Nervenfasern in das Gehirn geleitet und werden dort zur Aromaempfindung umgewandelt. Dabei ist einmal bemerkenswert, daß schon geringste Mengen an Aromastoffen auswertbare Signale ergeben, und zum andern, daß eine Vielzahl chemischer Verbindungen ansprechen.

Diese Hauptschritte der menschlichen Geruchswahrnehmung finden sich in den Methoden der modernen Aromaforschung wieder, nämlich: Abtrennung geringer Substanzmengen – spezifische Adsorption bzw. Auftrennung – Umsetzung in Signale – Auswertung von Signalen.

Grundlage einer jeden Analyse ist ein hochwertiges und vollaromatisches Lebensmittel; ohne ein solches Ausgangsprodukt werden keine befriedigenden Resultate erhalten.

*Vom Lebensmittel wird in einem ersten Schritt die Aromafraktion schonend abgetrennt; dies kann durch Destillation, Extraktion mit Lösungsmitteln oder mit inerten Gasen erfolgen.*

Es sind aber auch Kombinationen verschiedener Methoden möglich. Gleichzeitig mit der Abtrennung wird eine Anreicherung der Aromamischung angestrebt, denn jede Anreicherung erleichtert die nachfolgenden Analysenschritte und den Nachweis. Da viele Aromakomponenten sich leicht zersetzen oder rasch untereinander reagieren – das liegt in ihrem chemischen Aufbau begründet –, muß rasch und sorgfältig vorgegangen und z. B. bei möglichst tiefen Temperaturen gearbeitet werden. Es resultiert ein Aromapräparat, oft Aromaöl genannt, welches das ganze Geruchsspektrum des Ausgangslebensmittels enthält, falls richtig vorgegangen wurde. Als ein Beispiel sei erwähnt, daß in einem Trennungsgang aus 600 kg frischen Himbeeren etwa 1 g hochwertiges Aromaöl erhalten wurde. Dies führt uns zu einem zweiten wichtigen Leitsatz:

*Aromastoffe kommen in geringsten Mengen vor uns sind in geringsten Mengen wirksam.*

Ein Aromapräparat besteht in fast allen Fällen aus einer Vielzahl von einzelnen Komponenten. Man kann fast sagen, je besser ein Aromapräparat ist, um so komplizierter ist seine Zusammensetzung. Daher ist der wichtigste nächste Schritt eine Zerlegung der Mischung in die einzelnen Komponenten.

Die Auftrennung eines Aromapräparates wird meistens mit der Technik der Gaschromatographie in einem oder in mehreren Schritten durchgeführt. Kernstück des Gaschromatographen ist eine lange von einem Trägergas durchströmte Trennsäule, die aus bestimmten Materialien besteht. Die Aromamischung wird am Kopf der Trennsäule aufgegeben, und die einzelnen Komponenten der Mischung wandern nach physikalisch-chemischen Gesetzen mit verschiedener Geschwindigkeit durch die Säule. Am Säulende wird die Zusammensetzung der austretenden Gasphase laufend mit einem sogenannten Detektor gemessen und mit einem Linienschreiber, der auch schon mit einem Rechner verbunden sein kann, registriert. Wichtig sind eine gute Trennung auf der Kolonne und eine hohe Empfindlichkeit des Detektors. Was hier so einfach tönt, kann durch zahlreiche Variationen in der Arbeitstechnik und in der Auslegung des Gaschromatographen erreicht werden. Bis hierher kann man den Arbeitsvorgang etwa mit der Abtrennung und spezifischen Adsorption von Aromakomponenten im Luftraum der Mund- und Nasenhöhle vergleichen. In der Riechzone erfolgt nun die Umwandlung zu Nervensignalen.

Auch für den nächsten Schritt der Instrumentalanalyse ist eine Umwandlung der aufgetrennten Komponenten in auswertbare Signale notwendig, in Signale, die dem chemischen Aufbau der Substanzen entsprechen und eine genaue Ermittlung ihrer Struktur ermöglichen.

In neuester Zeit wird für diesen Schritt vor allem das Massenspektrometer herangezogen. Die isolierten Aromamoleküle werden eines nach dem anderen in das Massenspektrometer eingeleitet und dort in kleinere Bruchstücke, die sogenannten Massenspektren, zerlegt. Durch Vergleich der Spektren mit einer Spektrensammlung kann in vielen Fällen der Aufbau der einzelnen Komponenten erkannt werden. Mengen von Aromakomponenten, die kleiner sind als ein Millionstelgramm, können noch erkannt und identifiziert werden. Gaschromatograph und Massenspektrometer passen als Arbeitsgeräte so gut zusammen, daß sie oft gekoppelt werden und das Massenspektrometer somit direkt als Detektor des Gaschromatographen eingesetzt werden kann. Schließlich können die erhaltenen Resultate auch noch in einem angeschlossenen Computer gespeichert und direkt ausgewertet werden.

Trotzdem sind in vielen Fällen zusätzliche Trennschritte vorzunehmen und physikalisch-chemische Identifikations-

methoden anzuwenden, wie z. B. die charakteristische Adsorption von Komponenten im ultravioletten Licht, im infraroten Licht oder ihr Verhalten im variablen magnetischen Feld. Interessenthalber sei darauf hingewiesen, daß enge und direkte Zusammenhänge bestehen und zwischen den Ergebnissen der physikalischen Methode der Infrarotspektroskopie und der Geruchsqualität von einzelnen Molekülen, so daß sogar eine der Theorien der menschlichen Geruchswahrnehmung auf diesen Zusammenhängen basiert. Auch hier finden sich also enge Beziehungen zwischen Arbeitsmethodik und menschlicher Geruchswahrnehmung.

Die Ergebnisse von derartigen Aroma-Analysen sind erstaunlich und führen zu einer weiteren Erkenntnis:

*Die meisten Lebensmittelaromen sind sehr komplex aus 50 bis 100 verschiedenen Verbindungen, oft sogar aus über 500 Verbindungen, aufgebaut.*

Bei näherer Betrachtung wird noch ein weiterer, wichtiger Faktor erkannt, den man etwa wie folgt formulieren kann:

Die flüchtigen Aromastoffe der Lebensmittel sind aus verschiedensten chemischen Verbindungen aufgebaut, die einer Vielzahl chemischer Verbindungsklassen angehören; sie haben wenig gemeinsam mit dem normalen pflanzlichen und tierischen Stoffwechsel, und dennoch sind sie von großer alltäglicher Bedeutung.

Es würde zu weit führen, hier auf den Detailaufbau von Aromen, etwa im Zusammenhang mit ihrer Herkunft, einzugehen. Fahren wir vielmehr in unserer Arbeitsmethodik weiter. Nun ist nämlich der Zeitpunkt gekommen, an welchem menschliche Versuchspersonen, Aromatiseure, ihre Arbeit aufnehmen. In sensorischen Untersuchungen, also in einer Art Degustation, versuchen sie, die Geruchscharaktere der einzelnen Verbindungen und deren Bedeutung in der Mischung festzulegen. So hat man Aromen erkannt, die ihren Charakter weitgehend wenigen Komponenten oder gar nur einer einzigen Komponente, den Leitsubstanzen, verdanken; diese sind einer näheren Betrachtung besser zugänglich. Mit solchen Leitsubstanzen konnte auch gezeigt werden, daß nicht diejenige Komponente von Bedeutung ist, die in größter Menge vorkommt, sondern diejenige, die eine besonders hohe Aromawirksamkeit besitzt, die man auch als Aromawert mit einer Zahl ausdrücken kann. Untersuchungen vieler Spezialisten mit Gruppen von Testpersonen haben ergeben, daß ein schwaches Aroma oder ein Fehl aroma immer einer der wichtigsten Gründe für die Ablehnung eines Lebensmittels sind. Dies gilt auch für Grenzsituationen, etwa bei Hungerzuständen. So kann man einen fünften Satz formulieren:

*Vorkommen und Menge von Aromastoffen in einem Lebensmittel sind von grundlegender Bedeutung für dessen Beliebtheit.*

Die Isolierung und Konstitutionsermittlung von Aromastoffen und die Bestimmung der sensorischen Bedeutung der einzelnen Komponenten bilden wichtige Grundlagen für die Lebensmittelverarbeitung.

*Es ist das Bestreben der Lebensmitteltechnologie, bei den modernen Methoden der Lebensmittelkonservierung und -zubereitung Aromaverluste und unerwünschte Aromaveränderungen zu vermeiden.*

Es handelt sich dabei nicht um eine «Lebensmittelkosmetik», sondern es gilt, die vielseitigen Funktionen der Aromen zu nutzen. Eine genaue Kenntnis der Aromen ermöglicht es, geeignete Maßnahmen zu treffen, um die Aromastoffe möglichst weitgehend zu erhalten. In manchen

Fällen ist es angezeigt, die natürlichen Aromen durch Zusätze synthetischer Verbindungen zu verstärken oder zu ersetzen. Die genaue Kenntnis der natürlichen Aromen ermöglicht es, reine naturidentische Verbindungen herzustellen, oft handelt es sich um hochwirksame Leitsubstanzen, die gleiche Funktionen erfüllen wie natürliche Komponenten, und welche die Beliebtheit eines Produktes gezielt verbessern, ohne daß dabei grundsätzlich von der bekannten

natürlichen Zusammensetzung eines Lebensmittels abgewichen wird.

Eine solche genaue Nachbildung natürlicher Aromakomponenten und ihr gezielter Einsatz sind durchaus vergleichbar mit der Synthese und Anwendung von Nähr- und Wirkstoffen, wie etwa der Vitamine.

Stiftung für Konsumentenschutz (SKS)

## 5. Internationales Farbensymposium

24. bis 28. September 1973 in Basel

Im Jahre 1960 wurde in Basel durch den Schweizerischen Chemiker-Verband und unterstützt durch die Basler Farbenindustrie das Internationale Farbensymposium ins Leben gerufen und erstmals durchgeführt. Der Erfolg durfte als Verpflichtung aufgefaßt werden, die Institution der Farbensymposien fortzuführen. Seither fanden sie zweimal in Deutschland (Elmau, Lindau) und einmal in der Schweiz (Interlaken) statt, um nun wieder nach Basel zurückzukehren.

Gegen 500 Fachleute aus dem In- und Ausland nahmen an der erfolgreichen Veranstaltung teil. Sie wurden an der Eröffnung im großen Kongreßsaal der Schweizer Mustermesse durch den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Dr. Max Lüthi, begrüßt. Dr. W. G. Stoll, Forschungsleiter der CIBA-GEIGY AG, entbot den Willkomm der Basler Farbenfabriken und vermittelte eine Übersicht über diesen Industriezweig.

Die Basler Regierung empfing Referenten und Organisatoren im Wildtschen Haus, und die Basler Industrie lud den gleichen Kreis zu einem Nachtessen in das neuerstandene «Café Spitz» ein.

### Die Vorbereitungen

Die organisatorischen Vorbereitungen des Symposiums lagen in den Händen von Dr. Max Rutishauser, Vizepräsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes. Die weitschichtige Arbeit der Aufstellung des wissenschaftlichen Programms,



Prof. Dr. H. Balli

das in der Folge sehr lobende Zustimmung erfuhr, besorgte Prof. Dr. H. Balli, Direktor des Institutes für Farbenchemie an der Universität Basel. Im wissenschaftlichen Komitee standen ihm zur Seite die Herren Prof. Dr. A. S. Dreiding,

Universität Zürich; Dr. J. Druey, CIBA-GEIGY AG, Basel; Prof. Dr. C. A. Grob, Universität Basel; Prof. Dr. W. Jenny, Universität Bern; Dr. O. Isler, Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel; Dr. G. Schetty, CIBA-GEIGY AG, Basel; Dr. E. Steiner, CIBA-GEIGY AG, Basel; Dr. H. von Tobel, SANDOZ AG, Basel; Prof. Dr. H. Zollinger, ETH Zürich.

### Die wissenschaftliche Ausbeute \*

bearbeitet von:

Dr. F. L'Eplattenier  
Dr. V. Ramanathan  
Prof. Dr. A. E. Siegrist

} CIBA-GEIGY AG, Basel

Dr. H. Göldi  
Dr. S. Gunzenhauser  
Dr. B. Hellrung

} Institut für Farbenchemie  
der Universität Basel

Der erste Tag des Symposiums war vormittags der Kenntnis von nichtbenzoiden Aromaten und nachmittags radikalartigen  $\pi$ -Elektronen-Systemen gewidmet.

Die im Jahre 1931 von Hückel aufgestellte Regel für die Aromatizität organischer Verbindungen hat in der Folgezeit eine Vielzahl von Forschern zur Synthese von nichtbenzoiden, potentiell aromatischen und *anti*-aromatischen Systemen angeregt. Eine für die Überprüfung der Hückel-Regel besonders geeignete Substanzklasse bilden die Annulene, über deren Synthese und Untersuchung der Aromatizität

### F. Sondheimer

berichtete. Zur Indikation der aromatischen Eigenschaften eignen sich insbesondere die  $^1\text{H-NMR}$ - und X-Ray-Spektren der Annulene. Die bisherigen Untersuchungen haben die aufgrund der Hückel-Regel zu erwartenden Eigenschaften vollauf bestätigt. Alle  $[4n + 2]$  Annulene sind annähernd planar gebaut, und die nur wenig differierenden C-C-Bindungslängen weisen auf eine ausgeprägte  $\pi$ -Elektronen-Delokalisation hin. Zudem können in den NMR-Spektren die für solche aromatische Systeme typischen Verschiebungen der inneren und äußeren Protonen beobachtet werden. Im Gegensatz dazu stehen die  $[4n]$  Annulene. Sie sind nicht planar gebaut, ihre C-C-Bindungslängen alternieren deutlich, und die NMR-Spektren weisen auf das Fehlen eines molekularen Kreisstromes hin. Auch auf Dehydro-, Hetero- und verbrückte Annulene kann die Hückel-Regel mit Erfolg angewendet werden. Sondheimer wies jedoch mit Nachdruck auf einige nichtaromatische Eigenschaften der  $[4n + 2]$  Annulene hin, und so schloß er denn seinen Vortrag mit der Bemerkung, daß es nur ein wirklich aromatisches System gibt, nämlich das Benzol.

Eine vorzügliche Ergänzung zum Hauptvortrag bildete das Referat von

\* Die Autoreferate der Originalmitteilungen werden in der Dezember-Nummer der *Chimia* erscheinen.

*E. Vogel.*

Durch Synthese einer Serie von überbrückten [14] Annulenen mit systematischer Abbeugung des Annulen-Ringes gelang es dem Autor, die bisher nur spärlich untersuchte sterische Conditio der Hückel-Regel einer experimentellen Prüfung zu unterziehen.

Die Synthese von potentiell aromatischen und *anti*-aromatischen Benzoazaannulenen ist das Ziel der Forschungen von

*P. Skrabal.*

Bisher konnten jedoch nur die entsprechenden Hydrate (Carbinolamine) isoliert werden. Es wurden die spektroskopischen und chemischen Eigenschaften im Vergleich mit jenen von linearen Carbinolaminen diskutiert.

Im Mittelpunkt der beiden folgenden Referate standen heterozyklisch konjugierte  $\pi$ -Elektronen-Systeme.

*K. Hatner*

berichtete über die Synthese und Eigenschaften von Azaazulenen und Aza-pentalenen. Im Vordergrund standen die Untersuchungen über den Einfluß der Heteroatome auf Bindungsverhältnisse, Lichtabsorption und Reaktivität.

Über Mono- und Diaza-[2.2] paracyclophane referierte

*W. Jenny.*

Insbesondere wurde auf die mit der Verbiegung der Pyridinringe zusammenhängende Veränderung der spektroskopischen Eigenschaften hingewiesen. Ein neuer Syntheseweg für substituierte [2.2] Paracyclophane ermöglicht in guter Ausbeute den Aufbau von intramolekularen Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplexen, in welchen sowohl der Abstand als auch die gegenseitige Orientierung von Donator und Akzeptor bekannt sind.

Der Vortrag von

*R. Zahradnik*

war dem Thema « $\pi$ -Elektronen-Systeme mit offener Valenzschale» gewidmet. In seiner Einleitung wies der Referent auf die Schwierigkeiten in der Definition von *open-shell*-Systemen hin. Mißverständnisse in der Radikalchemie können zudem auftreten, wenn Regeln, die für *closed-shell*-Systeme gelten, unbedenklich auf *open-shell*-Systeme übertragen werden. Recht ausführlich berichtete Zahradnik über MO-Studien in der Radikalchemie. Als äußerst fruchtbar hat sich die von Dewar 1968 entwickelte «Halbelektronenmethode» erwiesen. Insbesondere sind mit dieser Methode auch polyradikalische Systeme gut erfaßbar. An einigen Beispielen wurde die recht gute Übereinstimmung zwischen experimentell ermittelten und berechneten Größen gezeigt.

Ebenfalls der Berechnung zugänglich sind die Spektren von vinylogenen Radikalkationen mit N-Heterozyklen als Endgruppen. Über die Synthese solcher Systeme und die Ermittlung von empirischen Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe berichtete S. Hünig\*.

*H. Prinzbach\*\**

referierte über die Darstellung von Phenazulen-Derivaten durch [12 + 2] Addition von elektronenreichen Olefinen an

\* Mitautor: F. Linhart.

\*\* Mitautor: H.-W. Schneider.

8,9-Dicyanesquifulvalen. UV- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Daten dieser Derivate weisen eindeutig auf  $\pi$ -Elektronen-Delokalisierung und hohe Polarität hin.

Aromatische Diazoniumsalze und Nitrit-Ionen reagieren in einer Radikalkettenreaktion miteinander. Zu dieser Schlußfolgerung gelang

*Ch. Rüdhardt\**

aufgrund seiner kinetischen Untersuchungen.

H. Göldi

Der zweite Tag war vormittags den optischen Aufhellern und dem Phänomen der Fluoreszenz und nachmittags photochromen Farbstoffsystemen gewidmet. Zunächst gab

*R. Anliker*

einen umfassenden Einblick in die Chemie der optischen Aufheller. Ihre geschichtliche Entwicklung, Wirkungsweise und anwendungstechnischen Möglichkeiten wurden einleitend aufgezeigt. Die Vielfalt carbozyklischer und heterozyklischer Aromaten, mit denen planare, durchkonjugierte  $\pi$ -Elektronen-Systeme zusammengebaut werden, brachte die nachfolgende systematische Übersicht recht deutlich zum Ausdruck. An einigen Beispielen wurde der Einfluß der sterischen Hinderung auf das Fluoreszenzverhalten, der photochemische Abbau und das Verhalten in biologischen Systemen näher erläutert.

*H. Harnisch*

berichtete über Aufheller für Polyacrylnitrilfasern aus der Reihe des 2-(Benzimidazol-2-yl)-5-phenyl-furans. Ein mit guten Ausbeuten verlaufender Syntheseweg führt, ausgehend von 5-Phenyl-furan-2-carbaldehyden, durch Kondensation mit o-Phenylendiamin unter milden Bedingungen zu Azomethinen, die mit Luftsauerstoff unter Verwendung von Katalysatoren zu den entsprechenden Benzimidazolen zyklisiert werden können.

*W. Koch*

stellte mit dem 2-(7-Diäthylamino-cumar-3-yl)-4-H-1,2,4-benzothiadiazin-1,1-dioxid ein neues Fluoreszenzsystem vor, das, als Dispersionsfarbstoff angewandt, auf Polyester substraten leuchtend gelbe Färbungen ergibt. Eingehend wurde die Synthese des Farbstoffes dargelegt und durch Röntgenstrukturanalyse die Struktur der Molekel erhellt.

*J. Kelemen\*\**

unterzog die Stokessche Verschiebung einer theoretischen Analyse, aus der hervorging, daß die gegenseitige Lage der Absorptions- und Emissionsbanden und ihre Form eine wesentliche Rolle spielen. Am Beispiel polarer Stilbenderivate wurde gezeigt, daß, im Einklang mit der Theorie, sowohl Bandenform als auch Bandenlage vom Lösungsmittel spezifisch beeinflusst werden.

*R. F. Zürcher\*\*\**

stellte sich die Aufgabe, die unterschiedlichen Weißeffekte von Aufhellern auf Substraten aufgrund ihrer unterschiedlichen spektralen Eigenschaften und Quantenausbeuten zu

\* Mitautor: H. J. Oppenorth.

\*\* Mitautor: A. E. Siegrist.

\*\*\* Mitautoren: E. Ganz, H. Löliger, H. R. Stadelmann.

verstehen. Anhand von Messungen sowie an Modellen wurde gezeigt, wie der Aufhelleffekt von den einzelnen Beiträgen der Absorption, Emission und Quantenausbeute in Funktion der Konzentration abhängig ist. A. E. Siegrist

Am Dienstagnachmittag berichtete

*E. Fischer*

über photochrome Verbindungen. Im ersten Teil seines Vortrages befaßte er sich mit den Möglichkeiten der praktischen Anwendungen dieser Substanzklasse. Von großem Interesse ist der entwicklungslose Film. Bedingt durch die molekulardisperse Verteilung der photoaktiven Spezies besitzen diese Filme ein sehr hohes Auflösungsvermögen; sie werden daher besonders für Verkleinerungen verwendet. PCMI (Photo Chromic Micro Image) erlaubt eine 200fache lineare Verkleinerung, was z. B. 1245 A 4-Seiten auf dem Format eines Kleinbilddias entspricht. Unter Ausnutzung der Photoreversibilität kann mit Hilfe zweier Lichtsorten das Bild entwickelt und nach dem Lesen wieder gelöscht werden.

Andere Anwendungen ergeben sich in der Dosimetrie, da die Ausfärbung proportional der eingestrahlten Lichtmenge ist. In strömenden Flüssigkeiten können Turbulenzerscheinungen sichtbar gemacht werden. In den «Photosun»-Brillengläsern und im «Data Display» benützt man die thermische Reversibilität, um nach der Anfärbung durch Belichtung das entstandene Bild thermisch ausbleichen zu lassen.

Im zweiten Teil des Vortrags ging der Referent kurz auf den Photoperiodismus in der Natur ein. Sogenannte «Photochrome» kontrollieren Keimung, Wachstumsrichtung und -geschwindigkeit sowie die Blütezeit bei Pflanzen.

Schließlich wurden noch die Mechanismen, die für das Photochromie-Phänomen verantwortlich sein können, behandelt. Alle theoretischen Fragen sind mit den üblichen Ansätzen aus der Photochemie lösbar.

Im letzten Teil wurden noch an einigen Literaturbeispielen photochrome Verbindungen aus verschiedenen Strukturklassen vorgestellt.

*J. Metzger \**

sprach in seinem Referat über Benzthiazolspiropyrane. Seine Untersuchungen über die thermische Ringschlußreaktion zeigten, daß dabei die 3-Position großen Einfluß hat. Quantenchemische Berechnungen stützen dieses Ergebnis.

*H. Balli \*\**

berichtete über die Synthese neuartiger Styrylfarbstoffe. Ersetzt man in Spirobenzopyranen die Sauerstoff-Funktion durch Stickstoffheterozyklen, so gelangt man zu dieser thermoreversibel photobleichbaren Substanzklasse. Es wurde das photochemische und thermische Verhalten dieser Verbindungen dargelegt.

*R. Gleiter \*\*\**

referierte über die photochromen Eigenschaften der Sauerstoff- und Stickstoffanaloge von Thiathiophthen. Es wurden kinetische Untersuchungen gemacht.

Über das Verhalten von Azofarbstoffen bei Belichtung berichtete

\* Mitautoren: R. Garnier, R. Guglielmetti, A. Samat.

\*\* Mitautor: A. Keller.

\*\*\* Mitautoren: G. Calzaferri, K. H. Knauer, E. Schmidt.

*H. C. A. Van Beek \**

Photochemisch erzeugte Radikale addieren sich an das chromophore System und zerstören es. Mögliche Konsequenzen für die Lichtechtheit von Azofarbstoffen unter praktischen Bedingungen wurden kurz diskutiert.

S. Gunzenhauser

Die wissenschaftlichen Beiträge des dritten Tages befaßten sich mit zyklischen Azoniumverbindungen, Azofarbstoffen, deren Chemie und dem Einfluß des Molekülaufbaus auf die coloristischen Eigenschaften sowie Anthrimiden.

Ein neues chromophores System und eine neue Klasse von Produkten, die zyklischen Azoniumverbindungen, wurden von

*K. H. Schündehütte \*\**

vorgestellt. In Azoverbindungen, in denen die Azogruppe in *cis*-Konfiguration fixiert ist, wie z. B. in Diazepin-, Oxidiazepin- und Benzo[c]cinnolin-Systemen, wird die Quaternierbarkeit der Azogruppe erleichtert. Durch Variationen der Substituenten in quaterniertem Benzo[c]cinnolin werden brillante, von grünlichgelb bis Schwarz färbende Produkte mit guter Lichtechtheit und Hydrolysenstabilität erhalten. Durch Weglassen eines Benzorestes im Benzo[c]cinnolin oder dessen Ersatz durch heterozyklische Reste können andere Systeme hergestellt werden.

*E. Heinrich und U. Zirngibl*

berichteten in zwei separaten Vorträgen über wasserunlösliche Azofarbstoffe aus 3-Cyan-6-hydroxy-2-pyridonen, die synthetische Fasern wie Polyester und Acetat in tiefen grüngelben Nuancen mit hohen Echtheiten anfärben. Mittels Spektren, Lichtechtheits- und pH-Stabilitätstabellen von zahlreichen Verbindungen wurden die Einflüsse der Substituenten im Pyridongerüst und der Diazokomponente demonstriert. Im Vergleich zu den Farbstoffen, hergestellt aus den bisher bekannten phenolischen oder enolischen Kupplungskomponenten, zeichnen sich die neuen Produkte durch wesentlich höhere molare Extinktion und bessere Echtheiten aus.

Eine neuartige Azokupplung auf 6-Hydroxy-2-pyridon, in welchem eine Carbonsäureamidgruppe abgespalten wird, wurde durch

*G. Hegar*

vorgestellt. Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen und geeignet substituierte Diazo- und Kupplungskomponenten ist es dem Autor gelungen, den Übergangssigma-Komplex zu fassen und dessen Zerfall kinetisch zu untersuchen. Die wahrscheinliche Struktur des aktivierten Komplexes und der Reaktionsmechanismus wurden diskutiert.

*A. Wick*

brachte durch systematische Untersuchungen etwas Licht in den Mechanismus der mühsam zu untersuchenden Reaktionen der Anthrimide in Aluminiumchloridschmelzen. Aus ihrem Verhalten in verschiedenen zusammengesetzten Schmelzmedien, z. B. Aluminiumchlorid-Pyridin-Komplexen, Aluminiumchlorid-Natriumchloridschmelze, können die Anthrimide in zwei Gruppen eingeteilt werden.

\* Mitautoren: G. Heykoop, K. Schaafsma.

\*\* Mitautor: W. Kalk.

C. V. Stead

berichtete über eine spektroskopisch-analytische Methode zur Messung der Entfärbungsgeschwindigkeit von wasserlöslichen Azofarbstoffen durch Natriumhypochlorit. Der Einfluß von Art und Stelle verschiedener Substituenten in der Diazokomponente auf die Stabilität von Farbstoffen wurde ermittelt. Anhand von isolierten Zersetzungsprodukten und anschließender Synthese von stabilen Farbstoffen mit korrigierter Struktur wurde der Reaktionsmechanismus postuliert.

V. Ramanathan

Die Vorträge des Donnerstags waren weitgehend den Metallkomplexen und Pigmentfarbstoffen gewidmet.

R. Price

diskutierte nach Betrachtung der Bedingungen der Komplexbildung, der Stabilität von Komplexen (Aquo-, Amino- und Cyanometallkomplexe) und damit zusammenhängend deren Redoxpotentiale durch Orbitalbetrachtungen der Metallionen nach der Ligandenfeldtheorie eingehend den Mechanismus der Komplexbildung mit Farbstoffen (z. B. 1-Phenyl-azo-2-naphthol), Mono- und Dicarbonsäuren.

Die Komplexbildung läßt sich als Mehrstufenprozeß der Eduktassoziation, Assoziatlagerung, Deprotonierung (bzw. Demethylierung), Ligandenspaltung und weiterer Farbstoffassoziation beschreiben. Dabei sind u. a. für die Geschwindigkeit der Komplexbildung und die Struktur des Endprodukts der Ligand des Eduktes (Wasser, Ammoniak) und der pH-Wert von Bedeutung. Weiterhin ist bei unsymmetrischen Komplexbildnern oder Gemischen die Bildung von Stereoisomeren zu berücksichtigen.

Nachfolgend beschrieb

F. L'Eplattenier

eine Synthese zur Herstellung makrozyklischer metallkomplexbildender Azomethine durch Kondensation aromatischer *o*-Diaminverbindungen mit 1,3-Diketonen bzw. 1,3-Dialdehyden zu Diazepinen und nach Bildung eines Metallkomplexes und Kondensation mit weiterem Diamin zu den sonst nicht zugänglichen tetrazyklischen Azomethin-Metallkomplexen. Die Synthese kann auch als Eintopfreaktion durchgeführt werden.

E. Dalozzo

diskutierte nach theoretischen und experimentellen Untersuchungen an Chelaten von z. B. Salicylaldehyden und -aldiminen, *o*-Hydroxy-azo- und *o*-Amino-azo-farbstoffen die auftretenden Tautomeriegleichgewichte, den Einfluß von Temperatur, Lösungsmittel und Substituenten auf deren Lage und die resultierenden Potentialkurven und Elektronenspektren.

Andere Themenkreise wurden von F. Feichtmayr und T. Somlo behandelt.

F. Feichtmayr

gab durch Modellrechnungen unter Berücksichtigung nichtbindender Wechselwirkungen eine Erklärung für das bisher unverständliche alleinige Auftreten des 2-Isomeren bei der Sulfonierung von Anthrachinon, während die Nitrierung und Sulfonierung mit Hg-Salzkatalyse ein 1-, 2-Isomeren-gemisch liefert.

Abschließend zeigte

T. Somlo \*

an umfangreichem experimentellem Material die Abhängigkeit der Isomerenverteilung bei der Nitrierung mehrkerniger Aromaten von der «Härte» des elektrophilen Agens. Er diskutierte die Ergebnisse anhand der «Reaktionszahlen» nach Dewar, Theorien von Olah und früheren Untersuchungen.

B. Hellrung

Mit statistischen Betrachtungen der Patentliteratur hat

F. Kehrer

die Schwerpunkte der Pigmentforschung in den letzten zehn Jahren illustriert. Einige synthetische Aspekte der Chemie der Chinacridon- und Anthrachinonpigmente sowie die Möglichkeit des Einsatzes von Metallkomplexen wurden noch im Detail besprochen.

Durch eine sogenannte inverse Indigosynthese hat

B. L. Kaul

gezeigt, daß neue indigoide Systeme zugänglich sind. Nach demselben Prinzip läßt sich das Grundgerüst von einem Trichosiderin herstellen.

K. Hunger \*\*

berichtet über die Röntgenstrukturanalyse von zwei Azopigmenten, die sich durch eine Methoxygruppe unterscheiden. Diese zusätzliche Methoxygruppe verursacht eine Störung der Planarität dieses Pigmentes und verschiebt den Farbton von Rot nach Braun.

Nach

F. Schefczik

kuppeln 3-Hydroxy-isochinolone oder kondensierte Isochinolone mit Diazoniumsalzen zu Azofarbstoffen und Azopigmenten. Auch wurde die Herstellung einer C-Formylverbindung des Benzimidazo-isochinolons erwähnt, ein Zwischenprodukt für Metallkomplexfarbstoffe oder Aufheller.

J. von der Crone \*\*\*

beschreibt die Synthese von neuen Zwischenprodukten für die Herstellung von Isoindolinonpigmenten. Diese werden durch Substitution der Chloratome im Tetrachlor-*o*-cyanbenzoesäuremethylester hergestellt. Der Einfluß der Substituenten auf den Farbton dieser neuen Pigmente wurde diskutiert.

F. L'Eplattenier

Die Themen des Freitagvormittags behandelten den Zusammenhang von «Wort und Farbe», die Physiologie der Farbenwahrnehmung sowie einige Naturfarbstoffe. Der Nachmittag war dem Aufbau von monomolekularen Schichtsystemen, der photochemischen Energieübertragung und der Sensibilisierung photographischer Prozesse gewidmet.

H. Zollinger

sprach über «Interdisziplinäre Aspekte des Farbensehens beim Menschen». Nach der Einführung kam der Referent

\* Mitautor: J. Murphy.

\*\* Mitautoren: D. Kobelt, W. Kunstmann, E. F. Paulus.

\*\*\* Mitautor: A. Pugin.

kurz auf die Kontroverse zwischen Newtons und Goethes Farbtheorie zu sprechen. Anschließend wurde die Physiologie und der Chemismus des Farbensehens gestreift, und die verschiedenen Theorien der Farbenwahrnehmung erwähnt. Ausführlich befaßte er sich mit dem Zusammenhang zwischen Sprache und Farbenwahrnehmung in verschiedenen Sprach- und Kulturkreisen. Dazu mußte er einen eigenen Farbwörtertest ausarbeiten. Dieser Test offenbarte, daß die Bestimmungssicherheit für die einzelnen Spektralfarben bei verschiedenen Völkern (deutsche und französische Schweiz, England, Israel und Japan) nicht nur von der Reinheit der Töne, sondern auch von deren Helligkeit abhängt. Auch Umweltfaktoren – in erster Linie die Sprache – spielen dabei eine Rolle. Im Japanischen fällt auf, daß analog zum europäischen Kulturkreis die vier gleichen Farbtöne, jedoch mit etwas geringerer Bestimmungssicherheit, angeführt werden. Schwarz- und Weißtöne werden als sehr wichtige Farben empfunden. Dieser Trend zeigt sich auch in der Malerei, wo die Tuschezeichnung vorherrscht. Auch andere Umweltfaktoren spielen in der Beziehung von Sprache und Farbe eine Rolle. Bei Eskimos sind verschiedene «Weißwörter» für Schnee gebräuchlich. Auf den Philippinen unterscheidet ein Eingeborenenstamm gleiche Farbtöne mit verschiedenen Farbwörtern je nachdem, ob der bezeichnete Gegenstand feucht oder trocken ist.

All das macht ersichtlich, daß die Wiedergabe von Farbtönen durch Farbwörter sehr stark von Kultur und Umwelt beeinflusst ist.

Als weiterer Referent berichtete

#### S. L. Bonting

über die Photochemie des Sehvorganges. Die Eigenschaften sowie die photolytische Umwandlung des Sehpigmentes Rhodopsin wurden vorgeführt.

#### W. Pfeleiderer \*

behandelte die Strukturaufklärung von Drosoplerin und Isodrosoplerin, zweier Pigmente, die aus den Augen der Fruchtfliege (*Drosophila melanogaster*) extrahiert wurden.

Neues über Blatt- und Blütenfarbstoffe aus den Drüsen gewisser Labiaten wurde von

#### C. H. Eugster

bekanntgegeben. Diese Verbindungen besitzen teilweise neuartige chromophore Systeme.

#### H. Musso \*\*

berichtete über die Farbstoffe des Fliegenpilzes. Alte Strukturvorschläge mußten revidiert werden, da alle Syntheseversuche zu deren Bestätigung gescheitert waren. Die Konstitutionsermittlung wurde deshalb mit modernen Methoden neu durchgeführt.

S. Gunzenhauser

\* Mitautoren: K. Rokos, H. Schlobach.

\*\* Mitautor: H. Döpp.

#### H. Kuhn

stellte in den Methoden zum Aufbau von organisierten, monomolekularen Schichtsystemen aus Schichten von Fluoreszenzfarbstoffen und inerten Fettsäuremolekülen auf Trägern experimentelle Techniken zum Aufbau von Modellen zur Untersuchung der Energieübertragung bei Photoprozessen vor. Durch Aufbau von Schichtsystemen definierter Struktur und mit unterschiedlichen Abständen zwischen den Reaktionsorten (z. B. Schichten von Fluoreszenzfarbstoffen) konnten zahlreiche Untersuchungen (z. B. Abhängigkeit der Energieübertragung zwischen Farbstoffmolekülen von deren Distanz und Messung des Photostroms) durchgeführt werden. Neuentwickelte Techniken zur Übertragung fertiger Schichtsysteme auf andere Träger und definierte Auftrennung monomolekularer Schichtsysteme wurden beschrieben und in einem Film demonstriert.

#### P. Fromherz

baute aus monomolekularen Schichten ein Modell eines biologischen Regelsystems auf. Als Schalter wurde in das Schichtsystem ein Fluoreszenzindikator eingebaut, der durch enzymgesteuerte pH-Änderung geschaltet wurde und damit die Fluoreszenz eines zweiten Farbstoffes steuerte.

#### D. Möbius

konnte durch Erzeugung von monomolekularen Schichtsystemen auf AgBr-Kristallen die Energieübertragung von Sensibilisatorfarbstoffen auf das AgBr in Abhängigkeit von der Distanz untersuchen und die erwartete Beziehung nachweisen. Durch Übertragung fertiger Schichtsysteme auf Silberhalogenidträger und abschließende photographische Entwicklung des Trägers kann die Empfindlichkeit der Anordnung vielfach gesteigert werden.

Im Referat von

#### R. Steiger \*

wurde durch physikalisch-chemische Messungen an als photographische Sensibilisatoren verwendeten Cyaninfarbstoffen die Neigung dieser Farbstoffe zu Aggregatbildungen untersucht und der Effekt auf ihre sensibilisierende Wirkung diskutiert. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Farbstoffaggregaten wurden in adsorbierten und in monomolekularen Schichten untersucht und Rückschlüsse auf die Geometrie solcher Aggregate gezogen.

Abschließend zeigte

#### O. Riester

anhand zahlreicher Beispiele die Wechselwirkungen zwischen der Konstitution des Sensibilisators (Polymethin-farbstoffe), des Potenzators (aromatische Mercaptoverbindungen) und anorganischer Zusätze (KBr, KJ) mit der sensibilisierenden Wirkung auf die photographischen Silberhalogenidschichten. Aufgrund des experimentellen Materials diskutierte er den Aufbau der Grenzschicht und die Wirkungsweise der einzelnen Komponenten.

B. Hellrung

\* Mitautoren: R. Kitzing, H. Stöckli-Evans.

## Wirtschaft

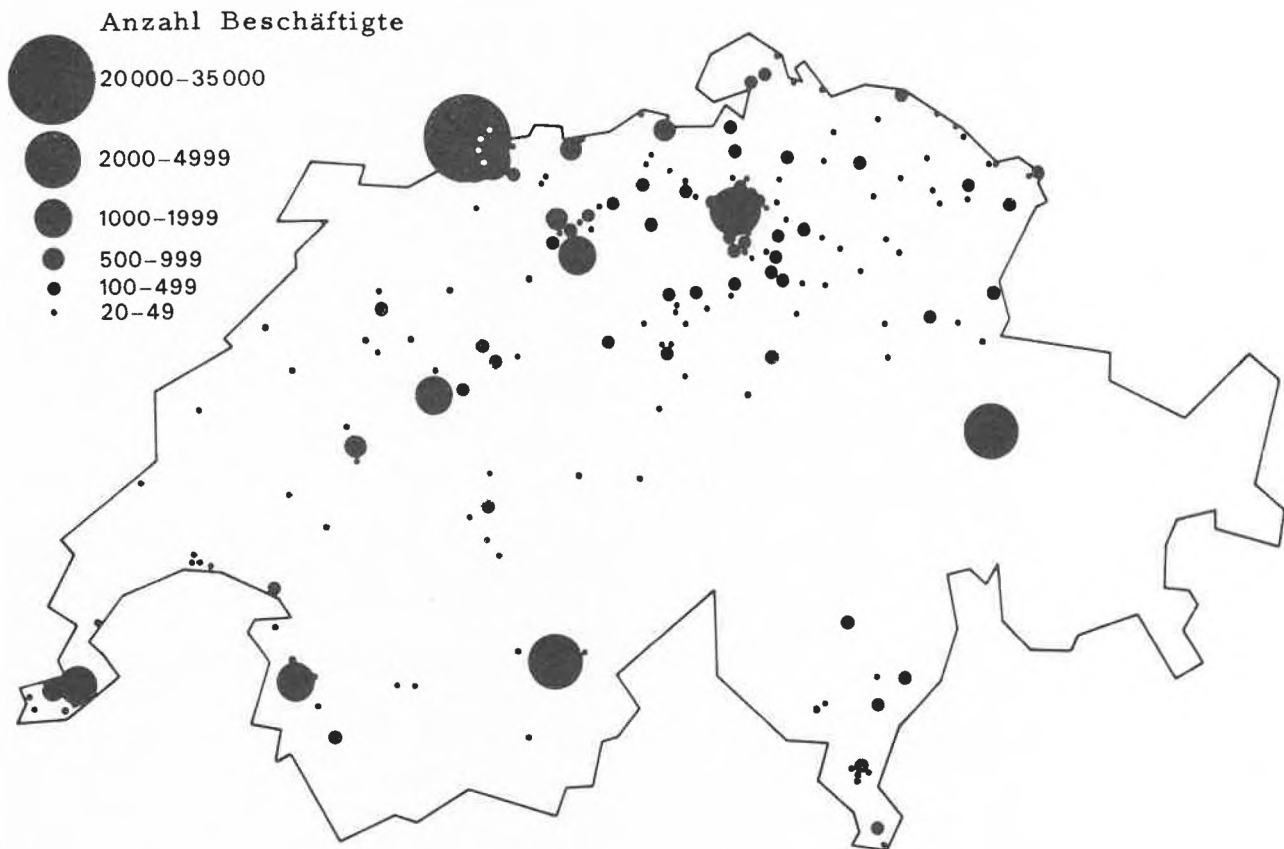
### Merkblatt über die chemische Industrie in der Schweiz

Zwischen den beiden Extremen 9 Rappen und 8325 Franken bewegt sich der Kilopreis (Exportwert) der zahlreichen Erzeugnisse der schweizerischen chemischen Industrie. Dies dürfte ein Hinweis auf die Vielfalt der Tätigkeit in diesem Sektor unserer Industrie sein. Darüber wie auch über weitere soziale, wirtschaftliche und technische Aspekte der Schweizer Chemie gibt das soeben erschienene *Merkblatt über die chemische Industrie in der Schweiz* Aufschluß.

Die 33 Seiten starke Broschüre vermittelt einen umfassenden statistischen Überblick u. a. über Verbreitung, Aufbau, Produktion und Personalbestand der Chemie, und gleichzeitig wird über ihre volkswirtschaftliche Bedeutung informiert.

So wird in diesem Merkblatt beispielsweise aufgezeigt, daß die Chemie im vergangenen Jahr 3,6% der Industriebetriebe zählte und darin 7,9% des Personals beschäftigte, jedoch mit 22,5% an den schweizerischen Ausfuhren beteiligt war. Mit einem Aktivsaldo von gegen 2,5 Milliarden Franken trug sie erheblich zur Verbesserung unserer Handelsbilanz bei.

Die chemische Industrie wird oft ausschließlich mit Basel identifiziert. Wohl ist diese Stadt das Zentrum, doch sind die 411 Betriebe der Branche auf das ganze Land verteilt; es gibt nur zwei Kantone, in denen die Chemie nicht vertreten ist.



#### Die Lokalisierung in der Schweiz

Obige Karte, erstellt nach Tafel 61 des *Atlas der Schweiz*, 1972 (Verlag der Eidgenössischen Landestopographie), zeigt die Lokalisierung der chemischen Industrie laut eidgenössischer Betriebszählung 1965. – Dabei fallen zwei Tatsachen besonders auf:

1. Obwohl der Schwerpunkt der Schweizer Chemie in Basel liegt, *verteilt sich diese Industrie dennoch auf das ganze Land*: allein zwei Kantone haben kein «Chemieunternehmen» aufzuweisen.
2. In der Schweizer Chemie überwiegen, nach ihrer Zahl gerechnet, die mittleren Betriebe.

Jährlich werden zwischen 7 und 12 % der Einnahmen für die Forschung und die Entwicklung neuer Spezialitäten aufgewendet. Dieser hohe Anteil kommt auch darin zum Ausdruck, daß nach einer vor drei Jahren in 81 Unternehmen durchgeführten Erhebung etwa 12 % des beschäftigten Personals Hochschul- oder Technikumsabsolventen waren, von denen sich beinahe die Hälfte ausschließlich mit Forschung und Entwicklung befaßte.

Im internationalen Vergleich trägt die schweizerische Chemie zwar nur 1 % an die Weltproduktion bei, doch decken allein die drei Basler Großfirmen mit ihren ausländischen Konzerngesellschaften 10 % des Weltbedarfs an Medikamenten. Auf dem Farbensektor entfallen 13 % des Wertes und 8 % der Menge auf Produkte schweizerischer Firmen und ihrer Niederlassungen im Ausland.

## Notizen

### Erster für Lebensmittelverpackungen zugelassener Stabilisator

Lebhaftes Interesse hat in Fachkreisen die Mitteilung der Argus Chemical Corp., Brooklyn (N.Y.) 11 231, einer Tochtergesellschaft der Witco Chemical Corp., erweckt, aus der zu entnehmen war, daß die Food and Drug Administration einen ihr durch Patente geschützten Wärmestabilisator für starre PVC-Verpackungen zugelassen hat. Das Material mit der Typenbezeichnung «Mark» 1500 kann zum Verpacken von Lebensmitteln aller Art, ausgenommen von Milch, benutzt werden. Es handelt sich um einen Zuschlagstoff auf Grundlage von Organophosphormetall, der die ursprüngliche Farbe und Klarheit von starrem PVC erhält, wenn dazu weitere Stabilisatoren wie Calcium und Zink benutzt werden. Es bewirkt auch, daß sich die Wärmebeständigkeit von Vinylchlorid-Mischpolymeren auf Äthylen-, Propylen-, Vinylacetat- und Alkyl-Vinyl-Äther-Grundlage erhöht.

Die Zulassung der FDA versteht sich unter der Bedingung, daß der Zuschlag an Mark 1500 zu PVC nicht mehr als 1 % des Gewichtsanteils beträgt und daß das Füllgut keine höhere Temperatur als 65 °C hat.

Eines der aussichtsreichsten Absatzgebiete für den neuen Zuschlagstoff sind aus PVC-Harzen geblasene Hohlkörper, Lebensmittel in Blisterverpackungen und bestimmte Schönheitsmittel.

Die Herstellerfirma ist bereit, die Einsatzmöglichkeiten von Mark 1500 auch für andere Kunstharze wie Styrol, ABS und Polyolefine von der FDA prüfen zu lassen.

Bi.

### Verfahren für die Konservierung von Lebensmitteln

Wie lassen sich Nahrungsmittel frischhalten, die erst nach einer mehr oder weniger langen Zeitspanne nach der Ernte bzw. Zubereitung verbraucht werden? Mit dieser Überlegung betreten wir das große Gebiet der Lebensmittelkonservierung, das man als die Gesamtheit aller Maßnahmen definieren kann, mittels derer im Laufe der Lagerung von Lebensmitteln auftretende biologische, chemische oder physikalische Vorgänge verlangsamt oder verhindert werden können. Eines der Hauptprobleme in der Nahrungsmittelindustrie besteht somit darin, eine ausreichende Haltbarkeit der Produkte zu sichern, so daß diese sowohl den Erfordernissen des Handels als auch den Sicherheitsanforderungen der Verbraucher entsprechen.

Obwohl auf diesem Gebiet dank der Perfektionierung von Technik und Einrichtungen bereits große Fortschritte erzielt worden sind, werden nicht alle geeigneten Verfahren optimal angewendet. Aus diesem Grunde ist die

Aus den Ergebnissen einiger Gesellschaften und verschiedenen Schätzungen geht schließlich hervor, daß vom Umsatz der chemischen Industrie durchschnittlich 31 % für Löhne und Sozialleistungen (ohne Forschung und Entwicklung) und 8 % für Forschung und Entwicklung verwendet werden. Der Hauptanteil in der Höhe von 59,5 % entfällt auf Rohstoffe, Energie, Investitionen – wovon 11 % für den Umweltschutz –, Installationen und allgemeine Unkosten, während die Dividenden nur 1,5 % beanspruchen.

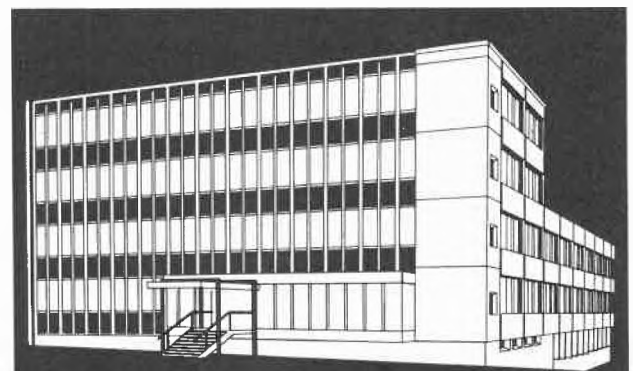
Dieses Merkblatt, von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie herausgegeben, kann bei deren Informationsdienst, Nordstraße 15, 8035 Zürich, in deutscher, französischer oder englischer Sprache kostenlos bezogen werden.

Forschungsgruppe Chemie und Nahrungsmitteltechnologie des Battelle-Forschungszentrums Genf der Ansicht, daß eine systematisch durchgeführte Analyse dieses Problems eine umfassende Studie über Konservierungsverfahren von Nahrungsmitteln ermöglicht.

Eine interdisziplinäre Forschergruppe des Laboratoriums hat daher eine Untersuchung «Konservieren und Konditionieren» konzipiert und in die Wege geleitet, deren experimentelles Forschungsprogramm zwei Jahre dauern soll. Das Ausmaß der Mittel, die zur Durchführung dieser Forschung eingesetzt werden müssen, erfordert die Beteiligung einer Gruppe aus mehreren Auftraggebern zur gemeinsamen Finanzierung der Arbeiten. Es handelt sich hierbei um die Hersteller von Nahrungsmitteln aller Art, einschließlich Konserven und Fertigprodukten, sowie um alle Unternehmen, die sich mit frischen Nahrungsmitteln oder auch mit Einrichtungen, Verpackungen, Konditionierung und Lieferung von Lebensmitteln befassen.

Mit dieser Studie des Battelle-Forschungszentrums Genf wird beabsichtigt, experimentell die Möglichkeiten zu untersuchen und zu prüfen, die sich aus der gemeinsamen Anwendung von verschiedenen Konservierungs- und Konditionierungsverfahren für alle Nahrungsmittelkategorien ergeben. Die wichtigsten Verfahren werden ebenfalls im Hinblick auf ihre Entwicklung und langfristigen Möglichkeiten ausgewertet.

Battelle



**busag clichés**

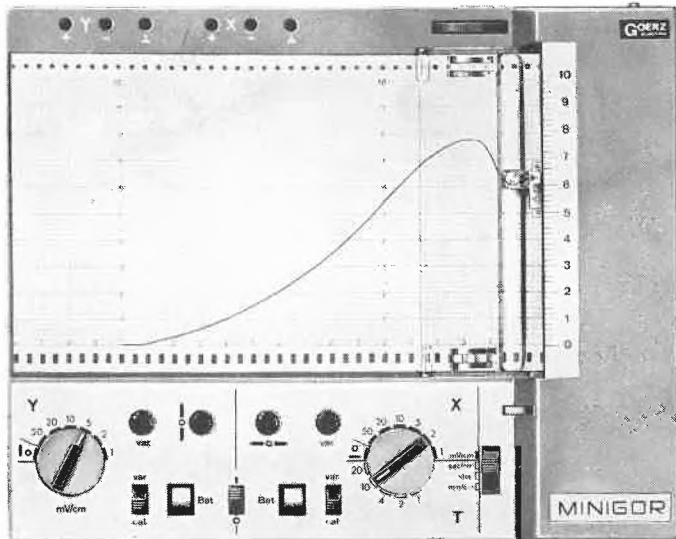
3172 Niederwangen-Bern

Tel. 031 / 55 17 55

Eine Information über das jüngste Modell der SER-VOGOR-Serie:

## «MINIGOR»

### Potentiometrischer YT/Miniaturschreiber hoher Empfindlichkeit



Einzigartige Kombination eines **netzunabhängigen Potentiometerschreibers** – 100 mm Schreibbreite – mit einem Koordinatenschreiber – Diagrammformat 100 x 150 mm. Aufzeichnung auf Diagrammrollen oder -karten, tintenlos oder mit Filzfeder.

**6 Empfindlichkeitsstufen** von 1 bis 50 mV/cm. Zusätzlich in jedem Bereich kontinuierliche Vergrößerung der Empfindlichkeit auf das 2,5fache möglich. Fehler  $\pm 1\%$  vom Endwert.

Schreibbreite X-Achse ... 150 mm, Y-Achse ... 100 mm.

**Schreibgeschwindigkeit 200 mm/sec.**

Der Nullpunkt ist in beiden Achsen über die ganze Schreibbreite verstellbar und kann bis zur Größe des Meßbereiches unterdrückt werden.

10 Papiervorschübe bei Verwendung als YT-Schreiber 1–2–4–10–20 sec/cm und min/cm, Fehler  $\pm 1\%$ .

Stromversorgung: Monozelle oder Netzadapter.

Fordern Sie bitte Prospekt R 5 an.

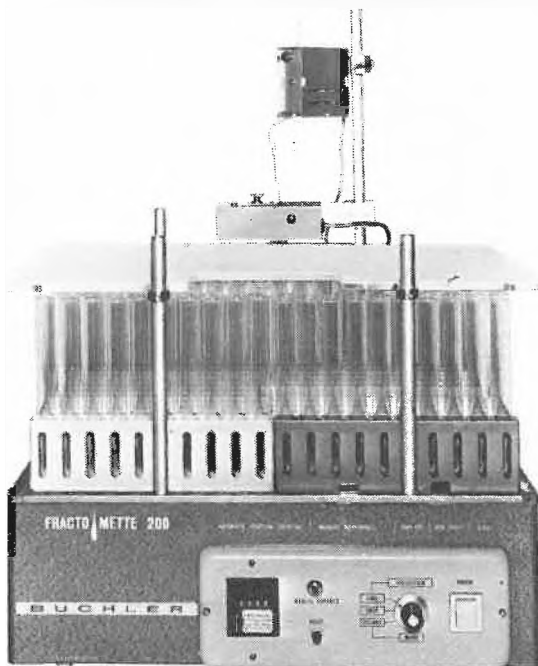
## AG FÜR MESSAPPARATE

3013 Bern, Schläflistraße 17, Telefon 031 42 15 06/07

**GOERZ**  
ELECTRO

## Preis-Aktion

### Buchler-Fraktionensammler Fractomette 200



Kleinster, rechteckiger Fraktionensammler bis 200 Proben (13- bis 18-mm-Röhrchen). Programmwahl für Zeit, Tropfen oder Volumen. Einstellbar: **Zeit** von 15 Sek. bis 41 Stunden, **Tropfen** von 1 bis 1999, **Volumen** von 2 oder 3 ml fest, 3–5, 5–10, 10–15 ml variabel.

Vorwählbare Abschaltautomatik. Besonders geeignet für Arbeiten im Kühlschrank und Kühlraum.

Abmessungen: Breite 445 mm, Tiefe 292 mm.

Preis: Fr. ~~6385.-~~

nur **Fr. 5380.-**

## **DISKONTRON**

**holen + zahlen = sparen!**

Diskontron  
Bernerstrasse Sud 169



8048 Zürich  
Telefon 01 62 92 62  
Direkt an der N1

HMK

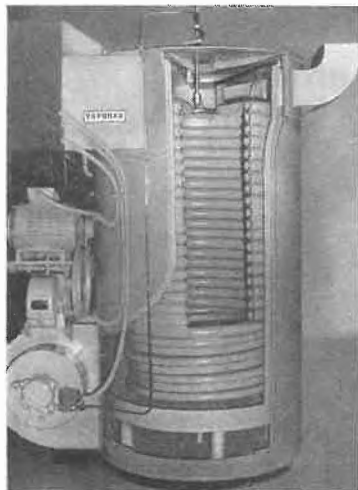
## Wanson- Dampfessel Vaporax

- rationell
- einfach
- robust
- zuverlässig

Der Dampfessel mit den dickwandigen und großen Rohren, der nach dem bewährten Benson-System konstruiert wurde.

Innert kürzester Zeit ist er auf Betriebsdruck und Ihr Betrieb kann mit voller Leistung produzieren.

Unter der Typenreihe von 100 bis 2000 kg Dampf pro Stunde ist bestimmt einer, der Ihren Anforderungen entspricht.



### Weitere Produkte von Wanson:

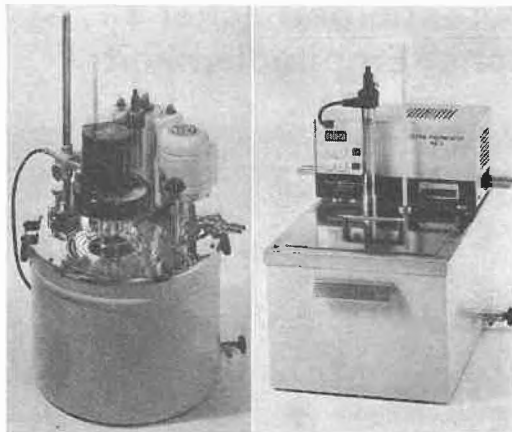
THERMOBLOC-Warmluftheizung  
VAPORAX-Dampfessel  
STEAMBLOC-Dreizug-Dampfessel

Unsere Devise: Tadelloser Service, Tag und Nacht, auch nach dem Verkauf.

**SCHNELLMANN ING. AG, 8057 ZÜRICH**

Industrie-Wärmetechnik, Schaffhauserstr. 57, Tel. 01 26 67 51  
Succursale: 43, chemin des Fleurettes, 1007 Lausanne, Tel. 021 26 42 55

## COLORA-Ultra-Thermostaten Ultra-Kryostaten COLORA



- Modelle für alle Verwendungszwecke
- Reparaturservice und Ersatzteile
- Günstige Preise

Verlangen Sie Unterlagen bei

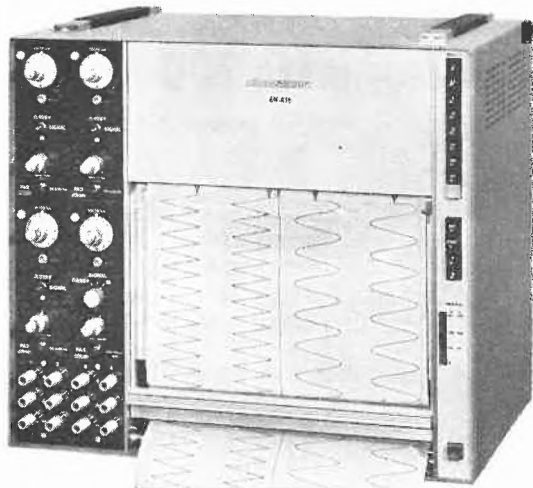


**RUDOLF HUNTER**

8702 Zollikon-Zürich  
Rotfluhstraße 19  
Telephon 01 65 42 72

## ALLCO INFORMATION

### Allco-Schnellschreiber



- Einfache Bedienung
- Neuartiges Druckintenssystem
- Papiervorschub 150 mm/sec...1 mm/min
- Schreibbreite 50 mm/Kanal
- Fernsteuerung für alle Vorschübe
- Schreibgeschwindigkeit bis 100 Hz
- 2, 4, 6 und 8 Kanäle
- 5 verschiedene Vorverstärker
- Zeit- und Ereignismarker

Bitte verlangen Sie Allco-Unterlagen

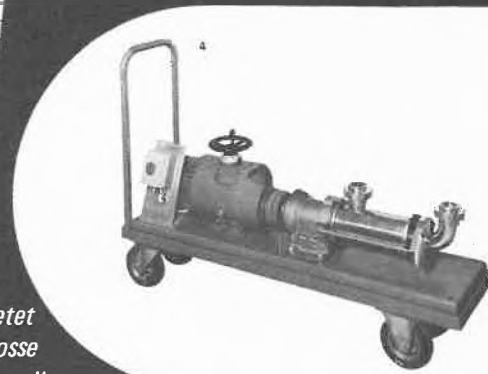
### Kontron Electronic AG

Bernerstrasse 169, 8048 Zürich, Telefon 01 62 82 82, Telex 57439

im Ausland auch MOHNO oder MONO genannt

## MOINEAU

Exzenter-Schneckenpumpen



bietet  
grosse  
Vorteile :

- Höchst einfache Bauart
- sicher und verschleissfest
- für universellen Einsatz :

*Abfüllen, Dosieren, Ansaugen, Fördern von dünn- und dickflüssigen Produkten - bestens bewährt für Schlämme*

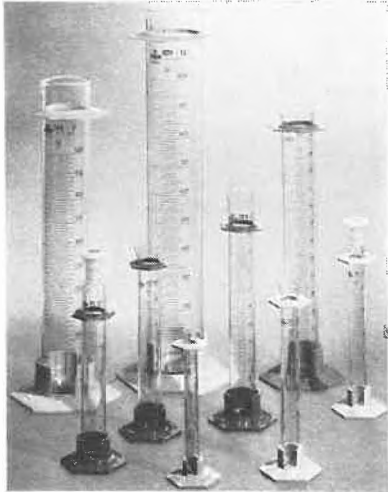
- günstige Lieferfristen
- Ersatzteile ab Lager

Verlangen Sie  
Prospekte,  
Beratung,  
TEL. Auskünfte :  
(021) 34 35 51  
TELEX 24 249

MOINEAU-Pumpen für die Schweiz :

**SOCSIL** AG

1024 ECUBLENS/LAUSANNE



## Meßzylinder mit Plastikfuß

- preisgünstig
- bruchsicherer

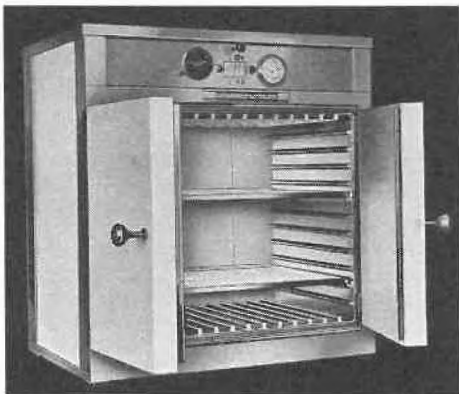
Größen: 5, 10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000 ml

Plastikschutzkragen als Zubehör lieferbar



### Auer & Co. AG Zürich

Sihlquai 131/133  
Postfach, 8031 Zürich  
Telephon 01 42 62 55

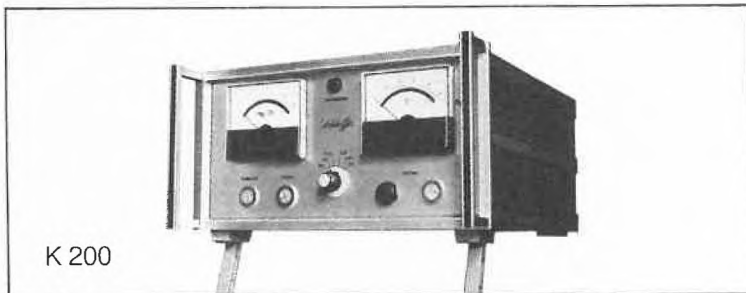


**MEMMERT**  
**HEINICKE**  
**RUNNE**  
**CATALIN**  
**HARTNER**  
**KREMP**

Brutschränke  
Wärmeschränke  
  
Laborglaswaschmaschinen  
  
Laborzentrifugen  
  
Gittermodelle  
  
Laborwaagen  
  
Mikroskope

**Armin Lüdi, Apparate**      Generalvertretung  
**3028 Spiegel-Bern, Bellevuestraße 112, Tel. (031) 53 83 53**

*Schleiffer*



K 200

## O<sub>2</sub>-Messgerät im Baukasten-System

- ausbaubar vom Feld-, Labor- bis zum Steuergerät für Belüftungssteuerung
- Schweizer-Fabrikat
- Richtpreis, Fr. 2500.-

**Louis Schleiffer AG, CH-8714 Feldbach, Tel. 055/42 22 12**

# Strömungsfördertechnik

*Das erste große Handbuch  
in deutscher Sprache*

aus der **Barth-Schule**

## Strömungsfördertechnik

Von Privatdozent Dr.-Ing. M. Weber

Buchreihe »fördern und heben«.

Ca. 430 Seiten mit ca. 400 Abbildungen, 1973,

Balacron DM 108,-.

ISBN 3-7830-0084-X

**Subskriptionspreis, gültig bis 31. Dezember 1973,  
DM 90,-.**

Mit Beiträgen von:

Dipl.-Ing. Y. Dedegil,

Dr.-Ing. J. Rautenberg,

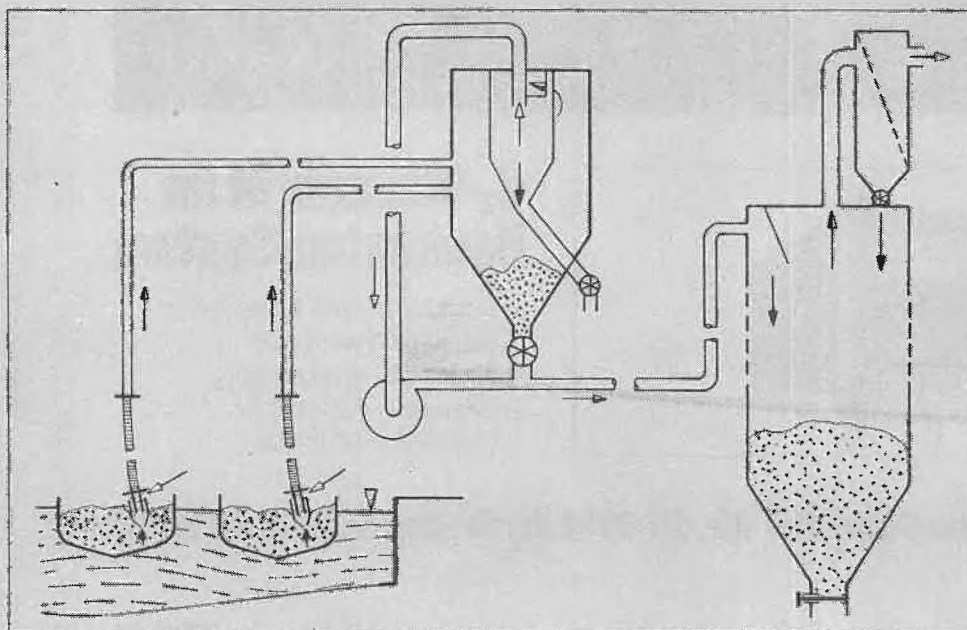
Dr.-Ing. N. Schauki,

Dipl.-Ing. K. H. Scholl.

### Ausführliche Inhaltsübersicht:

Einleitung: Definition und Prinzip der Strömungsfördertechnik; Vor- und Nachteile von Strömungsförderanlagen; Einsatzgebiete strömungstechnischer Förderanlagen; Fördergüter für Strömungsförderanlagen; Einteilung der strömungstechnischen Fördersysteme; Förderanlagen. Allgemeine Grundlagen:

Erhaltungssätze; Physikalische Eigenschaften des Strömungsmediums; Mittlerer Durchmesser eines Teilchenkollektivs. Berechnungsgrundlagen der Strömungsförderung: Strömungstechnischer Fördervorgang; Kräfte beim strömungstechnischen Fördervorgang; Förderzustände; Zustandsdiagramme der pneumatischen und hydraulischen Förderung; Berechnungsverfahren für die Strömungsfördertechnik; Allgemeine Rechnungsvoraussetzungen; Allgemeingültige Berechnungsgrundlagen für die pneumatische und hydraulische Förderung; Pneumatische und hydraulische Förderung mit Umlenkungen; Sinkgeschwindigkeit; Durchströmung von Schüttgütern. Spezielle Berechnungsgrundlagen der pneumatischen Förderung: Pneumatische Dünnstromförderung schräg aufwärts, vertikal und horizontal; Pneumatische Dichtstromförderung. Spezielle Berechnungsgrundlagen der hydraulischen Förderung: Hydraulische Förderung schräg aufwärts; Vertikale hydraulische Förderung; Horizontale hydraulische Förderung. Förderung nach dem Lufthebeverfahren: Wasserförderung nach dem Lufthebeverfahren; Feststoffförderung nach dem Lufthebeverfahren. Sonstige Strömungsförderer: Pneumatische Rinnenförderung für Stückgut, Einsatzmöglichkeiten und Vorteile; Rinnenaufbau; Berechnungsgrundlagen. Zur Berechnung und Auslegung von Strömungsförderanlagen erforderliche Daten und empirische Werte: Allgemeine Angaben; Spezielle quantitative Angaben über Erfahrungswerte. Zusatzeinrichtungen: Gebläse und Pumpen; Silo und Bunker; Aufgabevorrichtungen; Absperrarmaturen und Weichen; Abscheidevorrichtungen und Filter. Ausgeführte Förderanlagen.



**Krausskopf**

## Chronik Informationen Literatur

### Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

#### Neue Mitglieder

Markus Krayer, cand. chem., Brunngasse 30, 4153 Reinach  
Dr. Werner Fringeli, Bruderholzallee 165, 4059 Basel

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

### Chronik



#### Prof. Dr. E. Hardegger zum 60. Geburtstag

Der Jubilar wurde am 25. November 1913 in St. Gallen geboren, wo er auch die Schulen besuchte. An der Sankt-Gallischen Kantonsschule war es vor allem der Chemielehrer Prof. Dr. Ch. Enz, der ihn wie auch manchen anderen für die Chemie begeisterte. So entschloß er sich nach der Matura und einem einjährigen Aufenthalt in London, an der ETH ein Chemiestudium zu absolvieren, das er 1937 mit dem Diplom abschloß.

Die anschließende Doktorarbeit unter Professor L. Ruzicka brachte ihn mit der Naturstoffchemie in engen Kontakt. Er befaßte sich mit der Isolierung von Abkömmlingen der Sexualhormone und der Partialsynthese von Steroidhormonen. Der weltaufgeschlossene Geist Ruzickas und die experimentelle Meisterschaft Th. Reichsteins bewogen ihn, nach Abschluß der Doktorarbeit am organisch-chemischen Laboratorium der ETH zu bleiben.

Zunächst wurde er als Assistent von Ruzicka weiterhin mit Arbeiten auf dem Gebiet der Steroide betraut. Am erfolgreichen Abschluß mancher Dissertation von Ruzickas Doktoranden hatte er wesentlichen Anteil. Mit der Zeit gelang es ihm, eine eigene Forschungsgruppe aufzubauen. Über die Steroid- und Triterpensaponine fand er den Weg zu den Zuckern, denen er die erste selbständige Phase seiner Forschungstätigkeit widmete. Rund 25 Abhandlungen

### Themenplan der Chimia 1974

Monatszeitschrift des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

#### Praxis Technik Industrie

1 Januar	Kernenergieprobleme des Chemikers
2 Februar	Zement- und Baustoffchemie
3 März	Moderne Methoden des Laboratoriums Tagung des SChV bei der Firma Mettler, Greifensee MUBA, 30. 3. bis 8. 4. 74
4 April	Verpackung Swisspack, 14. bis 18. 5. 74
5 Mai	Umweltschutz PRO VITA – PRO AQUA, 11. bis 15. 6. 74
6 Juni	Werkstoffe
7 Juli	Makromolekulare Chemie (Kunststoffe) Symposium SChV, 6. und 7. 6. 74 (Interlaken)
8 August	Laboratoriums-, Verfahrens- und Meßtechnik ILMAC, 10. bis 14. 9. 74
9 September	Schmiermittel
10 Oktober	Nahrungsmittelchemie
11 November	Erdöl – Petrochemie
12 Dezember	Brandverhütung und Brandbekämpfung

aus dieser Zeit sind Umwandlungen und Synthesen von Zuckern gewidmet; mehrere Synthesen von einfacheren Steroidglykosiden führten zu wichtigen Modellen der komplizierter gebauten Saponine. Diesem Arbeitsgebiet war denn auch seine Habilitationsschrift gewidmet.

Eine Vorlesung über Stereochemie, die E. Hardegger als junger Privatdozent hielt, gab den Impuls für Untersuchungen zur Stereochemie von Naturstoffen. Wir verdanken ihm eine wichtige Methode zum Abbau mancher Alkaloide zu Aminosäuren bekannter Konfiguration. Im Rahmen dieser Untersuchungsreihe konnten u. a. die Konfigurationen des Morphins und Apomorphins, des Colchicins sowie von Tropin und Pseudotropin aufgeklärt werden. Besonderen Spürsinn verlangte aber vor allem die Lösung des Problems der Konfiguration des Toxins des Fliegenpilzes, die mit einer Totalsynthese des Muscarins und seiner Diastereomeren gekrönt wurde.

Als 1952 Professor Plattner die ETH verließ, übernahm Professor Hardegger von ihm eine einige Jahre zuvor aufgenommene interdisziplinäre Zusammenarbeit mit Professor Gäumann vom Institut für spezielle Botanik der ETH. Deren Ziel war es, die Ursachen mancher Pflanzenkrankheiten aufzuspüren, nämlich die von parasitischen Pilzen produzierten Welketoxine. Die eindrucksvollsten Arbeiten auf diesem Gebiet dürften etwa die Isolierung und Struktur-



6. Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie  
4. Treffen für Chemie (Vortragsreihen)  
10. bis 14. September 1974 in Basel

aufklärung der Welkstoffe Lycomarasmin, Culmomarasmin und Diaporthin sowie neue Synthesen der Fusarinsäure sein, die die radioaktive Markierung dieses Welkstoffs und damit die Verfolgung seines Schicksals in der infizierten Pflanze erlaubten.

Diese Untersuchungen an biologisch aktiven Stoffwechselprodukten von Mikroorganismen führten logisch weiter zur Beschäftigung mit Antibiotika. Ein Musterbeispiel an wohlüberlegter Arbeit aus diesem Gebiet bildet die regio-spezifische Synthese des Javanicins und des Isojavanicins, die erst die exakte Festlegung der Substituenten an diesen polysubstituierten Naphthochinonen erlaubte. Eine ergiebige Synthese des Antibiotikums Streptozotocin, eines ungewöhnlich substituierten Zuckers, führte zurück zu E. Hardeggers erster Liebe, den Kohlehydraten, denen er sich in neuerer Zeit wieder vermehrt widmet. Zur Zeit sind es vor allem die Herstellung und die Untersuchung der Eigenschaften von Thiozuckern, die seine volle Aufmerksamkeit genießen.

Als Lehrer an der ETH hielt Professor Hardegger in jüngeren Jahren Vorlesungen über Methoden der organischen Chemie und über Stereochemie. Seit längerer Zeit aber hat er die Aufgabe übernommen, die Studenten der Pharmazie in die Grundlagen der organischen Chemie einzuführen. Ferner beteiligt er sich an Vorlesungen und Seminarien in Naturstoffchemie für fortgeschrittene Chemiestudenten. Seine Schüler schätzen an ihm vor allem den praxisbezogenen Unterricht und die leichtverständliche Art, mit der er auch schwierige Probleme darzustellen vermag. Seine erfolgreiche Lehrtätigkeit wurde 1957 durch die Ernennung zum außerordentlichen, 1966 zum ordentlichen Professor der ETH gewürdigt.

Im Namen seiner Kollegen und Mitarbeiter wünsche ich ihm viel Glück zu seinem Geburtstag und noch manche Jahre erfolgreicher Lehr- und Forschungsarbeit wie auch manche erholsame Stunde im Kreis seiner Familie, der er seine ganze Freizeit widmet.

W. Keller-Schierlein

### Ehrungen

*Schweizerische Naturforschende Gesellschaft.* An der 153. Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft in Lugano wurde Prof. Dr. *Emile Cherbuliez* die Ehrenmitgliedschaft der Gesellschaft verliehen.

*Internationaler Preis für moderne Ernährung.* Der vom Zentralverband schweizerischer Milchproduzenten gestiftete Internationale Preis für moderne Ernährung in Höhe von 15 000 Franken wurde Professor *Ian MacDonald*, London, verliehen für seine Arbeiten über die Rolle der Kohlehydrate bei der Entstehung der Arteriosklerose.

*Nobelpreis für Chemie.* Der Nobelpreis für Chemie 1973 ist zu gleichen Teilen *Ernst Otto Fischer*, Direktor des Instituts für anorganische Chemie der Technischen Universität München, und *Geoffry Wilkinson*, Professor für anorganische Chemie am Imperial College of Science and Technology, London, zuerkannt worden für ihre unabhängig voneinander erfolgten Pionierarbeiten auf dem Gebiet der Chemie der metallorganischen Sandwich-Verbindungen. Fischers und Wilkinsons Darstellungen der Methyl- und Wasserstoffverbindungen hätten eine eingehende internationale Diskussion über die Gründe der unerwarteten Stabilität dieser Verbindungen eingeleitet, heißt es in der Laudatio.

*Nobelpreis für Physik.* Der diesjährige Nobelpreis für Physik ist *Leo Esaki* (USA), *Ivar Giaever* (USA) und *Brian Josephson* (Großbritannien) verliehen worden, für Entdeckungen in bezug auf Tunneleffekte bei Festkörpern. Der aus Japan stammende und im Forschungszentrum der IBM bei New York wirkende Esaki und der in Norwegen geborene Giae-

ver, der bei General Electric tätig ist, teilen sich in die Hälfte des Preises. Die andere Hälfte fällt an Josephson, der für seine theoretischen Voraussagen der Eigenschaften eines Suprastromes durch eine Tunnelbarriere und im besonderen der Effekte, die allgemein als Josephson-Effekte bekannt sind, ausgezeichnet wurde.

*Nobelpreis für Medizin.* Mit dem Nobelpreis für Medizin wurden dieses Jahr drei Verhaltensforscher ausgezeichnet: *Karl Ritter von Frisch*, ehemals Professor an der Universität München; *Konrad Lorenz*, gebürtiger Österreicher, jetzt Leiter des Max-Planck-Instituts für Verhaltenspsychologie in Seewiesen (Oberbayern), sowie *Nikolaas Tinbergen*, Oxford.

### Ernennungen

*Universität Zürich.* Prof. Dr. *René Humbel* und Prof. Dr. *Jeremias Kägi*, beide Extraordinarii für Biochemie an der Medizinischen Fakultät, wurden zu Ordinarien für Biochemie befördert.

*Eidgenössische Technische Hochschule Zürich.* Der Bundesrat hat Dr. sc. nat. und dipl. Pharm. *ETH Xavier Perlia*, zur Zeit Extraordinarius für Pharmazie an der ETH Zürich, zum ordentlichen Professor für das gleiche Lehrgebiet befördert. – Dipl. Bauing. *ETH Ph. D. Alfred Rösli*, zur Zeit Abteilungschef bei der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt in Dübendorf und Lehrbeauftragter der ETH Zürich, wurde als ordentlicher Professor für Materialwissenschaften gewählt. – Zu außerordentlichen Professoren wurden befördert: Dr. *G. Anderegg*, Assistenzprofessor für anorganische Chemie, und Dr. *Rudolf Gut*, ebenfalls Assistenzprofessor für anorganische Chemie. Dr. *Frank Rudolf Hampel*, Oberassistent am Seminar für angewandte Mathematik der Universität Zürich, wurde als außerordentlicher Professor für Statistik gewählt und Dr. *Larry John Leifer*, zur Zeit wissenschaftlicher Mitarbeiter am NASA Research Center (USA), zum Assistenzprofessor für biomedizinische Systemanalyse.

*Ciba-Geigy AG, Basel.* Der Verwaltungsrat hat mit Wirkung ab 1. Oktober 1973 die folgenden Herren zu ordentlichen Direktoren ernannt: Dr. *Reinhard Gächter*, *Jean Orsinger*, Dr. *Jan Pfeiffer*, Dr. *Arnold Stalder*, *Walter Wenger* und Dr. *Paul Wyß*.

### Gestorben



Prof. Dr. John Eggert 1891–1973

Am 29. September starb Prof. Dr. phil., Dr. Ing. e. h., Dr. rer. nat. h. c. John Eggert in seinem 83. Lebensjahr.

Professor Eggert wurde am 1. August 1891 in Berlin geboren und studierte von 1909 bis 1914 an der dortigen

Universität. Seine Studien schloß er mit einer Doktorarbeit bei W. Nernst ab und blieb weiterhin im Nernstschen Institut bis zu seiner Habilitation im Jahre 1921. Anschließend übernahm er die Leitung des Forschungslaboratoriums der AGFA in Wolfen, lehrte aber gleichzeitig noch in Berlin und wurde 1924 zum Professor ernannt. 1946 wurde er als Nachfolger von Professor Rüst an das Photographische Institut der ETH berufen und wirkte dort bis 1961. Auch nach seiner Pensionierung lebte er in Zollikon, blieb durch das Photographische Institut eng mit der wissenschaftlichen Photographie verbunden und nahm weiterhin regen Anteil an deren Fortschritten.

Wohl der entscheidendste Schritt im Leben von Professor Eggert war sein Übertritt in die AGFA. Als junger begabter Wissenschaftler begann er die damals noch recht handwerkliche Photographie mit exakten Methoden zu durchleuchten und wurde so zu einem der bedeutendsten Forscher auf diesem Gebiet. Mit seinen Mitarbeitern in Wolfen bearbeitete er eine Unzahl von Problemen der Silberhalogenidphotographie, blieb aber gleichzeitig durch seine Tätigkeit in Berlin eng mit der physikalischen Chemie verbunden. Die Ergebnisse dieser Arbeiten fanden ihren Niederschlag in weit über hundert Veröffentlichungen und in vielen Patentschriften.

Sein breites Wissen um die Grundlagen der Photographie und seine ausgesprochene Lehrbegabung halfen ihm dann nach dem Kriege zur Entfaltung einer außerordentlich fruchtbaren Tätigkeit in Zürich. Wissenschaftlich wurde mit seinen Schülern an noch nicht abgeschlossenen Problemen aus seinem früheren Wirkungskreis weitergearbeitet und verschiedene neue Projekte in Angriff genommen, gleichzeitig aber auch eine reiche Tätigkeit zur internationalen Zusammenarbeit auf wissenschaftlichem Gebiet entfaltet. Das Zürcher Institut wurde damit zum wichtigsten Treffpunkt der photographischen Forscher aus allen Ländern der Welt und ist dies auch unter seinem Nachfolger bis heute geblieben.

Trotz dieser starken Inanspruchnahme vernachlässigte er sein wichtigstes Kind auf publizistischem Gebiete, sein *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, nie. Die 9. Auflage erschien nach seinem Rücktritt in stark überarbeiteter Form 1968 unter der Mitwirkung von G. M. Schwab und L. Hock.

Für dieses bedeutsame Wirken blieben die Ehrungen nicht aus. Ehrendokorate, Ehrenmitgliedschaften, Medaillen und Preise in großer Zahl zeugen für die Anerkennung seiner Leistungen. Das anerkannteste jedoch an der Persönlichkeit von Professor Eggert war seine Fähigkeit, immer wieder Zeit zu finden, sich den kleinen und den großen menschlichen Problemen in seiner näheren und weiteren Umgebung anzunehmen und mit Rat und Tat für jeden bereit zu sein, der sich an ihn wandte. Die Zahl der Freunde, die um ihn trauern, ist deshalb groß. Ein aktives, schöpferisches und segensreiches Leben hat mit seinem Tod den Abschluß gefunden. Zw

*Prof. Dr. Karl Ziegler.* Im 75. Lebensjahr ist Karl Ziegler, ehemals Direktor des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung in Mülheim/Ruhr und Träger des Nobelpreises für Chemie 1963, gestorben. Karl Ziegler hat auf dem Gebiet der organischen Chemie, insbesondere der Synthesen mittlerer und großer Ringe, der Radikale mit dreiwertigem Kohlenstoff und alkaliorganischen Verbindungen Hervorragendes geleistet. Seine Untersuchungen über aluminiumorganische Verbindungen führten sowohl zu bedeutenden Erkenntnissen als auch zu großtechnischen Anwendungen. Höchste Bedeutung erlangte die hieraus resultierende Entdeckung der «metallorganischen Mischkatalysatoren», die heute allgemein als «Ziegler-Katalysatoren» bekannt sind. Mit Hilfe dieser Katalysatoren wurde eine Revolutionierung auf dem Gebiet der Herstellung von Hochpolymeren eingeleitet.

## Berichte Informationen

### Die IUPAC-Konferenz in München

In der Zeit vom 29. August bis 31. August 1973 tagte in München der Rat der IUPAC (XXVII. Konferenz). Die schweizerische Delegation bestand aus den Herren Prof. Dr. H. Schmid, Präsident des Schweizerischen Komitees für Chemie; Dr. O. Isler (Basel, Mitglied des IUPAC-Büros); Dr. W. G. Stoll (Basel); Dr. M. Lüthi, Präsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes (Burgdorf).

Unter den behandelten Geschäften verdienen die folgenden Erwähnung: Im Bericht des Präsidenten, Professor Bénard, über den Stand der IUPAC wurde namentlich die Tätigkeit der verschiedenen Kommissionen, die sich mit Nomenklatur und Symbolik befassen, gewürdigt. Die von der anorganischen und organischen Kommission empfohlenen Nomenklaturregeln werden heute allgemein akzeptiert. Schwierigkeiten traten bei der Koordination der Nomenklatur anderer Gebiete auf; diese sollen mit Hilfe übergeordneter Kommissionen behoben werden. Die IUPAC wird ihre gesteigerte Aktivität auf dem Gebiet der angewandten Chemie weiterführen und dabei besonders auch Fragen des Umweltschutzes behandeln. Die Ausarbeitung internationaler Normen ist hier das Ziel. Die IUPAC hat ferner dem Kontakt und der Zusammenarbeit mit anderen internationalen Organisationen, wie der WHO (World Health Organization) und FAO (The United Nations Food and Agricultural Organization) ihre Aufmerksamkeit gewidmet. Es besteht kein Zweifel, daß gerade die beiden letzt-

genannten Aktivitäten das Ansehen und das internationale politische Gewicht der IUPAC gehoben haben.

Die Berichte der besonderen, Divisionen genannten Ausschüsse legten recht überzeugend die zum Teil großen Leistungen der einzelnen Kommissionen dar. Diese Institutionen sind zum Teil auch für die Schaffung und Organisation der zahlreichen IUPAC-Symposien verantwortlich. Sie bearbeiten die folgenden Gebiete:

1. Physikalische Chemie
2. Anorganische Chemie
3. Organische Chemie
4. Makromolekulare Chemie
5. Analytische Chemie
6. Angewandte Chemie

Die bedeutendste Arbeit dürfte die Division für angewandte Chemie leisten, in der übrigens Dr. W. G. Stoll, Forschungsleiter der CIBA-GEIGY, Basel, für die Zeit von 1973 bis 1977 zum Vizepräsidenten gewählt wurde.

Aufgehoben wurde die Sektion über chemische Taxonomie, neu geschaffen wurden Kommissionen über Löslichkeitsdaten, Daten für Metallkomplexe in Lösung und eine solche über die Charakterisierung von Polymeren sowie über physikalisch-organische Chemie.

Neu aufgenommen in die IUPAC wurde die DDR. Die Bekanntgabe der Änderung des Status der Schweiz

(Übergang von Kategorie B<sub>2</sub> [4 Vertreter] in Kategorie A<sub>1</sub> [6 Vertreter im Rat]) wurde von der Konferenz gutgeheißen.

Die steigenden Kosten, verbunden mit der Abwertung des Dollars, haben die IUPAC in eine schwierige finanzielle Lage gebracht, der durch Einsparung allein aber nicht begegnet werden kann, wenn die allgemeine IUPAC-Tätigkeit nicht empfindlich eingeschränkt werden soll. Der Rat hat mit starker Mehrheit beschlossen, die jährlichen Beiträge der nationalen Organisationen ab 1974 um 37,5 % zu erhöhen. Die schweizerische Delegation stellte den Antrag, diese Erhöhung der Beiträge – notwendig ist sie – wenigstens stufenweise vorzunehmen. Unser Vorschlag wurde aber von der Mehrheit des Rates abgelehnt. Der Beitrag für die Mitglieder der Kategorie A<sub>1</sub> steigt somit von 6400 auf 9000 \$. Das Schweizerische Komitee für Chemie wird sich damit noch zu befassen haben.

Neuer Präsident der IUPAC für die Amtsperiode 1973–1975 ist der bisherige Vizepräsident Sir Harold Thompson (GB). Zum neuen Vizepräsidenten wurde Dr. R. W. Cairns (USA) gewählt. Dr. O. Isler bleibt Mitglied des Büros der IUPAC.

Die nächste Tagung des IUPAC-Rates ist für den 1./2. September 1975 in Madrid vorgesehen. Der XXV. IUPAC-Kongreß über organische, physikalische, medizinische und angewandte Chemie zusammen mit einem Symposium über makromolekulare Chemie wird in der Zeit vom 6. bis 11. Juli 1975 in Jerusalem (Israel) stattfinden. Japan wird Gastland für den XXVI. IUPAC-Kongreß im Jahr 1977 sein.

#### 100 Jahre Schweizerischer Verein von Gas- und Wasserfachmännern (SVGW)

Im September 1973 feierte in Montreux der Schweizerische Verein von Gas- und Wasserfachmännern (SVGW) das Jubiläum seines 100jährigen Bestehens. Dieser Festakt wurde durch eine Ansprache des Präsidenten des SVGW, Herrn Hans Scheller, Direktor des Gas- und Wasserwerks Bern, eröffnet, in welcher er nach einer kurzen Würdigung der Vergangenheit die Probleme umriß, denen sich der SVGW in Zukunft zu stellen hat. Zu deren Lösung hat der SVGW – sei es auf dem Gebiet der Wasserwirtschaft, sei es im Rahmen der Gaswirtschaft – in Zusammenarbeit mit allen betroffenen Kräften Leistungen anzubieten, die weniger quantitativ als qualitativ ins Gewicht fallen.

*Bundespräsident Roger Bonvin, Vorsteher des Eidgenössischen Verkehrs- und Energiewirtschaftsdepartementes,*

wies u. a. auf die Probleme der Gas- sowie der gesamten Energiewirtschaft hin, wobei er besonders die besorgniserregende Steigerung des Energiebedarfs in den kommenden Jahrzehnten erwähnte und sie mit den vorhandenen Energievorkommen verglich. Mit den Worten «Es ist die Eigenschaft aller Prognosen, jedenfalls der langfristigen, daß sie nicht stimmen» relativierte er jedoch die Prognose. Ihr Wert besteht aber auch darin, daß sie Gegenkräfte mobilisiert, die bemüht sind, der Entwicklung eine andere Richtung zu geben. Bundespräsident Bonvin konstatierte im weiteren, daß es der Schweiz immer weniger möglich sein wird, eine eigene, unabhängige Energiepolitik zu betreiben, da der Ausbau der Wasserkraft praktisch beendet ist. Wir sind auf allen Sektoren bis auf weiteres auf das Ausland angewiesen. Der Bundesrat hat die Überzeugung, daß der Aufbau der Erdgasversorgung im Interesse der Schweiz liege. Gerade weil das Erdgas nur einen relativ bescheidenen Anteil an die Energieversorgung leisten kann, ist dieser edelste der fossilen Energieträger dort einzusetzen, wo er der Gesellschaft den besten Dienst leisten kann.

Den Gratulanten des Kantons Waadt und der Gastgebergemeinde folgten Betrachtungen verschiedener Probleme.

*Pierre Liotard-Vogt, Präsident und Delegierter des Verwaltungsrates der Nestlé-Alimentana S. A.,*

erörterte das Wesen und die Bedeutung multinationaler Unternehmen. Gesamthaft gesehen bietet das multinationale Unternehmen den Vorteil eines geographischen Ausgleichs der Risiken, sieht sich aber auf einer Reihe von Gebieten – Kontrolle, Gesetzgebung, Währung, Steuern, Finanzen – auch Problemen gegenüber, die eine nationale Firma nicht kennt. Er wies auf die Vorteile hin, die eine Reihe von Volkswirtschaften – nicht zuletzt auch in Entwicklungsländern – daraus ziehen, daß eine Gesellschaft ihre nationalen Grenzen durchbricht. Umgekehrt sind die multinationalen Gesellschaften einer jener Pfeiler, welche unserem Land die Brücke zur übrigen Welt tragen helfen.

*Dr. J.-P. Lauper, Direktor des Verbandes Schweizerischer Gaswerke,*

erinnerte daran, daß es zwischen der Gaswirtschaft und den multinationalen Unternehmen eine ganze Reihe interessanter Analogien und Differenzen gibt. Setzt beim letzteren die Zentrale die Ziele für ihre Tochtergesellschaften fest und sind diese durch eine strenge Hierarchie geprägt, zeichnet sich die Gaswirtschaft in allen ihren Organisationen auf regionaler, nationaler wie auf internationaler Ebene durch eine demokratische Struktur aus, in welcher trotz verschiedenster rechtlicher Formen der zentralen Organisationen die Willensbildung dezentral durch eine Kompetenzdelegation der Aktionäre zustande kommt. Dieses System verlangt ein Maximum an Solidarität und Zusammenarbeit, wird jedoch den Bedürfnissen der lokalen und regionalen Gasversorgungsunternehmen am besten gerecht.

Dr. Lauper orientierte dann über die Fortschritte am Bau des schweizerischen Teilstückes der Transitleitung Holland–Italien sowie der primären Erdgasverteilnetze der Swissgas. Der Schweiz stehen ab 1974 rund 850 Millionen m<sup>3</sup> Erdgas zur Verfügung. Der Vertrag zwischen dem europäischen Konsortium und der algerischen Sonatrach, welcher der Schweiz gegen Ende der 70er Jahre den zusätzlichen Import von 1 Milliarde m<sup>3</sup> Erdgas erlaubt, ist noch nicht in Kraft, da noch Finanzierungsprobleme pending sind. Die Beschaffung weiterer Erdgasmengen für die Jahre nach 1980 ist zur Zeit Gegenstand verschiedenster Kontakte.

Auf die Probleme der schweizerischen Wasserwirtschaft ging danach

*Professor E. Trüb, Winterthur*

in seinem Vortrag «Die Wasserversorgung gestern – heute – morgen» ein. Trink- und Brauchwasser ist ein kostbares Gut, mit dem häuslicherisch umgegangen werden muß. Die Wasserpreise sollen kostenecht sein und die Eigenwirtschaftlichkeit der Wasserwerke gewährleisten. Ein Problem, das Sonderregelungen verlangt, sind ausgesprochene Großverbraucher. Zwischen Wasser- und Abwassergebühren ist streng zu unterscheiden, obwohl sie in gemeinsamen Tarifen zusammengefaßt werden können. Der Wasserbedarf dürfte von heute bis zum Jahre 2000 auf 2,1 Milliarden m<sup>3</sup> pro Jahr ansteigen. Für die zukünftige Wasserversorgung wurden mehrere Versorgungskonzepte evaluiert. Unter Berücksichtigung der vorherrschenden Gegebenheiten wird das Zukunftsbild der Wasserversorgung unseres Landes in der Gruppenwasserversorgung mit regional überlagertem Verbund liegen. Der Vorteil dieser Variante liegt in ihrer hohen Flexibilität, Wirtschaftlichkeit und dem Umstand, daß die örtlich vorhandenen Wasserschätze gehegt und genutzt werden und damit für eine Notstandswasserversorgung erhalten bleiben.

Usogas

### Verfahrenstechnische Gesellschaft (VTG) im Verein deutscher Ingenieure

Der Verein Deutscher Ingenieure hat eine Umstrukturierung seiner Fachgliederungen vorgenommen, die im wesentlichen zum Abschluß gekommen ist. VDI-Fachgruppen wurden zu VDI-Gesellschaften zusammengefaßt, um der fachlichen Zersplitterung entgegenzuwirken und leistungsfähigere Einheiten zu schaffen. Für die Einrichtung dieser VDI-Gesellschaften diente die Verfahrenstechnische Gesellschaft (VTG) im VDI im wesentlichen als Vorbild, die schon seit 1960 einen entsprechenden Status besitzt.

Die Verfahrenstechnische Gesellschaft im VDI hat folgende Leistungen anzubieten:

- Jahrestreffen der Verfahrens-Ingenieure
- Vortragsveranstaltungen der Arbeitskreise «Verfahrenstechnik» in den VDI-Bezirksvereinen
- Erfahrungsaustausch, Koordination und Weiterentwicklung von Forschung und technischer Entwicklung in 23 Fachausschüssen
- Diskussion unter Berücksichtigung der breiten Streuung technischer Anwendungen bei gemeinsamen wissenschaftlichen Grundlagen
- Fortbildungskurse – durchgeführt vom VDI-Bildungswerk – für den im Beruf stehenden Verfahrens-Ingenieur
- Mitwirkung im Bildungswesen, Erarbeitung von Rahmenstudienplänen
- Herausgabe technisch-wissenschaftlichen Schrifttums.  
Richtlinien  
*Fortschritte der Verfahrenstechnik*  
*VDI-Wärmeatlas*  
Zusammenarbeit mit Fachzeitschriften
- Internationale Symposia im Rahmen der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, deren Mitglied die Verfahrenstechnische Gesellschaft im VDI ist

Die Verfahrenstechnische Gesellschaft im VDI benutzt die Umstrukturierung des VDI, mit ihrem Namen auch das Chemie-Ingenieur-Wesen zu verbinden. Die Verfahrenstechnik und das Chemie-Ingenieur-Wesen sind weitgehend identisch. Bereits das erste, Ende der zwanziger Jahre unter Professor *Kirschbaum* eingerichtete verfahrenstechnische Studium nannte sich Studienrichtung «Chemie-Ingenieur-Wesen».

Im angelsächsischen Sprachraum ist «Chemical Engineering» allgemein eingeführt. «Process Engineering» hat dagegen eine wesentlich engere Bedeutung als unsere «Verfahrenstechnik».

«Verfahrenstechnik» bringt andererseits zum Ausdruck, daß nicht nur die chemische Industrie, sondern alle Stoffumwandlungsindustrien diese Technik anwenden, z. B. die Lebensmittelindustrie, die Industrie der Steine und Erden, die Hüttenindustrie, die kunststoffverarbeitende Industrie, die Papierindustrie, die Verpackungsindustrie und viele weitere Industriezweige.

Auskünfte: Verfahrenstechnische Gesellschaft (VTG) im Verein Deutscher Ingenieure, D-4 Düsseldorf 1, Postfach 1139.

### Gründung der Internationalen Gesellschaft für Biomechanik

Anläßlich des IV. Seminars der internationalen Arbeitsgruppe für Biomechanik ICSP-E-Unesco, das Ende August an der Pennsylvania State University (USA) abgehalten wurde, fand die Gründungsversammlung der *Internationalen Gesellschaft für Biomechanik* statt. Die Gesellschaft setzt sich zum Ziel, das wissenschaftliche Studium der menschlichen Bewegung zu fördern. Zu ihrem ersten Präsidenten wurde Prof. Dr. *Jürg Wartenweiler* (ETH Zürich) gewählt.

Die wichtigsten Themen des IV. Seminars, an dem 250 Wissenschaftler aus allen Kontinenten teilnahmen, waren: Neue Methoden und technische Apparaturen für die Bewegungsanalyse (die Telemetrieanlage von dipl. Ing. *P. A. Neukomm* (ETH-Z) und die Kraftmeßplatte einer Winterthurer Firma fanden Beachtung), Einsatz des Computers in der Bewegungsforschung, Bewegungsmodelle, Bewegungsstudien bei verschiedenen Sportarten, orthopädische Biomechanik, Kräfte und Kraftübertragung in der Wirbelsäule, Fragen des Human Engineering. In der Entwicklung der noch jungen Wissenschaft Biomechanik zeigte sich seit dem letzten Seminar von 1971 in Rom ein deutlicher Fortschritt. Der heutige Stand der Forschung macht es möglich, Bewegungen aufgrund mechanischer und biologischer Parameter quantitativ zu erfassen und qualitativ zu bewerten. Damit ist die Biomechanik ein wichtiges Hilfsmittel für die Bewegungsschulung im Sport, bei der täglichen Arbeit und Rehabilitation geworden. PLK

### Chemie zwischen Wunsch und Wirklichkeit

In Hamburg trafen sich letzthin 1200 Chemiker aus 36 Ländern der Erde zum Kongreß der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie (IUPAC). Zwei Wissenschaftler, Professor *Lynen*, München, und Professor *Thompson*, Oxford, und zwei Politiker, Minister *Ehmke* und Hamburgs Bürgermeister *Schulz*, eröffneten die Tagung. Nimmt man ihre Worte zusammen, so spiegelt sich in ihnen die frappante Situation einer Wissenschaft, die wie wohl kaum eine zweite dazu beigetragen hat, daß unser Lebensstandard eine früher nie gekannte Höhe erreicht hat – und die doch gleichzeitig damit auch Gefahren heraufbeschworen hat, deren Bewältigung gewiß keine Kleinigkeit ist. Chemische Forschung und Industrie haben den Verbrauchsgütermarkt durch eine Fülle neuer Produkte erweitert, dadurch aber auch die Gemeinden vor früher unbekannte Probleme der Abfallbeseitigung gestellt. Die chemisch-pharmazeutische Forschung hat es erreicht, daß Seuchen eingedämmt und lange Zeit als unheilbar geltende Krankheiten von ihrem Schrecken befreit werden konnten. Zugleich aber droht die Gefahr der kritiklosen Einnahme von Arzneimitteln auch in Fällen, die eigentlich gar keines Medikamentes bedürfen.

So sehr hochentwickelte Technologien und Industrialisierung notwendig sind, um eine Gesellschaft in die Lage zu versetzen, ihre sozialen Aufgaben zu erfüllen und damit Lebensqualität zu entwickeln – eine Einsicht, die bei vielen verdrängt wird –, so sehr wächst die Furcht, daß diese Technologien zugleich wieder Lebensqualität, Freizeitwerk und bisher freie Güter wie Wasser und Luft zerstören oder doch erheblich beeinträchtigen könnten. Aber es wächst auch die Einsicht, daß die Beeinträchtigung selbst nur durch eine Weiterentwicklung der Technologien und die Entwicklung neuer, umweltfreundlicher Technologien überwunden werden kann. Diese Einsicht zu verstärken, ist eine politische und bildungspolitische Aufgabe.

Und Minister *Ehmke* bekannte: «Staat, Wissenschaft und Industrie sehen sich vor die gleichen Probleme gestellt. Sie müssen immer länger vorausplanen. Es wäre nützlich, wenn es zu einem regeren Austausch der dabei gewonnenen Erkenntnisse käme.» Hier fügte der Minister die Bemerkung ein, er wolle diesen Satz vor allem an die staatliche Adresse gerichtet wissen, und darin liegt in der Tat ein großes Problem: Die Kluft zwischen Wunsch und Wirklichkeit ist nicht zuletzt deswegen so groß, weil die Politik es so schlecht versteht, der Wissenschaft zuzuhören. «Die Politiker brauchen den Kontakt zu Fachleuten heute mehr als früher», sagte der Hamburger Bürgermeister. Er meinte es ernst, und man kann nur hoffen, daß sich das herumspricht. G D Ch

### Lebensmittelchemie im Dienste des Verbraucherschutzes

Vom 19. bis 21. September 1973 fand in Bochum der von der Fachgruppe «Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie» in der Gesellschaft Deutscher Chemiker veranstaltete Deutsche Lebensmittelchemikertag statt. Was ist und was tut ein Lebensmittelchemiker?

Objekte der Lebensmittelchemie sind die Lebensmittel und ihre Rohstoffe, aber auch Gegenstände, mit denen Lebensmittel in Berührung kommen, d. h. alle Arten von Geschirr und Verpackungsmaterialien. Chemie in dieser Wortverbindung bedeutet also nicht ihre Anwendung zur Veränderung von Lebensmitteln, zur Beeinflussung ihrer Eigenschaften oder zur Anpassung von Rohstoffen an bestimmte Verwendungszwecke. Chemie dient hier vielmehr dazu, Einblick zu gewinnen in die Zusammensetzung der Lebensmittel; sie dient zum Nachweis von gesundheitsschädlichen Stoffen, Verfälschungen, Verderbenheit oder Irreführungen. Sie ermöglicht es, Veränderungen aufzuklären, die sich bei der Zubereitung von Lebensmitteln abspielen, und Einflüsse zu verfolgen, denen die Lebensmittel auf dem Wege von der Gewinnung bis zum Verzehr unterworfen sind.

Die Lebensmittelchemie verdankt ihre Entstehung in Deutschland dem ersten Lebensmittelgesetz aus dem Jahr 1879. Der durch dieses Gesetz gewährte Schutz des Verbrauchers vor gesundheitlichen und wirtschaftlichen Schäden war nur zu garantieren, wenn es genügend chemisch geschulte Sachverständige gab, die Verstöße gegen das Gesetz zu erkennen vermochten.

Wie jede wissenschaftliche Disziplin, ist auch die Lebensmittelchemie um so leistungsfähiger, je besser ihre Untersuchungsmethoden sind. Die letzten zwanzig Jahre haben hier eine enorme Erweiterung und Verbesserung des Instrumentariums gebracht, so daß sich heute Feinheiten der Zusammensetzung und Veränderung erkennen lassen, an die früher niemand geglaubt hätte.

Freilich hat diese Entwicklung auch einen Haken: die modernen Analysengeräte kosten Geld, teilweise sogar sehr viel Geld, und es muß daher sichergestellt sein, daß sie auch wirtschaftlich genutzt werden. Die Lebensmittelchemiker fordern daher einerseits einen verstärkten Ausbau der Untersuchungsämter, damit die heute verfügbaren Analysemethoden wirklich überall dem Schutz des Verbrauchers zugutekommen, andererseits aber auch eine wirtschaftlich vernünftige Größe dieser Ämter (ein Amt sollte für mindestens eine halbe oder dreiviertel Million Einwohner zuständig sein), damit die Zahl der anfallenden Untersuchungsaufträge die Anschaffung eines teuren Instrumentariums rechtfertigt. Gerade die personelle und apparative Ausstattung der Untersuchungsämter liegt aber vielerorts im argen. Dies ist um so weniger zu verantworten, als diese Ämter nicht nur der Lebensmittelüberwachung dienen, sondern sich darüber hinaus zunehmend um Probleme des Umweltschutzes zu kümmern haben und aufgrund ihrer Erfahrungen und der Ausbildung ihres Personals geradezu prädestiniert sind, auch hier alle künftig anfallenden Überwachungsaufgaben zu übernehmen. Diese Feststellungen lassen sich ohne weiteres auf schweizerische Verhältnisse übertragen.

G D Ch

### Sonnenstrahlung soll Energielücke füllen

Wenn auch die Sorgen um Kohle- und Ölvorkommen durchaus begründet sind, so bleibt als Rettung für die Menschheit immer noch die Sonnenenergie. Diese Ansicht vertrat Sir George Porter auf der Tagung der British Association for the Advancement of Science (Vereinigung zur Förderung der Naturwissenschaften) am 21. August in Canterbury. Sir George, Direktor der Royal Institution und

Nobelpreisträger, wies auf die Notwendigkeit hin, die Probleme im Zusammenhang mit der Nutzung der Sonnenenergie zu erforschen. «Ich zweifle kaum daran, daß wir Erfolg haben werden und daß im 21. Jahrhundert die Lichter nicht ausgehen werden», sagte er.

Nach gegenwärtigen Prognosen würde die Welt im Jahre 2000 rund 15 Millionen Megawatt Energie benötigen. Das sei aber nur ein kleiner Betrag im Vergleich zu der Gesamtenergie, die der Erde von der Sonne zufließt. Allein die Landoberfläche nehme zweitausendmal soviel auf. Der gesamte Energiebedarf des Jahres 2000 könne durch Bestrahlung einer Fläche von  $700 \times 700$  km gedeckt werden. Wenn man die Energie durch hochwertige Solarzellen gewinnen wolle, so brauche man nur ein Gebilde, so dünn wie eine Polyäthylenfolie, auf der Meeresoberfläche treiben zu lassen.

Die Schwierigkeit bestehe allerdings darin, daß wir noch nicht imstande sind, Sonnenenergie rationell in andere Energieformen zu verwandeln. Solarzellen, wie sie hauptsächlich für Raumfahrzeuge Verwendung finden, seien etwa tausendmal teurer als andere Energieträger und nur um 10% so ergiebig. Doch gab Sir George bekannt, daß in seinen Laboratorien in der Royal Institution in London nach neuen Methoden geforscht werde, wie man Licht in Energie umsetzen könnte.

Durch Farbstoffe, die auf Licht reagieren, sei es möglich, Energie chemisch zu speichern und in Form von Elektrizität wiederzugewinnen. Solche Verfahren könnten auf breiter Basis angewandt werden, indem man Seen diese Farbstoffe zusetze. Durch Licht ausgelöste Reaktionen könnten auch dazu benutzt werden, dem Wasser den Wasserstoff zu entziehen, der als Energielieferant so gut wie Benzin sei.

Sir George hob hervor, daß alle herkömmlichen Energiequellen mit Problemen behaftet seien. Die Kohle- und Ölvorkommen würden einmal erschöpft sein, und der Nachteil der Kernenergie bestehe in der unausweichlichen Produktion von langlebigen radioaktiven Elementen. Die Sonnenenergie dagegen werfe keines dieser Probleme auf. Bislang sei aber auf diesem Gebiet wegen der reichen Kohle- und Ölvorkommen auf der Erde nur wenig Forschungsarbeit geleistet worden.

«Wenn Sonnenstrahlen Kriegswaffen wären», sagte er, «würden wir die Sonnenenergie schon lange mit Erfolg genutzt haben.» Jetzt aber, da die Schwierigkeiten der Energieversorgung erkannt seien, würden sich nach seiner Meinung die wissenschaftlichen Anstrengungen verstärken. Die Energie sei da, man brauche nur zuzugreifen.

B. I.

### Fusionsenergie in europäischem Rahmen

Die Arbeit am Entwurf eines europäischen Fusionsreaktors für Forschungszwecke ist im Culham-Labor der britischen Atomenergiebehörde von einem internationalen Team aufgenommen worden. Kontrollierte thermonukleare Fusion bietet Aussicht auf eine neue saubere und praktisch unerschöpfliche Energiequelle auf der Basis der Kernreaktion leichter Elemente, und über die ersten Schritte in Richtung auf ein integriertes europäisches Fusionsprojekt berichteten zwei britische Wissenschaftler, Dr. R. S. Pease und Dr. R. Willson vom Culham-Labor. Die beiden Wissenschaftler sprachen vor der Jahresversammlung der British Association for the Advancement of Science in Canterbury. Diese Organisation ist das größte britische Forum für eine öffentliche Debatte unter Wissenschaftlern.

Das Culham-Projekt, das von den Euratom-Mitgliedern getragen wird, betrifft den Bau einer Tokamak-Maschine, eines ringförmigen Magnetbehälters, der Wasserstoffgas, den Rohstoff der Verschmelzungsenergie, enthalten wird. Durch Erhitzen auf eine Temperatur von mehreren Millio-

nen Grad verwandelt sich das Gas in Plasma – eine Materie, die so heiß ist, daß die Elektronen von den Atomkernen losgelöst worden sind. Ein Hauptproblem seit Beginn der Forschungen hat darin bestanden, diesen Plasmazustand so lange aufrechtzuerhalten, daß eine thermonukleare Reaktion erfolgt, bei der Heliumkerne entstehen und damit Energie freigesetzt wird. Das Projekt kombiniert einen europäischen Vorschlag mit einem britischen Plan für einen großen Tokamak-Behälter, um Plasmabedingungen zu erhalten, die günstiger sind als jene, die zur Zeit in den USA und der UdSSR gebaute Geräte ermöglichen.

Die beiden Culham-Wissenschaftler argumentieren, daß die Probleme im Zusammenhang mit multinationalen Forschungsprojekten auf dem Gebiet der Kernfusion komplex und kostspielig seien. Doch die veranschlagten Entwicklungskosten in Höhe von 1 Milliarde Pfund – über zwanzig Jahre verteilt – sind keineswegs außer Relation, verglichen mit der fast fünfmal so hohen Summe, die Europa alljährlich für die Stromerzeugung aufwendet.

«Der Hauptzweck des Fusionsforschungsprogramms von Euratom ist letztlich, sicherzustellen, daß die Gemeinschaft Fusionsenergie billiger und rascher bekommen kann», erklären die Wissenschaftler weiter. Und die Forschung auf diesem Gebiet werde wahrscheinlich auch in Zukunft auf internationaler Zusammenarbeit basieren, was trotz aller Schwierigkeiten ermöglichen sollte, europäische Gemeinschaftsprojekte zügig und einfallsreich durchzuführen. B. I.

### Protein aus Kohlenwasserstoffen

Für die Entwicklung und Kommerzialisierung der Proteinfabrikation mit Kohlenwasserstoffen wurde der BP Proteins Ltd., London, der «Kirkpatrick-Award» 1973 für außerordentliche Leistungen auf dem Gebiet der technischen Chemie zugesprochen.

BP (Benzin & Petroleum AG) ist das erste Unternehmen außerhalb der USA, das diese Auszeichnung erhält. Sie wird vergeben für die hervorragendste Leistung auf dem Gebiet der chemischen Technologie während der letzten zwei Jahre. Der Preis ist gestiftet von der amerikanischen Zeitschrift *Chemical Engineering*.

Die kommerzielle Fabrikation des Eiweißkonzentrates aus Kohlenwasserstoffen mit dem Markennamen «Toprina» begann 1971 im schottischen Grangemouth und 1972 in Lavéra (Südfrankreich).

Im Februar 1973 erhielt die Foster Wheeler Ltd. den Auftrag, in Sarroch auf Sardinien eine Proteinfabrik mit einer Kapazität von 100 000 t pro Jahr zu bauen, die 1975 von der Italtproteine, einer gemeinsamen Tochtergesellschaft der BP und der ANIC, in Betrieb genommen werden soll.

Die Entwicklung der beiden BP-Produktionsverfahren für die Eiweißherstellung hat mehr als zehn Jahre gedauert. Noch nie zuvor ist die Biotechnik in derart großem Maßstab angewandt worden, und die Brauchbarkeit der entwickelten Verfahren mußte erst bewiesen werden. Die toxikologischen und ernährungsmäßigen Eigenschaften des neuen Produktes wurden während sieben Jahren von unabhängigen Forschungsinstituten untersucht. An vielen Generationen von Tieren wurde erwiesen, daß Toprina absolut unschädlich ist und einen hohen Nährwert besitzt. Die Verwendung von «Toprina» als Tierfutter ist in den folgenden Ländern offiziell gestattet: Belgien, Dänemark, Frankreich, Deutschland, Großbritannien, Holland und Südafrika. BP

### Nordsee gas deckt 73 % des britischen Gasbedarfs

Fast drei Viertel des britischen Gasbedarfs werden jetzt aus den Erdgasfeldern der Nordsee gedeckt. Aus dem jetzt veröffentlichten Jahresbericht der British Gas Corporation geht hervor, daß im Lauf der vergangenen zwei Jahre der Anteil des Nordseegases an der Gasversorgung Großbritanniens von 56 auf 73 % gesteigert werden konnte.

Das Erdgas aus fünf Gasfeldern in der Nordsee erreicht die Küste an drei großen Terminals, von wo es direkt in die Haushalte von über 8 Millionen Abnehmern weitergeleitet wird. Da der Gasverbrauch in Großbritannien zur Zeit einen neuen Rekordstand von über 10 Millionen Therm jährlich erreicht, wird gegenwärtig darüber verhandelt, daß die Gas Corporation künftig auch von zwei anderen Gasfeldern in der Nordsee Gas erhalten soll. Eines dieser Felder liegt teilweise im britischen und teilweise im norwegischen Sektor.

Das Programm zur Umstellung der Haushalte auf Erdgasversorgung wurde 1966 begonnen, und im vergangenen Jahr kamen über 2,1 Millionen weitere Erdgasabnehmer hinzu. Bisher ist für diese Umstellungen eine Summe von insgesamt 324 Millionen Pfund aufgewendet worden.

Die Gas Corporation hat im vergangenen Jahr einen Gewinn in Höhe von 5,7 Millionen Pfund erzielt. B. I.

### Corrigendum

#### «Riesenwuchshormone gegen Getreideschädlinge»

In *Chimia* 27 (1973) 466 (Heft 8) wurde die chemische Bezeichnung des Hormons JH-25 unrichtig angegeben. Wir zitieren die Originalliteratur: «Its name is 7-Ethoxy-1-(p-ethylphenoxy)-3,7-dimethyl-2-octene.»

## Veranstaltungen

### Inland

*Basler Chemische Gesellschaft.* 29. November: Prof. Dr. J. Knabe (Universität des Saarlandes, Saarbrücken), Struktur-Wirkungsbeziehungen bei optisch aktiven Barbituraten. – 13. Dezember: Professor Sir Derek Barton (Imperial College of Science and Technology, London), Some Aspects of Natural Product Chemistry (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität).

*Berner Chemische Gesellschaft.* 23. November: Dr. J. Gosteli (Woodward Research Institute, Basel), Ein neuer Weg zu den Prostaglandinen. – 7. Dezember: Dr. K. W. Egger (Montanto Research Institute S. A., Zürich), Thermochemische Kinetik. Möglichkeiten und Grenzen der Methode. – 14. Dezember: Prof. Dr. H. Fischer (Institut für Verhaltenswissen-

schaften, ETH Zürich), Persönliche Arbeitstechnik (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität).

*Chemische Gesellschaft Fribourg.* 27. November: Prof. Dr. U. Wild (ETH Zürich), Kurzzeit-Photochemie. – 11. Dezember: Professor Ch. Rüchardt (Universität Freiburg im Breisgau), Zusammenhänge zwischen Struktur und Reaktivität in der Radikalchemie (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal der Chemieinstitute der Universität).

*Chemische Gesellschaft Zürich.* 28. November: Prof. Dr. B. Franck (Organisch-Chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität, Münster, BRD), Über Ergochrome und

verwandte Mycotoxine. – 5. Dezember: Professor *M. v. E. Doering* (Ruhr-Universität, Bochum), The Diradical in Thermal Reorganisations. – 12. Dezember: Professor Sir *Derek Barton* (Imperial College of Science and Technology, London), Sure Aspects of Natural Product Chemistry. – 19. Dezember: Prof. Dr. *M. Neuenschwander* (Institut für allgemeine und spezielle organische Chemie der Universität Bern), Neue Ergebnisse auf dem Gebiet der Fulvene und Fulvalene (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal D 2 des Chemie-Gebäudes der ETH, Zürich).

*Société chimique de Genève*. 27 novembre: Prof. Dr. *W. Stumm* (EAWAG, Dübendorf), Metals in Atmosphere and Water; Forms of Occurrence and Consequences of Pollution. – 3 décembre: Séance de communications. – 10 décembre: *Cl. Desbaillet* (CEnologue cantonal), Les techniques d'élaboration du vin (cette conférence sera suivie d'une dégustation

de vins) (17 h. 30 à la salle 440, Sciences II, 30, quai Ecole de Médecine).

*Photographisches Kolloquium der ETH Zürich*. 29. November: Dr. *F. Mast* (Gretag AG, Regensburg), Thermische Bildwandler. – 13. Dezember: Dr. *H. Voegelé* (Du Pont de Nemours GmbH, Neu-Isenburg), Cromalin® Color Proofing Systems (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal 22 f, Clausiusstraße 25).

9. *Euchem-Konferenz über Stereochemie* vom 5. bis 12. Mai 1974 auf dem Bürgenstock

Die Teilnehmerzahl wird begrenzt sein. Interessenten werden gebeten, ihre Anmeldung bis spätestens 15. Januar 1974 an den Präsidenten, Professeur *J. M. Lehn*, Institut de Chimie, Université de Strasbourg, 1, rue Blaise-Pascal, Strasbourg (France), zu richten.

## Bücher

**The Chemistry of Heterocyclic Compounds**, herausgegeben von *A. Weissberger* und *E. C. Taylor*. Vol. 26: *Seven-membered Heterocyclic Compounds Containing Oxygen and Sulfur*. Herausgegeben von *A. Rosowsky*. 950 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 31.30.

*A. Rosowsky* (Children's Cancer Foundation, Harvard Medical School, Boston) zeichnet nicht nur als Herausgeber, sondern hat selber große Beiträge verfaßt, nämlich die Kapitel I bis IV über Oxepine und kondensierte Oxepine. Anschließend finden sich die Dioxepine und Trioxepine von *C. E. Pawloski* (Dow Chemical Company, Midland [Mich.]), gefolgt von den kleineren Kapiteln über Terpenoxepine (*A. N. Starratt*, Research Institute, Ontario), Steroidoxepine (*J. A. Zderic*, Syntex, Mexico), Zuckeroxepine (*T. R. Hollands*, Food and Drug Directorate, Ottawa), Alkaloïdoxepine (*P. J. Scheuer*, Hawai University). Größere Beiträge sind dann wieder den Grundlagen der Thiepine und Dithiepine gewidmet (*L. Field* und *D. L. Tuleen*, Vanderbilt University, Nashville) sowie den kondensierten Thiepinen (*V. J. Traynelis*, West Virginia University). Über die Weissberger-Taylor-Serie ist an dieser Stelle schon manche Besprechung durchgeführt worden. Wir haben diese Buchfolge immer als sehr nützlich empfunden. Der Aufbau folgt für die ersten vier Beiträge dem gleichen Schema: Darstellung, Physikalische Eigenschaften (einschließlich Spektren), Chemische Reaktionen, und zwar wird diese Folge auch über alle Unterabschnitte beibehalten. In den Kapiteln über Thiepine wird dieser Aufbau nicht mehr streng durchgezogen, ebenso wenig in den kleinen Kapiteln z. B. über Terpene und Alkaloïde. Einen breiten Raum nehmen, wie in allen Weissberger-Bänden, die Tabellen ein, die an jedes Kapitel anschließen, aber hier nicht mehr konsequent nach chemischen Gesichtspunkten unterteilt sind wie bei den Indolbänden von *Houlihan*, sondern zum Teil lediglich den Bruttoformeln folgen. In den Tabellen erhält man, wie in früheren Bänden, nur die Nummer des Literaturzitates, welches letzteres in den Referenzen gesucht werden muß. – Das Buch ist, wie alle diese Bände, nicht billig, und doch sollten in jeder Handbibliothek, die den Synthetikern heterozyklischer Richtung dient, die Sammelwerke von *Elderfield* und *Weissberger* vorhanden sein. – Man könnte sich fragen, wie man solche Werke rationeller gestalten könnte; vielleicht einerseits durch Straffung des beschreibenden Teils und prägnante Angaben am Seitenrand oder auf den Pfeilen, die vom Ausgangsmaterial über die Zwischen- zu den Endstufen führen. Man muß sich doch klar sein: der Weissberger wird nicht von Studenten zur Vorbereitung von Prü-

fungen benutzt, sondern von mehr oder weniger erfahrenen Fachleuten. Er ist auch kein Publikationsorgan. Daher ist es eine Platz- und Zeitverschwendung, wenn unter einer ziemlich ausführlichen Formelserie ein beschreibender Text angebracht wird, etwa derart: «An interesting method of synthesis of . . ., which was first reported in . . . involved . . . As an extension . . . found that . . . Both methods gave low yields. A key step is probably . . .» Solcher Leerlauf über eine bis zwei Seiten könnte, wie gesagt, leicht umgangen werden, wenn auf einem breiten Seitenrand neben den schön gesetzten Formeln kurze Angaben stünden: «Previous methods», «good method», «method of choice», und einige wenige, präzise Angaben auf den Pfeilen oder neben den Formeln. Eine andere, wahrscheinlich weniger wünschenswerte Möglichkeit wäre es, die Tabellen mit vermehrten Angaben auszubauen. Damit würde der Charakter der Serie als Bücher für Fachleute, nicht für die Lernenden, weitgehend gewahrt.

A. Marxer

**Mechanismen in der anorganischen Chemie**. Eine Untersuchung von Metall-Komplexen in Lösungen. Von *F. Basolo* und *R. G. Pearson*. XI + 566 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1973. Gebunden DM 108,-.

Nach sechs Jahren seit dem Erscheinen der 2. Auflage des «Basolo-Pearson» wird nun eine unveränderte deutsche Übersetzung erhältlich. Man kann sich fragen, wer daran noch interessiert ist: Sind es Chemiker, die immer noch nicht englisch gelernt haben, oder Chemiestudenten, die bereits nicht mehr englisch lernen wollen, oder gar deutsche Historiker der Koordinationschemie? – Die Übersetzer haben sich Mühe gegeben, eine ihnen offenbar nur zum Teil vertraute Materie peinlich getreu zu verdeutschen. Sie erfinden neue Fachwörter, wo solche längst entstanden sind (*olation* [S. 27] heißt Verolung, *protonated* [S. 28] protoniert, *aquation* Aquotisierung, Wasseraustausch, *anation* Anioneneintritt, *fractionation-factor* [S. 168] Trennfaktor, «Koordinierungsatom» eines mehratomigen Liganden – Ligandatomb) und kopieren Druckfehler des englischen Originals (z. B. S. 71, Abb. 2.7, wo der Sachverhalt gerade umgekehrt ist als angegeben und in der 1. Auflage des Originals richtig ist). Häufig ist die Sprache unbeholfen oder unpräzise (Stabilität anstatt Stabilisierung (S. 97), Umwandlungs- (S. 199) statt Platzwechsel («interchange»)-reaktion, Rundumverteilungs- oder Vermischungsreaktionen (S. 365) statt Austauschreaktionen). Bei der Darstellung der Marcus-Hush-Theorie ist Formel (16) S. 378 falsch. – Beim zweiten Lesen dieses Buches fällt auf, wie viel Neues aus den letzten

sechs Jahren fehlt. Man vermißt die Metallatomclusterchemie, Stickstoffkomplexe, Arbeiten über Sauerstoffkomplexe, neue relaxationspektroskopische Befunde, kinetische Arbeiten mit Hilfe der Kernresonanz (außer den klassischen von Connick), den Siegeszug der Ligandfeldtheorie (Jørgensen), photochemische Ligandsubstitutionsreaktionen, *mixed-valence*-Chemie, Konformationsänderungen u. v. a. m. Ferner fällt auf, daß Basolo und Pearson die kovalente Bindung unrichtig beschreiben (S. 43). Vielleicht ist das Hartweich-Konzept überbetont, und auch die Valencebond- und Kristallfeldbeschreibungen dürften kaum mehr den eingeräumten Platz beanspruchen. – Eine 3. Auflage wäre fällig; ob deutsch oder englisch ist wohl kaum von Belang.

E. Schumacher

**Struktur und Reaktivität polarer Organometalle.** Eine Einführung in die Chemie organischer Alkali- und Erdalkalimetall-Verbindungen. Von *M. Schlosser*. Organische Chemie in Einzeldarstellungen, Band 14. XI + 187 Seiten. Verlag Springer, Berlin/Heidelberg 1973. Gebunden DM 78,-.

Als metallorganisch orientierter Chemiker freut man sich, daß der zunehmenden Bedeutung der organischen Alkali- und Erdalkalimetall-Verbindungen in der organischen Synthese mit diesem Buche endlich Rechnung getragen wird. «Polare Organometalle» behandelt die Chemie dieser Verbindungsklasse, wobei, wie schon durch den Titel des Buches hervorgehoben, besonderes Gewicht auf die Struktur und Reaktivität gelegt wird. Der Autor konzentriert sich, dem Charakter einer Einführung entsprechend, auf die Besprechung einfacher Prinzipien und grundlegender Zusammenhänge. Für den Nichtfachmann geschrieben, bietet das Buch durch entsprechende Hinweise auf kompliziertere Sachverhalte auch dem in diesem Metier bereits beschlagenen Chemiker eine Fülle wertvoller Hinweise. Anhand instruktiver Abbildungen werden im einleitenden Kapitel die verschiedenen Strukturen und Bindungsverhältnisse sowohl im Kristall als auch in Lösung in klarer und anschaulicher Weise diskutiert. Eine (vielleicht etwas zu ausführlich geratene) Besprechung der CH-Aciditäten und deren Bestimmung schließt sich an. Auf mesomere, induktive und sterische Effekte wird eingegangen und ihr Einfluß auf die Basizität der Verbindungen besprochen. Die Diskussion des reaktiven Verhaltens polarer Organometalle, von Reaktionstypen und Reaktionsmechanismen findet sich im letzten Kapitel. Sehr umfangreich ist der Literaturteil; er enthält neben Originalliteratur auch Hinweise auf referierende Arbeiten. Der recht nützliche Formelindex sowie die sorgfältig durchgearbeiteten Autoren- und Sachverzeichnisse unterstreichen den gesamthaft guten und gediegenen Eindruck des Buches. – Allen an metallorganischer Chemie Interessierten kann dieses Buch sehr empfohlen werden. Der Preis für 187 Seiten scheint jedoch etwas hoch angesetzt.

W. Fink

**Nichtwäßrige Lösungsmittel.** Von *T. C. Waddington*, übersetzt von E. Fluck. Uni-Taschenbücher, 142. 122 Seiten. Verlag Hüthig, Heidelberg 1972. Broschiert DM 12,80.

Die Aufgabe, auf 120 Seiten eine vergleichende Übersicht über die Chemie protischer und aprotischer Lösungsmittel zu vermitteln, gleicht der Quadratur des Zirkels. Entsprechend kann es nicht erstaunen, daß das vorliegende Büchlein dem im Vorwort formulierten Anspruch nur teilweise gerecht wird. – Ein Bild über den Umfang des präsentierten Materials ergibt sich aus den Titeln der einzelnen Kapitel: 1. Wechselwirkung zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel; 2. Protonische Lösungsmittel; 3. Flüssige Oxide als Lösungsmittel; 4. Oxyhalogenide als Lösungsmittel; 5. Flüssige Halogenide als Lösungsmittel; 6. Geschmolzene Salze. Beim Seitenumfang des Buches muß die

Diskussion über weite Bereiche notgedrungen stichwortartig und fragmentisch bleiben, wichtige Aspekte finden keine Erwähnung und die Bedeutung nichtwäßriger Medien zur Lösung praktischer Probleme wird zu wenig herausgestellt. So wird etwa die Titration in nichtwäßriger Lösung nirgends diskutiert. – Die Löslichkeit organischer Verbindungen in flüssigem Ammoniak wird zwar tabellarisch festgehalten, die so wichtige Birch-Reduktion jedoch totgeschwiegen. Organische Lösungsmittel werden nur im einleitenden Kapitel summarisch erwähnt. – Negativ fällt auf, daß der Text mit Unklarheiten und offensichtlichen Flüchtigkeitsfehlern durchsetzt ist, welche bei sorgfältiger Korrektur hätten eliminiert werden können (beispielsweise auf S. 26, 27: verschiedenartige Strukturformeln für Verbindungen vom gleichen Typ und falsche Struktur für das Pyrosulfitanion; S. 47: falscher Wert für die Gleichgewichtskonstante der Protonierung von Wasser in Schwefelsäure; S. 52: Amine statt Säureamide). Die den einzelnen Kapiteln beigefügten Übungsaufgaben sind zum Teil vom Typus «Berichten Sie über die Verwendung von flüssigem  $N_2O_4$  als Lösungsmittel» und fordern den Leser kaum zu intellektueller Leistung heraus! Das Büchlein ist zum Selbststudium zu fragmentarisch, es eignet sich höchstens, wie vom Übersetzer im Vorwort angedeutet, zur Ergänzung einer Vorlesung über dasselbe Thema.

P. Schieß

**Structure and Properties of Polymers.** Von *H. V. Boenig*. X + 283 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1973. 2. Band aus der Serie «Thieme Editions in Chemistry and Related Areas» der Herausgeber K. Niedenzu und H. Zimmer. Paperback DM 58,-.

Mit der im 2. Band vorliegenden Reihe über «Interessantes aus der Chemie» streben Verlag und Herausgeber offensichtlich an, dem europäischen Leser die in den USA aktuellen Themen näherzubringen. Aktualität bedeutet dort Konfrontation mit den Fachgebieten, die kommerziell eine weitere Entwicklung versprechen. Über diese Gebiete muß man informiert sein. In diesem Sinne ist «Material Science» in den USA heute ausgesprochen «in». – In den ersten 100 Seiten beschreibt der Autor die Chemie der wichtigsten Polymeren und das Prinzip der Herstellungsmethoden. Dies geschieht in einfacher, aber übersichtlicher Methode. Dann werden in etwa 20 Seiten die verschiedenen Strukturelemente und die Anordnung im Raum (Kristalle) vom Prinzip her besprochen; dasselbe geschieht in 11 Seiten für die Phänomene Glastemperatur, Fluß, Kautschukelastizität, Viskoelastizität, Löslichkeit. Dann werden die Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften behandelt. Die Tabellen sind überwiegend Schaubilder und Demonstrationmaterial; zum Nachschlagen von Eigenschaftswerten sind sie kaum geeignet (dies wird durch das nur unvollständig zusammengestellte Register nicht erleichtert). – Wenn man das Buch beurteilen soll, so weiß man nicht, ob es sich um eine einfache Einführung in unser Fachgebiet handelt, oder ob ein Verständnis für die Voraussetzungen der Eigenschaften moderner Werkstoffe aus Makromolekülen vermittelt werden soll. Über Ansätze, die zum Teil originell sind, kommt der Autor nicht hinaus.

H. Batzer

**Advanced Molecular Quantum Mechanics.** An introduction of radiation. Von *R. E. Moss*. XVI + 300 Seiten. Chapman & Hall, London 1973. Gebunden £ 5.90.

Der Titel des Buches ist irreführend. Es handelt sich weder um eine Einführung in die relativistische Quantenmechanik, noch wird in der vorliegenden Monographie ein «höherer Standpunkt» eingenommen. Ein Titel wie «A pedestrian introduction to the theory of relativistic molecular Hamiltonians for spectroscopists and chemists» würde den Inhalt des vorzüglichen Buches genau treffen. Mehr als

ein Drittel des Werkes ist propädeutischen Diskussionen gewidmet (Vektor- und Matrixalgebra, klassische Mechanik, spezielle Relativitätstheorie, Elektrodynamik), was für Leser ohne Ausbildung in theoretischer Physik sicherlich angenehm ist. Nach einem kurzen Abriss der Theorie relativistischer Wellengleichungen wird die Diracsche Gleichung des Elektrons, die Foldy-Wouthysen-Transformation und die Breit-Gleichung behandelt. Im Zentrum steht die Diskussion der relativistischen Korrekturen zum Hamilton-Operator der molekularen Vielteilchenprobleme, soweit diese für die Chemie und die Spektroskopie relevant sind. Die relativistische Theorie des Wasserstoffatoms wird in einem besonderen Kapitel ausführlich behandelt. Eine kurze Darstellung der Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit molekularer Materie beendet das Werk. Die Behandlung der Materie ist zwar nicht kritisch, aber durchwegs sorgfältig und zuverlässig. Allerdings werden dabei alteingesessene Mißverständnisse weiter verbreitet, so etwa die irrende Meinung, die Existenz des Elektronenspins mit dem magnetischen Moment entsprechend  $g = 2$  sei ein *Ad-hoc*-Postulat der nichtrelativistischen Quantenmechanik (tatsächlich folgen beide Resultate zwingend aus einer korrekten Diskussion der projektiven Darstellungen der Galilei-Gruppe). Doch das sind kleine Schönheitsfehler. Der Praktiker wird sich über konsequente Verwendung des von den Theoretikern verpönten SI-Einheitensystems freuen. Das nützliche Buch kann allen physikalischen Chemikern, Spektroskopikern und theoretisch interessierten Chemikern empfohlen werden. H. Primas

**Computers in Chemistry.** Fortschritte der chemischen Forschung, Band 39. Schriftleitung: F. Boschke. III + 195 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1973. Broschiert DM 62,-.

Ein zeitgemäßes Büchlein, zur Anregung und Selbstbesinnung: eine Speisekarte – keine Kochrezepte. Wer den Computer gerne in den Raum seiner chemischen Denk- und Beobachtungsspiele (= Experimente) einbaut – hier findet er ein Alibi. Ein Alibi – warum? «Unfortunately, at most European universities these subjects are not taught at all (to chemists) or are treated rather academically» (Vorwort). Eine Differenzierung ist wichtig: Niemand bestreitet, daß es sachlich (z. B. Fourier-Transform-NMR), ökonomisch und wissenschaftlich notwendig ist, den Computer mit modernen analytischen Instrumenten zu koppeln. Die Beiträge von *Clerc-Erni* (Computer-Aided Comparison of Spectra), *Delfino-Buchs* (Mass Spectra and Computers) und *Caesar* (Computer-Gas Chromatography) stammen aus diesem Bereich und geben eine gute Sicht des Standes und der Entwicklungstrends. – Wer könnte übersehen, daß «Citation Index», «Chemical Titles» und die «Chemical Abstracts» mit computerisierten Methoden erstellt werden und zum Teil mit Computer-Subroutinen für spezifische Auskünfte abgefragt werden können? (*Veal*: Computer Techniques for Retrieval of Information from the Chemical Literature.) Damit zusammenhängend, noch umstritten, aber besonders anregend, sind die Themen von *Thakkar* (Approaches to Systematic Synthesis Analysis) und *Dugundji-Ugi* (Constitutional Chemistry as a Basis for Chemical Computer Programs). Der Computer kann Symbole verarbeiten. Die logische Struktur der Chemie braucht eine mathematische Darstellungstheorie (die Gruppentheorie, nicht die klassische Analysis, die in der Mathematikausbildung des Chemikers immer noch Hauptsache ist). Seit der Einführung der *Spialter* Matrizen (1963) ist eine wesentliche Vertiefung geschehen (z. B. *Ugi* und Mitarbeiter, *Ruch*), an der organische Chemiker nicht ohne Auseinandersetzung vorbeigehen dürfen. Die verschiedenen Wege zur logischen Transparenz von Synthesepänen und zur Systematisierung synthetischer Arbeiten (*Corey*, *Wipke*, *Gelernter*, *Hendrickson*,

*Ugi*) werden zwar noch skeptisch beurteilt. Hier öffnet sich jedoch ein Prospekt, der aus der unökonomischen und frustrierenden «trial-and-error»-Phase industrieller Synthesetätigkeit mindestens in Teilbereichen herausführen könnte. Die Werkzeuge sind jetzt noch unvollkommen, und es ist wahrscheinlich, daß «a general problem-solving procedure for use by a computer is too large to be accomplished in a five or ten-year period» (*Corey*). Kein Grund, die Arbeit daran abzulehnen. – Eine kurze Beschreibung verschiedener CAI-Programme (*Geist-Ripota*: Computer-Assisted Instruction in Chemistry) beschließt das Büchlein. – Noch fehlt es verschiedenerorts an einem unkomplizierten Zugang zum Computer. Preiswerte Time-sharing-Anlagen mit der Möglichkeit zur Kopplung mit einem Großcomputer bieten die Aussicht, daß Chemiestudenten schon in frühen Semestern (in Bern ab 3. Semester) mit dem Computereinsatz vertraut gemacht werden können. – Zum Schluß eine ökonomische Frage: Warum sind Ihre Paper-backs so horrend teuer, Herr Springer? Es gibt doch Computer-Methoden zur Produktion eines Buches! E. Schumacher

**Valenzisomerisierungen.** Von G. Maier. Chemische Taschenbücher, Band 17. X + 263 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1972. Broschiert DM 32,-.

Der vorliegende Band in der Reihe «Chemische Taschenbücher» behandelt ein Teilgebiet der Organischen Chemie, welches erst in den letzten Jahren intensiv bearbeitet wurde. Um es vorwegzunehmen: Der Autor hat die Aufgabe, das Forschungsgebiet der «Valenzisomerisierungen» umfassend und zugleich konzentriert darzustellen, hervorragend gelöst. Hier werden erstmals unsere Kenntnisse über die gegenseitige Umwandlung von Bindungsisomeren sinnvoll geordnet und zusammenfassend beschrieben. Aus der Fülle von Originalarbeiten sind mehr als 1200 Veröffentlichungen zitiert, wobei die Literatur bis Ende 1971 berücksichtigt wurde. – In einleitenden Kapiteln wird auf die – in diesem Fall sehr notwendige – Begriffsbestimmung, auf die Untersuchungsmethoden von Valenzisomerisierungen und das – für das Verständnis der beschriebenen Reaktionen unerläßliche – Prinzip der Erhaltung der Orbitalsymmetrie eingegangen. Der Autor beschränkt sich in den nachfolgenden Kapiteln auf eine Beschreibung thermisch oder photochemisch ausgelöster und konzertiert ablaufender Gerüstumlagerungen (Valenzisomerisierungen im engeren Sinne). Der Stoff wird aufgrund struktureller und mechanistischer Merkmale unterteilt. In einem ersten, dem umfangreichsten Kapitel (136 Seiten) werden Valenzisomerisierungen unter ausschließlicher Beteiligung von Kohlenstoffatomen (sigmatrope und elektrozyklische Reaktionen, intramolekulare Cycloadditionen) beschrieben. Nachfolgende Abschnitte beschäftigen sich mit Valenzisomerisierungen unter Beteiligung von Heteroatomen, Valenzisomerisierungen bei Ionen und in komplexierten Systemen. – Ein etwas mehr ins Detail gehendes Sachverzeichnis würde die Orientierung über bestimmte Teilprobleme wesentlich erleichtern. Das Buch kann dem fortgeschrittenen Chemiestudenten ohne Vorbehalt wärmstens empfohlen werden. Aber auch der Theoretiker und der synthetisch arbeitende Chemiker werden aus der außerordentlich anregenden Lektüre dieses Bandes Nutzen ziehen. W. Jenny

**Lehrbuch der organischen Chemie.** Von H. Beyer. 17. Auflage. XX + 878 Seiten. Verlag Hirzel, Stuttgart 1973. Gebunden.

Das Lehrbuch von H. Beyer feiert sein 20-Jahr-Jubiläum. Der Autor verstarb im Februar 1971, hat aber noch das Manuskript zur 17. Auflage fertiggestellt. Professor W. Walter, Hamburg, hat auf Beyers Wunsch die Herausgabe der nunmehr vorliegenden 17. Auflage übernommen. Unter Beibehaltung des über die vielen Auflagen hinweg bewährten di-

daktischen Konzeptes wurden verschiedene Kapitel ganz neu aufgebaut und der gesamte Text durchgearbeitet. Insbesondere sind die Abschnitte über Kohlenhydrate, Aminosäuren, Peptide, Proteine, inklusive Enzyme, völlig neu bearbeitet. Diesen biologisch wichtigen Körperklassen schließt sich nun ein neuer Abschnitt, Stoffwechselfvorgänge, an. Bezüglich der Anlage des Buches und der Kapitelfolge sei auf die Besprechung der 5. Auflage (*Chimia* 14 [1960] 91) verwiesen. Die neue 17. Auflage zerfällt in einen 47 Seiten starken allgemeinen Teil und den 736 Seiten umfassenden speziellen Teil. Nebst einem ausführlichen Namenverzeichnis findet sich ein umfangreiches Sachregister von 82 Seiten, was außerordentlich schätzenswert ist, weil der Lernende anhand von diesem neue Zusammenhänge erarbeiten kann, was zur «mentalen Vernetzung» des Stoffes beiträgt. So findet man unter dem Stichwort «Addition» etwa 60 und «Kondensation» 50 Seitenverweise, was den Lernenden dazu einladen sollte, z. B. eine Systematik der Reaktionstypen zusammenzustellen. Die Stereochemie optisch aktiver Verbindungen einschließlich der geometrischen Isomerie wurde nach dem heute allgemein anerkannten Cahn-Ingold-Prelog-System (CIP-System) abgehandelt. Man kann über Notwendigkeit und Umfang der HMO- und LCAO-Bindungstheorie im Kapitel über die chemischen Bindungen verschiedener Meinung sein. So könnte es Leser geben, welche die einfachen HMO-Ansätze und den etwas großzügigeren Gebrauch der Orbitalbilder vermissen. Andererseits aber findet der biochemisch Interessierte die Stoffwechselfvorgänge breit und übersichtlich abgehandelt. – Der dargebotene Stoff entspricht ganz dem Stile des klassischen deutschen Chemielehrbuches: Das Verhalten der Stoffe steht im Vordergrund der Betrachtung. Die Mechanismen und andere theoretische Beziehungen treten lange nicht so hervor wie bei den angelsächsischen Lehrbüchern. Daß es dadurch zwei Grundtypen von Lehrbüchern der organischen Chemie gibt, ist von Vorteil. In ganz grober Näherung kann man sagen: Bücher vom Typus des «Beyer» sind mehr auf den Umstand ausgerichtet, daß die Mehrzahl der Hochschulchemiker ihren Platz in den Forschungs- und Betriebslaboratorien der chemischen Industrie einnehmen. Auch eignet sich dieser Typus des Lehrbuches ausgezeichnet für diejenigen Berufsrichtungen, für welche Chemie eine Hilfswissenschaft ist, also vornehmlich für Biologen, Pharmazeuten, Pharmakologen und Mediziner als ausführliches Lehr- und Nachschlagwerk. Für den Chemiestudierenden im Anfängerunterricht ist es nach wie vor das Lehrbuch mit der leichten Lesbarkeit. Lesbarkeit im doppelten Sinne: einmal wegen der kleinen Lernschritte und andererseits wegen des reichen Formelmateriale – eine Symbolsprache («Comic strips» für den Chemiker), die oft mehr ausdrückt, als es Textseiten vermögen. Der starke abwechselnde Gebrauch der verschiedenen Druckarten (normal, fett, Petit, kursiv) erleichtert die Lernaubeute. Für deren Erhöhung sorgt auch ein mit Ratschlägen versehenes übergroßes Lesezeichen. Schließlich darf dem Verlag Hirzel noch ein Kompliment für die ausgezeichnete Ausstattung des Buches gemacht werden.

H. Schaltegger

**The Chemistry of Acyl Halides.** Herausgegeben von S. Patai. The Chemistry of Functional Groups. XIII + 547 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1972. Gebunden £ 11.50.

Um das Urteil gleich vorwegzunehmen: Ich bin begeistert von diesem Band! Obwohl die dreizehn Kapitel von neunzehn verschiedenen Autoren stammen, ist das Werk aus einem Guß. Sein Informationsgehalt, der über ein gutes Register leicht anzupapfen ist, macht aus diesem Band ein wertvolles Nachschlagewerk. «Acyl Halides» ist aber weit mehr: Es ist ein anregendes Lehrbuch, bei dessen Lektüre man sein chemisches Wissen vertiefen und erweitern kann.

Verschiedene Stichproben bestätigten den ersten Eindruck: Die einschlägige Literatur ist bis 1970 umfassend berücksichtigt. Der Druck ist vorzüglich, die Formeln präsentieren sich graphisch einwandfrei, und Druckfehler findet man nur schwer. Autoren, Herausgeber und Verlag haben sich also viel Mühe gemacht, und dafür verlangen sie einen guten Preis. Jedoch in Anbetracht der hohen Qualität des Werkes wird der Käufer mit £ 11.50 nicht überfordert. – Im 1. Kapitel diskutieren Simonetta und Beltrame («General and Theoretical Aspects») die in verdienstlicher Kleinarbeit zusammengetragenen physikalischen Größen von Säurehalogeniden (z. B. Bindungslängen und -winkel, thermodynamische und spektroskopische Eigenschaften sowie Dipolmomente). – Das 2. Kapitel (Ansell, «Preparation of Acyl Halides») befaßt sich mit den verschiedenen Methoden zur Herstellung von Säurehalogeniden. Zahlreiche nützliche Hinweise erleichtern dem Synthetiker die Wahl des richtigen Weges und optimaler Bedingungen. – Kapitel 3 (Weiler-Feilchenfeld, «Detection, Determination and Characterization») führt die gebräuchlichen chemischen und physikalischen Methoden zur Charakterisierung von Säurehalogeniden auf. Dabei war nicht zu vermeiden, daß gewisse, andernorts bereits behandelte Daten (vgl. Kapitel 1) hier wiederholt werden. Es ist dem Herausgeber aber gelungen, derartige Überlappungen auf ein Minimum zu reduzieren, ohne die Autoren in ihrer Freiheit allzu stark einzuschränken. – Die folgenden drei von kompetenten Autoren verfaßten Kapitel (4: Satchell und Satchell, «Acid-Base Behaviour and Complex Formation»; 5: Gore, «Directing and Activating Effects of COX Groups»; 6: Kivinen, «Mechanisms of Substitution at the COX Group») behandeln reaktionsmechanistische Aspekte der Säurehalogenidchemie. Mehrere der hier dargelegten Probleme sind so interessant und aufschlußreich, daß sie Eingang in die Standardlehrbücher der physikalisch-organischen Chemie finden sollten. – Die eigentliche Chemie der Säurehalogenide wird in den nächsten drei Kapiteln abgehandelt (7: Wheeler, «Reduction»; 8: Banthorpe und Smith, «Rearrangements Involving Acyl Halides»; 9: Schmidt und Egger, «Photochemistry and Radiation Chemistry of Carbonyl Halides»). Leider kommt die Chemie mit diesen drei Kapiteln etwas zu kurz, weil zusätzliche, für diesen Band vorgesehene Abhandlungen («Decarbonylation and Fragmentation», «Syntheses and Uses of Isotopically Labeled Acyl Halides» und «Synthetic Uses of Acyl Halides») nicht realisiert werden konnten. – Kapitel 10 (Cohen, «Biological Reactions of Carbonyl Halides») beschreibt die Effekte von Säurehalogeniden und potentiellen Säurehalogeniden auf biologische Systeme, wobei der Toxikologie des Phosgens besondere Beachtung geschenkt wird. – Die Kapitel 11 und 13 (Potts und Sapino, «Thiocarbonyl Halides»; Tanner und Bunce, «The Acyl Hypohalites») gehören streng nach Buchtitel und Symbol auf dem Schutzumschlag nicht in den vorliegenden Band. Bei einer etwas weiteren Fassung wäre diese Unstimmigkeit zu vermeiden gewesen. Dann hätten sich vielleicht auch Sulfonyl-, Sulfinyl- und Sulfenylhalogenide in die Monographie einbauen lassen. – Kapitel 12 (Kevill, «Chloroformate Esters and Related Compounds») diskutiert eingehend die Chemie der Chlorameisensäureester und verwandter Verbindungen, wie z. B. der Chlorsulfinate. – «Acyl Halides» sei jedem Organiker zur Anschaffung wärmstens empfohlen. E. F. Jenny

#### Weitere eingegangene Bücher

- Laboratory Manual for General and Organic Chemistry.* By G. L. Lee, H. O. Van Orden and R. O. Ragsdale. 305 pages. Saunders, Philadelphia/London/Toronto 1973. £ 2.55
- Preliminary College Chemistry.* By S. M. Cherim. 457 pages. Saunders, Philadelphia/London/Toronto 1973. £ 3.80

## 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. 18, 85. Jahrgang, Zweites September-Heft 1973: Photoelektronen-Spektren von Nichtmetall-Verbindungen und ihre Interpretation durch MO-Modelle, H. Bock und B. G. Ramsey. – Nuklearmedizin und Radiochemie, H. Götte und G. Kloss. – Chemie und Bedeutung des Kohlenhydrat-Anteils menschlicher Serum-Glykoproteine, K. Heide und Hs.-G. Schwick.

Nr. 19, 85. Jahrgang, Erstes Oktober-Heft 1973: Die Chemie der Dichlormethylen-ammoniumsalze («Phosgen-Imoniumsalze»), H. G. Viehe und Z. Janousek. –  $\alpha$ -Peroxyamine, E. G. E. Hawkins.

**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, 45. Jahrgang, September 1973: Surface-tension-induced interfacial convection and its effect on rates of mass transfer, H. Sawistowski. – Impuls-, Stoff- und Wärmetransport durch die Grenzfläche kugelförmiger Partikeln, H. Brauer. – Transportvorgänge in Rieselfilmen, J. W. Hiby. – Ellipsometry of fluid interfaces and membrane-like systems, Daan den Engelsen. – Stability analysis of interfacial behaviour in cases of simultaneous heat and mass transfer, E. S. Pérez de Ortiz. – Light Scattering from Liquid Interfaces, A. Vrij. – Influence of mass-transfer-induced Marangoni effects on magnitude of interfacial area and equipment performance in mass transfer operations, H. Sawistowski. – Schäume und Schaumstoffe, M. Dahm. – Herstellung, Charakterisierung und Anwendung von Emulsionen, Reaktionen in emulgierten Systemen, H. Schuller. – Bestimmung der Modellparameter einer Gegenstrom-Füllkörperextraktionskolonne durch die Analyse des Übergangsverhaltens, W. Urbanczyk, H. Kroepelin und K. Schügerl. – OH-Strahlungsintensität und Flammgeschwindigkeit inhibierter vorgemischter Methan/Luft-Flammen, W. Hoffmann.

Nr. 19, 45. Jahrgang, Oktober 1973: Entschwefelung von Heizöl, P. A. Lawrance. – Technische Erprobung von Aktivkohle aus Steinkohle für eine adsorptive Abgasentschwefelung mit integrierter thermischer Regeneration, H. Jüntgen, K. Knoblauch und D. Zündorf. – Schweißnahtprüfung im Pipelinebau mit außengesteuerten Isotopenmolchen, K. Sauerwein. – Die Rolle des Apparatebaues bei der Erschließung neuer Rohstoff- und Energiequellen, E. U. Klapp. – Zur Darstellung der Widerstandscharakteristik plastischer Substanzen, R. Rautenbach und O. Offermann. – Massenspektrometrische Analyse mit Hilfe eines Prozeßrechners, H. D. Engelmann und D. Severin. – Erfahrungen mit einem neuen Flüssigkeitsumwälzthermostaten, B. Vollmert.

**Chemiker-Zeitung.** Chemie, Technische Chemie, Chemie-wirtschaft. Redaktion: PD Dr. Klaus Maas, Dr. Heinz Möllinger, Prof. Dr.-Ing. Hermann Vollbrecht, Dipl.-Ing. Erik Zimmer. Verleger und Herausgeber: Dr. A. Hüthig, D-6900 Heidelberg.

Nr. 9, 97. Jahrgang, September 1973: Kraftstoffe – Entwicklung und Umweltprobleme, H. J. Neumann und H. H. Oelert.

– Kraftstoff-Additive – Anwendungsbereich und Chemie, H. Gondermann und H. H. Giere. – Katalysatoren zur Reinigung von Autoabgasen, W. Weigert, E. Koberstein und E. Lakatos. – Flüssige und hybride Treibstoffkombinationen für Raketentriebwerke, R. E. Lo. – Feste Raketentreibstoffe, H. Schubert. – Ein Programm zur Berechnung von chemischen Simultangleichgewichten, K.-K. Neumann. – Elektrochemische Energieumwandlung in Niedertemperatur-Brennstoffzellen, H. Ewe und E. W. Justi. – Die optimalen Betriebsbedingungen für Hydrazin/Sauerstoff-Brennstoffzellen, H. Cnobloch und H. Kohlmüller.

**CZ – Chemie – Technik.** Verfahrenstechnik, Chemische Apparatur, Betriebs- und Laborpraxis. Chefredakteur: PD Dr. rer. nat. Klaus Maas unter Mitarbeit von Prof. Dr.-Ing. Hermann Vollbrecht. Verlag und Herausgeber: Dr. A. Hüthig, D-6900 Heidelberg.

Nr. 9, 2. Jahrgang, September 1973: Zerkleinerungstechnik im Bereich der chemischen und pharmazeutischen Industrie. Einführung in die Technologie des Zerkleinerns weicher bis mittelharter Stoffe, H. Samans. – Mechanische Verfahrenstechnik im Dienst der Umwelttechnik, W. Pietsch. – Filtration aus Lösungsmitteln mit dem BHS-FEST-Druckdrehfilter, M. Keppler. – Zur Entwicklung mehrstufiger Klärschlamm-Verdampfer, R. Rasch. – Wasserwirtschaft in einem mittleren Werk der chemischen Industrie, J. Schut. – Kritische Planungsüberlegungen für eine industrielle Abfallverbrennungsanlage, M. Nitsche. – Der Rotations-Sprühwäscher, ein leistungsfähiger Apparat für die Abluftreinigung, H. Vogt. – Anwendungen von Radionukliden in Chemie und Technik, A. Kosmowski.

**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, 60. Jahrgang, September 1973: Platinum Coordination Complexes in Cancer Chemotherapy, B. Rosenberg. – Neue Ergebnisse der Paläontologie durch Röntgenuntersuchungen, W. Stürmer. – Behavior and Learning in Porpoises and Whales, K. W. Pryor. – Die Reduktion der Eisen-erze; Teil 2: Die Technologie der Verfahren der Direktreduktion, U. Kalla. – Synthesis of Oligonucleotides by Proteinoid Microspheres Acting on ATP, J. R. Jungck and S. W. Fox.

**verfahrenstechnik.** Unabhängige Zeitschrift für mechanische, thermische und chemische Verfahrenstechnik, Prozeß- und Anlagentechnik und Apparatebau. Herausgeber: Otto K. Krausskopf. Chefredaktion: Dr.-Ing. Hermann Kraußold. Verlag: Krausskopf-Verlag für Wirtschaft GmbH, D-6500 Mainz.

Nr. 9, 7. Jahrgang, September 1973: Berechnung von Trennanlagen, H. Corte. – Vorrichtung zur schnellen Vorbereitung von feinem Kontrollprobegut, L. Bula. – Berechnung der Verdampfung von Flüssigkeit aus feuchten Produkten im Sprühturm, W. A. Stein. – Mechanische Festigkeit von Düng- und Pflanzenschutz-Granulaten, M. Brübach und H. Gröhlich. – Zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche von Korngrößenverteilungen, E. Rammler und A. Bahr. – Schnellmethode zur Korngrößenanalyse; Teil II: Anwendung und Durchführung; Teil III: Einfaches Fotometer, E. A. Njediak.

# A Matrix Method for Computing Process Networks Containing Multiple Nested Recycle Loops\*

By MARCEL T. BRODMANN

Economation AG, CH-7002 Chur (Switzerland)

## Summary

Many process networks contain nested recycle loops representing either flow of material or of information. The computation of such a process network typically involves iterative procedures, whereby each nested loop is often converged individually. Methods have been described for arriving at a calculation sequence which minimizes the number of recycle streams and/or variables to be computed iteratively. This paper presents a matrix method which makes use of the results of such network analysis as well as information obtained in solving each individual unit operation block to arrive efficiently at a solution of the complete process network.

## The Problem of Computing Recycle Streams

Process Engineers have been facing the necessity to compute recycle streams ever since processing plants have been designed and built. However, the wide use of generalized heat and material balance programs (flow-charting programs) has greatly increased the size and complexity of the process networks which can be calculated. Typically, such a process flowsheet now contains multiple adjacent and nested recycle loops, as for instance the one shown schematically in Fig. 1. Much work has been done in recent years on the subject of analyzing complex process networks<sup>1-4</sup>.

To solve for recycle streams in a flowsheet iterative methods have to be used. Fig. 2 shows the block dia-

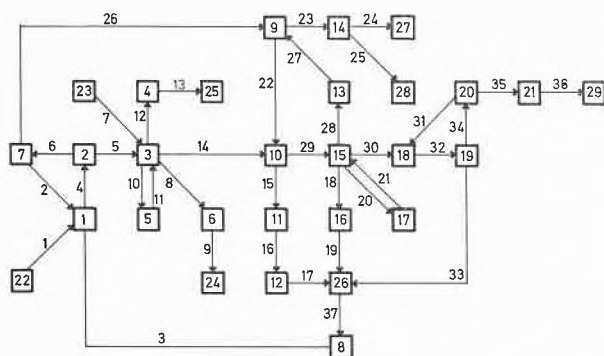


Figure 1. Block Diagram for Alkylation Plant

\* Presented at the International Congress of the European Federation of Chemical Engineering (Use of Electronic Computers in Chemical Engineering) held Paris in April 1973.

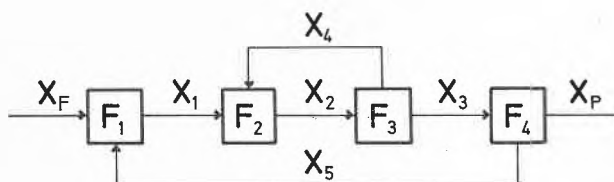


Figure 2. Simple Process Block Diagram

grams of a simple process containing four unit processes  $F_1 \dots F_4$ , a feed stream  $X_F$ , a product stream  $X_P$ , and five internal streams  $X_1 \dots X_5$ . The streams connecting the boxes represent physical flow of material characterized by its total flow rate, composition, and thermodynamic state. Thus, a stream containing  $n$  components corresponds to a vector with  $n + 2$  elements.

Obviously, a value for the unknown recycle stream  $X_5$  has to be assumed before the equations of unit process  $F_1$  can be solved. Similarly, an estimate of stream  $X_4$  is required to solve for  $X_2$ . Once the unit processes  $F_3$  and  $F_4$  are computed, new values of  $X_4$  and  $X_5$  are available, and the calculations can be repeated until a final value of the recycle streams is obtained. Such an iterative process requires much computational effort, and there is always a risk that it will not converge.

## Solution Strategies

The selection of a solution strategy to speed up and enhance convergence requires a number of decisions. First, a set of recycle streams has to be chosen. If the system of Fig. 2 is cut at  $X_2$  instead of assuming values for  $X_4$  and  $X_5$ , then only one unknown stream has to be estimated and iterated on, thus reducing computation required at each iteration. Several algorithms exist for

<sup>1</sup> R. W. H. SARGENT and A. W. WESTERBERG, *Trans. Instn. Chem. Engrs.* 42 (1964) (179) 190-7.

<sup>2</sup> D. G. STEWARD, *J. SIAM B2* (1965) 345.

<sup>3</sup> F. L. WORLEY JR. and R. L. MOTARD, *AIChE Chem. Engng. Computing* 2 (1972) 4.

<sup>4</sup> Y. V. S. JAIN and J. M. EAKMAN, *AIChE Chem. Engng. Computing* 2 (1972) 40.

selecting the set of recycle streams that minimizes the number of torn streams or variables<sup>1, 2, 5-7</sup>.

However, minimizing the number of recycle streams may not be the best solution strategy. Since the convergence characteristics of the system depend on the chosen set of recycle streams, it can well also increase the number of iterations required to obtain a converged solution. A discussion of the interrelationship between tearing and convergence is given in<sup>8, 9</sup>.

In cases where a recycle block contains multiple recycle streams, a decision has to be made whether each recycle loop should be iterated on individually, or the entire system converged globally. Thus, in Fig. 2 a value can be assumed for recycle stream  $X_5$  and then the inner loop converged before a new value for  $X_5$  is obtained. Alternately, values for  $X_4$  and  $X_5$  are assumed and updated at each iteration, until the total system is converged. Since problems may arise when attempting to solve loops individually<sup>9</sup>, solving the system globally seems to be a good general approach.

A last decision in selecting a solution strategy concerns the convergence algorithm to be used. The algorithm most widely known is the successive substitution method, which derives its popularity from its simplicity and economy in storage space<sup>10</sup>. After assuming initial values for all recycle streams, the process network is solved for new values which are re-substituted until the difference between old and new values is less than a given tolerance.

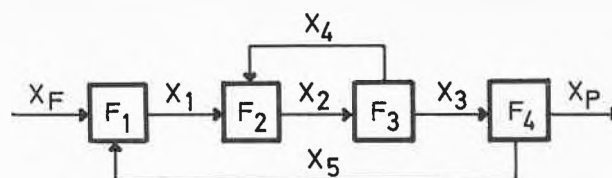
### Convergence Acceleration

Simple as this method is, it can be made to converge with many systems. It has one major drawback, though: it is slow to converge, so slow in fact that it may become useless for very large systems. To overcome this difficulty, convergence accelerators are used. Most frequently, starting estimates for the next iteration are extrapolated from the results of previous iterations. This can be done easily for individual recycle streams. However, many iterations are required before the interactions among various recycle loops can be reflected, and thus the convergence speed is improved only gradually.

An alternate technique for improving convergence is to use sensitivity information generated while solving each individual unit operation. Together with information about the structure of the process network, these sensitivities can be used to estimate the interdependence of the recycle variables. A method based on this approach has been developed and implemented in a generalized material balance program and will be described in the remainder of this paper.

### Mathematical Description

In mathematical terms, the process network shown in Fig. 2 is represented by the following system of equations:



$$\begin{aligned} F_1 & (X_F, X_1, X_5) = 0 \\ F_2 & (X_1, X_2, X_4) = 0 \\ F_3 & (X_2, X_3, X_4) = 0 \\ F_4 & (X_3, X_4, X_P) = 0 \end{aligned}$$

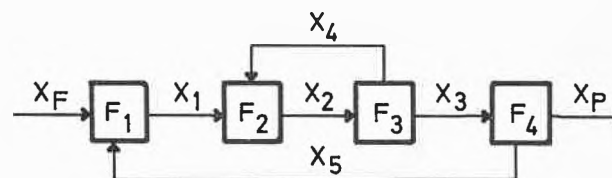
$$F_i(X_j) = 0 = F_i^*(X_j) + \sum_j \frac{\delta F_i}{\delta X_j} \Delta X_j,$$

$$i = 1 \dots 4,$$

$$j = 1 \dots 5,$$

$$\Delta X_j = X_j - X_j^*,$$

$$\frac{\delta F_i}{\delta X_j} \text{ evaluated at } X_j^*.$$



$$F_1 = X_1 - f_1(X_F, X_5)$$

$$F_2 = X_2 - f_2(X_1, X_4)$$

$$F_3 = \begin{cases} X_3 - f_3(X_2) \\ X_4 - f_4(X_2) \end{cases}$$

$$F_4 = X_5 - f_5(X_3)$$

$$\Delta X_i - \sum_{j \neq i} \frac{\delta f_i}{\delta X_j} \Delta X_j - \Delta i = 0,$$

$$j \neq i$$

$$i, j = 1 \dots 5$$

$$\Delta i = f_i(X_j^*) - X_i^*$$

Mathematical Description of Process Network

$$\begin{aligned}
 F_1(X_F, X_1, X_5) &= 0 \\
 F_2(X_1, X_2, X_4) &= 0 \\
 F_3(X_2, X_3, X_4) &= 0 \\
 F_4(X_3, X_4, X_P) &= 0,
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

where  $F_1 \dots F_4$  are the sets of (nonlinear) equations describing the unit operations of the flowsheet, and  $X_F, X_1 \dots X_5, X_P$  the vectors characterizing the interconnecting streams.

Linearizing around an estimated solution vector  $X_j^*$  gives

$$F_i(X_j) = 0 = F_i(X_j^*) + \sum_j \frac{\delta F_i}{\delta X_j} \Delta X_j, \tag{2}$$

$$\begin{aligned}
 i &= 1 \dots 4, \\
 j &= 1 \dots 5, \\
 \Delta X_j &= X_j - X_j^*, \\
 \frac{\delta F_i}{\delta X_j} &\text{ evaluated at } X_j^*.
 \end{aligned}$$

Since each unit operation is programmed with its product streams as output variables, equations (1) can also be written

$$\begin{aligned}
 F_1 &= X_1 - f_1(X_F, X_5) \\
 F_2 &= X_2 - f_2(X_1, X_4) \\
 F_3 &= \begin{vmatrix} X_3 - f_3(X_2) \\ X_4 - f_4(X_2) \end{vmatrix} \\
 F_4 &= X_5 - f_5(X_3),
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

thereby dividing the set of equations  $F_3$  into two subsets for the two product streams.

The linearized system then becomes

$$\Delta X_i - \sum_{j \neq i} \frac{\delta f_i}{\delta X_j} \Delta X_j - \Delta_i = 0, \tag{4}$$

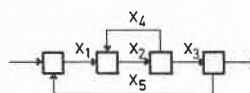
$$\begin{aligned}
 i, j &= 1 \dots 5 \\
 \Delta_i &= f_i(X_j^*) - X_j^*
 \end{aligned}$$

For the system of Fig. 2, this can be written in matrix form as shown in Fig. 3.

$$\begin{bmatrix}
 1 & 0 & 0 & 0 & -\frac{SX_1}{SX_5} \\
 -\frac{SX_2}{SX_1} & 1 & 0 & -\frac{SX_2}{SX_4} & 0 \\
 0 & -\frac{SX_3}{SX_2} & 1 & 0 & 0 \\
 0 & -\frac{SX_4}{SX_2} & 0 & 1 & 0 \\
 0 & 0 & -\frac{SX_5}{SX_3} & 0 & 1
 \end{bmatrix}
 \times
 \begin{bmatrix}
 \Delta X_1 \\
 \Delta X_2 \\
 \Delta X_3 \\
 \Delta X_4 \\
 \Delta X_5
 \end{bmatrix}
 =
 \begin{bmatrix}
 \Delta_1 \\
 \Delta_2 \\
 \Delta_3 \\
 \Delta_4 \\
 \Delta_5
 \end{bmatrix}
 \tag{5}$$

Figure 3. Matrix Representation of Linearized System Equations

The structure of the JACOBI matrix in Fig. 3 can be read directly off the stream adjacency matrix of the process network (Fig. 4).



	FROM				
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>
TO X <sub>1</sub>	0	0	0	0	1
X <sub>2</sub>	1	0	0	1	0
X <sub>3</sub>	0	1	0	0	0
X <sub>4</sub>	0	1	0	0	0
X <sub>5</sub>	0	0	1	0	0

Figure 4. Stream Adjacency Matrix

Each non-zero entry in the stream adjacency matrix corresponds to a non-zero submatrix in the system Jacobian, containing the partial derivative or sensitivity of the product stream  $X_i$  with respect to the feed stream  $X_j$ . The sensitivities can be generated by the individual unit operation programs and stored for further use by the convergence routine. This requires only marginal effort when a sensitivity based method is used to solve the unit operation equations.

### Reducing the System Jacobian

$$\begin{bmatrix}
 1 & & & & -\frac{SX_1}{SX_5} \\
 -\frac{SX_2}{SX_1} & 1 & & & -\frac{SX_2}{SX_4} \\
 & -\frac{SX_3}{SX_2} & 1 & & \\
 & -\frac{SX_4}{SX_2} & & 1 & \\
 & & -\frac{SX_5}{SX_3} & & 1
 \end{bmatrix}
 \times
 \begin{bmatrix}
 \Delta X_1 \\
 \Delta X_2 \\
 \Delta X_3 \\
 \Delta X_4 \\
 \Delta X_5
 \end{bmatrix}
 =
 \begin{bmatrix}
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 \Delta_4 \\
 \Delta_5
 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
 1 & & -\frac{SX_2}{SX_4} & -\frac{SX_2 SX_1}{SX_1 SX_5} \\
 -\frac{SX_3}{SX_2} & 1 & & \\
 -\frac{SX_4}{SX_2} & & 1 & \\
 & -\frac{SX_5}{SX_3} & & 1
 \end{bmatrix}
 \times
 \begin{bmatrix}
 \Delta X_2 \\
 \Delta X_3 \\
 \Delta X_4 \\
 \Delta X_5
 \end{bmatrix}
 =
 \begin{bmatrix}
 0 \\
 0 \\
 \Delta_4 \\
 \Delta_5
 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
 1 & -\frac{SX_3 SX_2}{SX_2 SX_4} & -\frac{SX_3 SX_2 SX_1}{SX_2 SX_1 SX_5} \\
 & 1 - \frac{SX_4 SX_2}{SX_2 SX_4} & -\frac{SX_4 SX_2 SX_1}{SX_2 SX_1 SX_5} \\
 -\frac{SX_5}{SX_3} & & 1
 \end{bmatrix}
 \times
 \begin{bmatrix}
 \Delta X_3 \\
 \Delta X_4 \\
 \Delta X_5
 \end{bmatrix}
 =
 \begin{bmatrix}
 0 \\
 \Delta_4 \\
 \Delta_5
 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
 1 - \frac{SX_4 SX_2}{SX_2 SX_4} & -\frac{SX_4 SX_2 SX_1}{SX_2 SX_1 SX_5} \\
 -\frac{SX_5 SX_3 SX_2}{SX_3 SX_2 SX_4} & 1 - \frac{SX_5 SX_3 SX_2 SX_1}{SX_3 SX_2 SX_1 SX_5}
 \end{bmatrix}
 \times
 \begin{bmatrix}
 \Delta X_4 \\
 \Delta X_5
 \end{bmatrix}
 =
 \begin{bmatrix}
 \Delta_4 \\
 \Delta_5
 \end{bmatrix}$$

Figure 5. Reduction of System Jacobian

<sup>5</sup> D.I. RUBIN, *Chem. Engng. Progr. Symposium*, Ser. No. 37, 58 (1962) 54.  
<sup>6</sup> W. LEE and D.F. RUDD, *AIChE J.* 12 (1966) (6) 1184.  
<sup>7</sup> J.H. CHRISTENSEN and D.F. RUDD, *AIChE J.* 15 (1) (1969) 94.  
<sup>8</sup> F.C. EDIE and A.W. WESTERBERG, *Chem. Engng. J.* 2 (1971) (1) 17.  
<sup>9</sup> F.C. EDIE and A.W. WESTERBERG, *AIChE Chem. Engng. Computing* 1 (1972) 35.  
<sup>10</sup> P.E. BARKER and A.J. LEATHER, *I. Chem. Engng. Symposium*, Series No. 35, 2 (1972) 27.

The system Jacobian is used to generate new guesses of the recycle variables during iteration. To do this, advantage is taken of the fact that in equation (5) all  $\Delta_i$ 's are zero except those belonging to recycle streams. Rows with zero right-hand side and their corresponding columns can be removed from the matrix through substitution in the following way:

Any non-zero, non-diagonal entry  $ij$  of row  $i$  is pre-multiplied by all non-zero, non-diagonal entries  $ki$  of column  $i$ , and the resulting product matrices are subtracted from the submatrix in field  $kj$ .

This procedure is illustrated in Fig.5 for the matrix equation (5), assuming that  $X_4$  and  $X_5$  have been selected as recycle streams. Once the system Jacobian has been reduced, it can be inverted to generate new guesses for the iteration scheme.

### Implementation of Method

To implement the matrix convergence method described above, the tasks assigned to the System Executive and to the Unit Operations programs had to be coordinated with those performed by two specially written modules, the Network Analyzer and the Convergence Routine. Fig.6 shows how the various tasks have been divided among these programs.

The Systems Executive has two main functions: it coordinates and directs the execution of the other modules, and it stores and retrieves bulk data, primarily results from the network analysis phase and sensitivities generated by the Unit Operations.

### Network Analysis

The Network Analyzer is at the core of the matrix convergence system. Its first task is to identify recycle loops, to form recycle blocks (maximal cyclical subnets), i.e., groups of unit operations which have to be solved simultaneously by iteration, and to establish the precedence order of unit operations and recycle blocks. The tracing method described by STEWARD<sup>2</sup> is employed to this end. However, a stream adjacency matrix is used instead of a node adjacency matrix. This allows parallel streams to be handled easily while requiring only slightly more storage space. As an additional advantage, the structure of the system Jacobian can be read directly off the matrix. The stream adjacency matrix is stored in the form of linked row lists and thus occupies two storage positions for each non-zero element.

A second task of the Network Analyzer is to select the recycle streams within each recycle block. The program offers two options—to minimize the number of tear

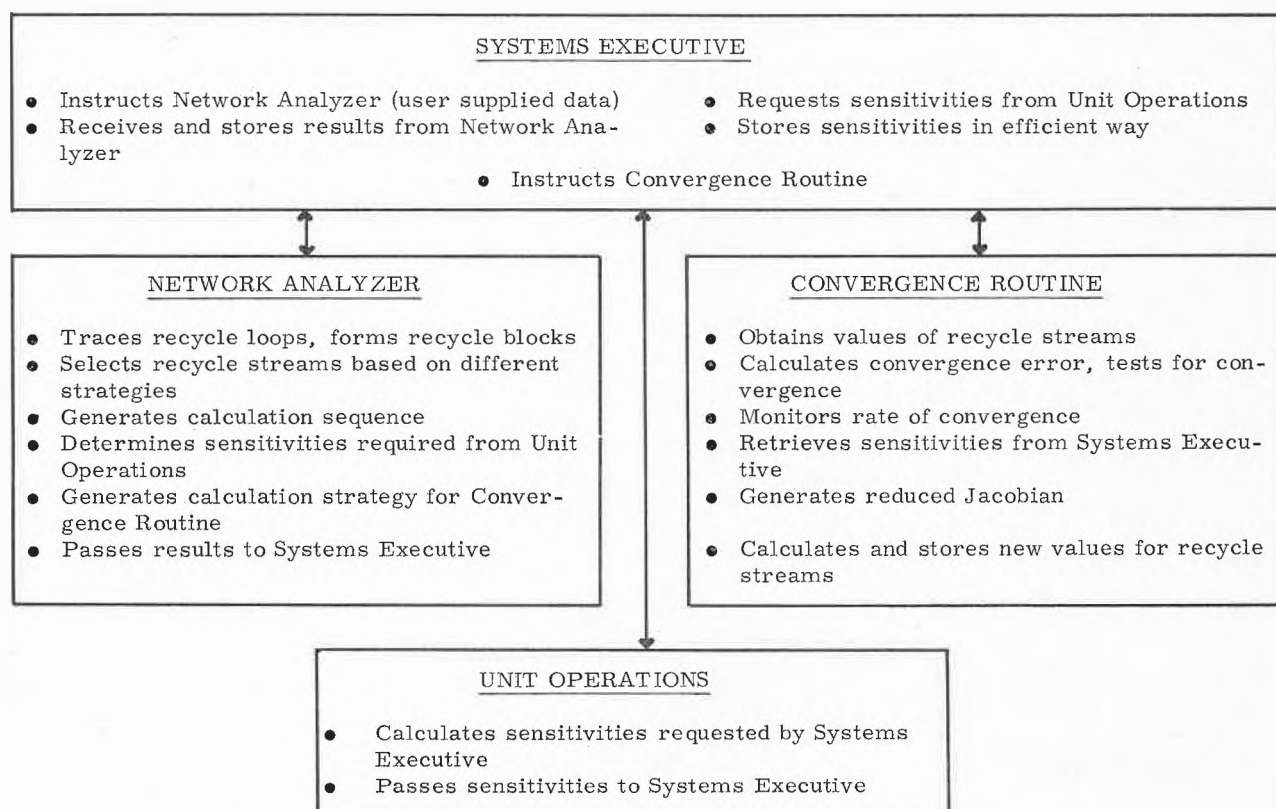
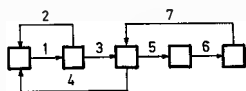


Figure 6. Distribution of Tasks among System Modules



	1	2	3	4	5	6	7
1	X						
2	X						
3							
4							
5							
6							
7							

	1	2	3,4	5	6,7
1	X	X			
2	X				
3,4	X				
5					
6,7					

Finding Subcycles of Recycle Block

points, or to choose the recycle streams in a way that no Unit Operation with all unknown feed streams appears in the initial calculation sequence. In addition, the user can specify what streams he wants to have torn.

The algorithm which minimizes the number of break points works in two steps. First, chains of unit operations are collapsed by removing streams until a matrix is obtained that consists only of subcycles of length two. The method and subroutine used are the same as those described for reducing the system Jacobian. From the resulting matrix which contains symmetrical entries around the main diagonal, the minimal tear solution is found in a second step. Once the recycle streams have been selected, the calculation sequence within the recycle block can be generated using STEWARD's algorithm<sup>2</sup>.

Finding the sensitivities which have to be calculated by the Unit Operations requires no additional effort, since sensitivities are already identified by the row entries of the stream adjacency matrix. Similarly, the calculation sequence which the Convergence Routine has to follow to reduce the system Jacobian is implicitly contained in the adjacency matrix. However, lists of intermediate calculation results and explicit calculation sequences are prepared to help organize data storage and to speed up convergence calculations during iteration.

### Unit Operations

The Unit Operations have been organized to operate in two phases, a calculation phase and a derivative-generation phase. The derivative-generation is skipped whenever the successive substitution mode has been specified, or when the appropriate row lists of the stream adjacency matrix are empty.

Derivative information obtained while solving the unit operation equations is used whenever possible for computing the requested sensitivities. In some Unit Operation blocks the system equations have been differentiated analytically and coded as a separate module. Others, especially smaller routines, obtain sensitivities by perturbation.

### Convergence Routine

A special start-up phase is necessary when using the matrix convergence method, especially in connection with the minimum recycle stream option. The algorithm active under this option frequently selects recycle streams for which no initial estimate is available, resulting in zero input Unit Operations. Obviously, no derivatives can be computed when the feed is unknown. In addition, the starting value might be too far off to obtain convergence. To avoid this difficulty, successive substitution is always used initially for at least two iterations.

### Evaluation of Results

The matrix convergence method has been tested on a number of process flowsheets, and results have been compared with successive substitution. Though no quantitative evaluation is given at this time, some general observations can be made.

The method worked best in cases which did not converge—or only very slowly—with successive substitution. In general, a converged solution was obtained in less than eight iterations. Most of these cases were highly interdependent networks. Furthermore, the method seems to work better with multiple recycle streams rather than with a minimum tear solution.

In some cases, the number of iterations could be reduced when compared with successive substitution, though overall computation time remained about the same. Where a fast solution can be obtained with successive substitution, the matrix method is clearly inferior.

Attempts have been made to further enhance the method by reducing computer time and storage requirements. One means to achieve this is to use only the diagonal elements in the sensitivity matrices. Improvements can also be made by alternating between the successive substitution and the matrix methods.

A final word of caution is in order. The method is sensitive to coding errors in generating the sensitivities. Thus, the sensitivity modules have to be tested carefully before experiments can be run to evaluate convergence properties. However, this is the case in most programming work.

# Abbau von Herbiziden und Fungiziden durch Mikroorganismen des Bodens

Von FRANZ LINGENS

Institut für Mikrobiologie und Molekularbiologie der Universität Hohenheim, 7 Stuttgart 70 (BRD)

Herrn Professor Dr. Heinrich Hellmann, Chemische Werke Hüls AG, in Marl, zum 60. Geburtstag gewidmet

## Summary

Herbicides and fungicides are chemicals which increase and ameliorate production in agriculture and save manpower. Herbicides are used to control weeds without destruction of useful plants. Fungicides protect plants against the attack of phytopathogenic fungi. Herbicides and fungicides may be dangerous for men and animals if they are not degraded at all or if they are only degraded at a very slow rate. The mechanism of degradation of some herbicides and fungicides by microorganisms are described. On the occurrence of these microorganisms in the various taxonomical groups is reported. Their potential to degrade of natural and foreign substrates is discussed. The knowledge obtained may be useful for the development of new herbicides and fungicides which are degraded easily and thus cause less pollution of the environment.

Herbizide und Fungizide, Hilfsmittel in der Landwirtschaft zur Erzeugung höherer Erträge, können unter Umständen für Mensch und Tier gefährlich werden, wenn sie nicht nach erfolgreicher Anwendung wieder abgebaut werden. Der Mechanismus des mikrobiellen Abbaus einiger Herbizide und Fungizide wird geschildert. Die Erkenntnisse können für die Entwicklung wirksamerer Herbizide und Fungizide genutzt werden, die durch günstigere Abbaumöglichkeiten weniger Verunreinigungen unserer Umwelt bewirken.

## 1. Einleitung

Der Mensch verändert seine Umwelt, indem er mit oder auch ohne Absicht Chemikalien auf Lebewesen einwirken läßt. Mit diesem Eingriff in die Natur will er schädliche Organismen pflanzlicher oder tierischer Herkunft vernichten oder hemmen und gleichzeitig Nutzpflanzen optimales Wachstum ermöglichen. Sehr häufig werden dabei unbeabsichtigt andere Lebewesen geschädigt. Die verwendeten Chemikalien werden in den meisten Fällen mehr oder weniger rasch durch Mikroorganismen des Bodens abgebaut. Am Beispiel von einigen Herbiziden und Fungiziden soll im folgenden gezeigt werden, was zur Zeit über derartige Abbauvorgänge bekannt ist.

## 2. Herbizide

Unter Herbiziden versteht man chemische Verbindungen, die Unkräuter und Ungräser vernichten und die Nutzpflanzen schonen und ihnen damit indirekt ein bes-

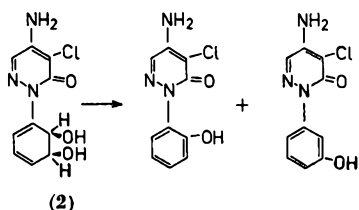
seres Wachstum ermöglichen. Über die Hälfte des Ackerlandes bzw. 20% der Bodenfläche der Bundesrepublik Deutschland werden jährlich mit Herbiziden behandelt. So werden größere Herbizidmengen zur Totalunkrautbekämpfung an Bahnkörpern, Autobahnen, Industrieanlagen usw. eingesetzt<sup>1</sup>.

### 2.1. Mikrobieller Abbau des Pyramins

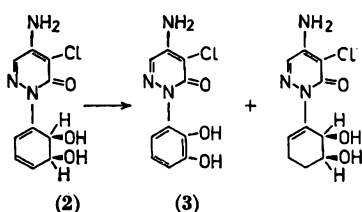
Das selektive Rübenherbizid Pyramin<sup>®</sup>, dessen eigentliche Wirksubstanz Pyrazon genannt wird, besteht aus 5-Amino-4-chlor-2-phenyl-3 (2H)-pyridazinon (1). Rübenpflanzen werden durch diese Verbindung bei Einhaltung einer bestimmten Dosierung normalerweise nicht geschädigt, da das Pyrazon langsamer als von anderen Pflanzen aufgenommen wird und obendrein schnell in eine Verbindung ohne herbizide Wirkung übergeführt wird<sup>2</sup>. Von Mikroorganismen des Bodens wird Pyrazon in die entphenylierte Verbindung umgewandelt<sup>3</sup>. 5-Amino-4-chlor-3 (2H)-pyridazinon (6) läßt sich regelrecht auf diesem Wege präparativ darstellen. Aus Erdproben konnten mit einem Anreicherungsverfahren Bakterien isoliert werden, die in einem Mineralsalzmedium mit Pyrazon als einziger Kohlenstoffquelle wachsen können. Dem Mineralsalzmedium muß noch Cobalamin in geringen Mengen zugesetzt werden. Diese Bakterien können auch mit dem Benzolteil von Antipyrin und Pyramidon zum Wachstum gebracht werden, wachsen aber nicht mit anderen aromatischen Verbindungen, wie z.B. Brenzkatechin, Protocatechusäure oder den verschiedenen Hydroxybenzoesäuren, die erfahrungsgemäß vielfach von Bakterien metabolisiert werden. Auch auf einer üblichen Kohlenstoffquelle, wie Glucose oder einem anderen Zucker, können die pyrazonabbauenden Bakterien nicht wachsen<sup>4</sup>.

Bei der Untersuchung des Pyrazonabbaues ließ sich als erstes Zwischenprodukt 5-Amino-4-chlor-2-(2,3-cis-dihydroxycyclohexa-4,6-dien-1-yl)-3 (2H)-pyridazinon (2) nachweisen<sup>5</sup>. Zur Strukturermittlung wurden die Elementaranalyse, spektroskopische Eigenschaften (UV, CD, MS, NMR) und die Identifizierung von Zersetzungsprodukten herangezogen. Die Deutung des NMR-Spektrums führt zur Annahme der cis-Konfiguration der Hydroxylgruppen, die auch durch das Ergebnis einer

Reaktion mit Kaliumtriacetylosmat gestützt wird. Die Behandlung von (2) mit 1 N HCl bei 20° führt zu einem Gemisch zweier Phenole:



Als Folgeprodukt des Abbaues ist ein Brenzkatechin-derivat (3) zu postulieren, das aber bisher aus dem Kulturmedium pyrazonabbauender Bakterien nicht isoliert werden konnte. Es ließ sich aber zeigen, daß ein Enzymrohextrakt dieser Bakterien (2) in (3) umwandelt. Die Sicherung der Struktur dieser Verbindung basiert auf massenspektrometrischer Untersuchung. Die Verbindung zeigt eine zeitabhängige Phenolatverschiebung im UV-Bereich unter alkalischen Bedingungen (Erreichen des Maximums nach 45 Minuten). (3) ist auch aus (2) auf chemischem Wege zugänglich. Durch Erhitzen von (2) in wäßriger Lösung unter Zusatz von Palladiumkohle wird in einer Disproportionierungsreaktion (3) gebildet. Es läßt sich außerdem eine Cyclohexenverbindung nachweisen.



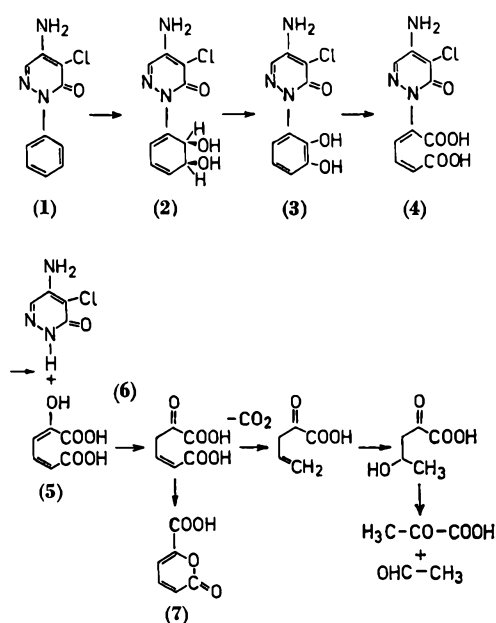
Durch diese Synthese ist es nun möglich, (3) für weitere enzymchemische Untersuchungen einzusetzen<sup>6</sup>.

Aus dem Medium pyrazonabbauender Bakterien konnte weiterhin eine Dicarbonsäure isoliert werden, deren Bildung zwanglos durch Orthospaltung von (3) gedeutet werden kann. Die nähere Untersuchung ergab, daß es sich bei dieser Dicarbonsäure um 2-(5-Amino-4-chlor-3-oxo-2,3-dihydro-2-pyridazino)-*cis,cis*-muconsäure (4) handelt<sup>5</sup>. (4) wird durch enzymatische Hydrolyse vermutlich zu 2-Hydroxymuconsäure (5) und 5-Amino-4-chlor-3(2H)-pyridazinon (6) gespalten. (6) wird bei jeder Fermentation von Pyrazon mit den pyrazonabbauenden Bakterien gefunden und stellt offenbar für diese Bakterien ein nicht weiter abbaubares Endprodukt dar<sup>5</sup>. Bisher konnten keine Mikroorganismen isoliert werden, die (6) als Kohlenstoff- oder Stickstoffquelle nutzen können. Auch im natürlichen Boden erfolgt nach bisherigen Untersuchungen kein weiterer Abbau von (6).

Das Lacton der 2-Hydroxymuconsäure (7) tritt im Medium pyrazonabbauender Bakterien auf und läßt sich

leicht nachweisen. Diese 2-Pyron-6-carbonsäure wird offensichtlich nicht weiter abgebaut. Wahrscheinlich entsteht diese Verbindung in einer eigentlich unerwünschten Nebenreaktion enzymatisch aus (5). Zellfreie Extrakte aus pyrazonabbauenden Bakterien setzen andererseits (5) unter stöchiometrischer Abspaltung von CO<sub>2</sub> um. Vermutlich wird (5) zunächst durch eine Tautomerase umgelagert. Bei der anschließenden Decarboxylierung entsteht dann Vinylbrenztraubensäure, aus der durch Wasseranlagerung 2-Keto-4-hydroxyvaleriansäure gebildet wird. Die daraus gebildeten Verbindungen Brenztraubensäure und Acetaldehyd können die Bakterien als Kohlenstoffquelle verwerten.

Der postulierte Abbauweg wird zusammenfassend formuliert:



Bei der Untersuchung der Frage, welche Strukturelemente des Pyrazons zur Abbaufähigkeit einer Verbindung durch diese Bakterien vorhanden sein müssen, stellte es sich heraus, daß N-Methylformanilid und N-Methylacetanilid abgebaut werden. Acetanilid hingegen wird von diesen Bakterien nicht angegriffen. Auch beim Abbau von N-Methylacetanilid läßt sich im Medium 2-Pyron-6-carbonsäure (7) nachweisen<sup>7</sup>.

Die pyrazonabbauenden Bakterien können methylsubstituiertes Pyrazon als Kohlenstoffquelle nicht verwerten. Gibt man aber zu auf Pyrazon vorgezüchteten

<sup>1</sup> M. HANF, *Mitt. Biol. Bundesanstalt Land- u. Forstwiss.* 1972, 9.

<sup>2</sup> G. R. STEPHENSON und S. K. RIES, *Weed Res.* 7 (1967) 51.

<sup>3</sup> N. DRESCHER und S. OTTO, *Z. Pfl.-Krankh. Pfl.-Schutz* 76 (1969) 27.

<sup>4</sup> C. FRÖHNER, O. OLTMANN und F. LINGENS, *Arch. Mikrobiol.* 74 (1970) 82.

<sup>5</sup> E. DE FRENNE, J. EBERSPÄCHER und F. LINGENS, *Europ. J. Biochem.* 33 (1973) 357.

<sup>6</sup> S. HAUG, J. EBERSPÄCHER und F. LINGENS, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 54, (1973) 760.

<sup>7</sup> C. FRÖHNER und F. LINGENS, unveröffentlicht.

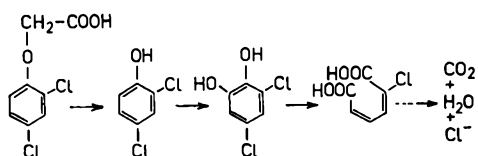
Bakterien 5-Amino-4-chlor-2-(2-methylphenyl)-3(2H)-pyridazinon bzw. die entsprechende 3-Methylphenylverbindung, so tritt eine Umwandlung zu der entsprechenden Hydroxymethylverbindung ein. Die 4-Methylphenylverbindung wird unter diesen Bedingungen nicht verändert<sup>8</sup>.

Man bezeichnet Umsetzungen mit vorgezüchteten Mikroorganismen als Versuche unter Cometabolismus-Bedingungen. Der Cometabolismus spielt sicherlich eine Rolle für Abbauvorgänge unter natürlichen Bedingungen mit einer Mischpopulation verschiedener Arten<sup>9</sup>. Ein Bakterium kann z.B. auf einer bestimmten Kohlenstoffquelle im Boden wachsen und dann eine andere Verbindung nur partiell verändern. Diese veränderte Verbindung wird dann gegebenenfalls von einem anderen Mikroorganismus weiter metabolisiert. So wurde jüngst der Cometabolismus zur Deutung des mikrobiellen Abbaus von zyklischen Paraffinkohlenwasserstoffen herangezogen<sup>10</sup>.

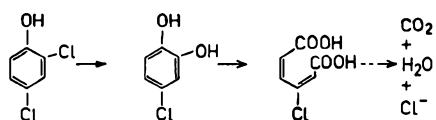
## 2.2. Mikrobieller Abbau von Phenoxyfettsäuren

Verschiedenartig substituierte Phenoxyfettsäuren werden im Getreideanbau zur Bekämpfung von Unkräutern eingesetzt. Sie greifen vermutlich bevorzugt in den Nucleinsäurestoffwechsel ein. Diese praktisch wichtigen Phenoxyfettsäuren werden durch Mikroorganismen des Bodens gewöhnlich so gespalten, daß zunächst die aliphatische Seitenkette entfernt wird. Das gebildete Phenol wird in ein Brenzkatechinderivat umgewandelt. Der weitere Abbau der verschiedenartig substituierten Chlorbrenzkatechine erfolgt dann meist über die gleichen Zwischenprodukte wie beim unsubstituierten Brenzkatechin. Oft läßt sich allerdings der Abbau von halogensubstituierten Aromaten nur auf dem Wege des Cometabolismus untersuchen, da diese Verbindungen nicht als Kohlenstoffquelle genutzt werden können. So hat HORVATH die Umwandlung des Herbizids 2,3,6-Trichlorbenzoat durch Cometabolismus in 3,5-Dichlorbrenzkatechin nachgewiesen<sup>11</sup>.

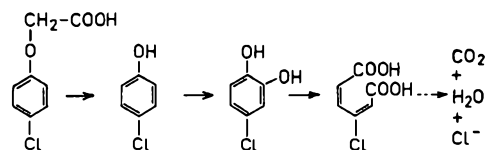
Für 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D) ist folgender Abbauweg ermittelt worden<sup>12</sup>:



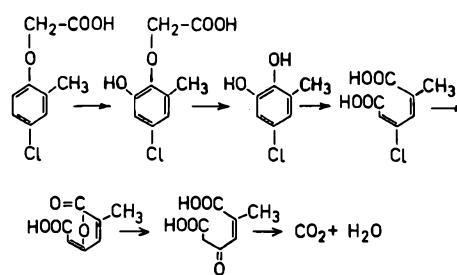
Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß aus 2,4-Dichlorphenol zunächst 4-Chlorbrenzkatechin entsteht. Daraus ergibt sich folgendes Abbauschema<sup>13</sup>:



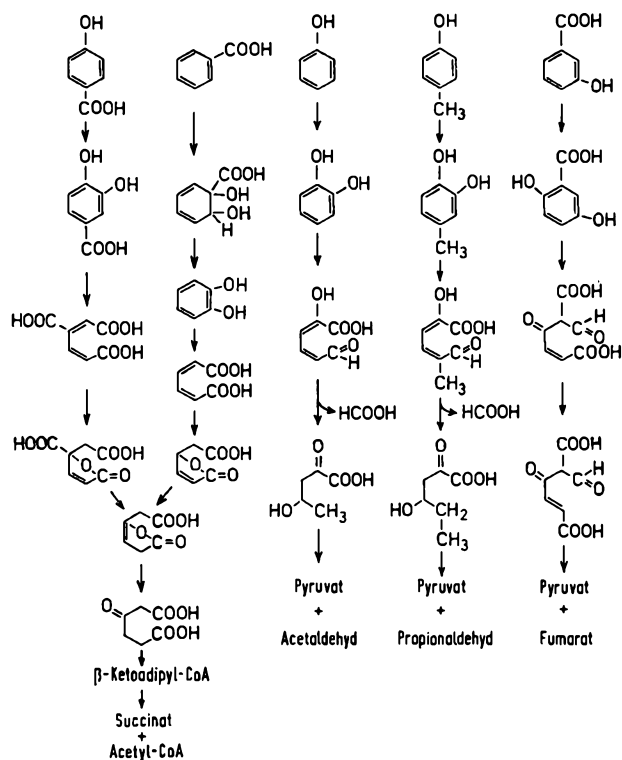
Auch 4-Chlorphenoxyessigsäure (4-CPA) wird auf einem entsprechenden Wege<sup>13</sup> abgebaut:



Für 2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure (MCPA) sollen mehrere Abbauwege sogar in ein und demselben Bakterium existieren. Eine dieser Abbaumöglichkeiten wird mit dem folgenden Abbauschema<sup>14</sup> skizziert:



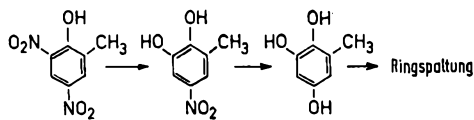
Auch durch die Untersuchung des mikrobiellen Abbaus nicht mit Halogen substituiertes Aromaten ist bekannt, daß in Abhängigkeit vom Ausgangsaromaten verschiedene Spaltungssysteme induziert werden. Von



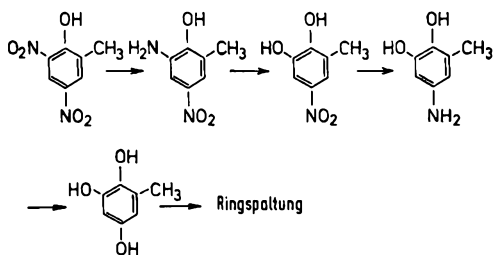
JOHNSON und STANIER<sup>15</sup> wurden verschiedene Abbauewege für *p*-Hydroxybenzoesäure, Benzoesäure, Phenol, *p*-Kresol und *m*-Hydroxybenzoesäure in *Alcaligenes (Hydrogenomonas) eutrophus* ermittelt. Brenzkatechin wird einerseits durch Orthospaltung in *cis, cis*-Muconsäure umgewandelt, andererseits beim Weg ausgehend vom Phenol durch Metaspaltung neben den Hydroxylgruppen in 2-Hydroxyamuonsäurehalbalddehyd übergeführt (s. letzte Formelgruppe S. 630).

### 2.3. Nitroaromaten

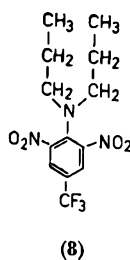
Auch Nitroaromaten werden durch Mikroorganismen metabolisiert. Durch *Arthrobacter simplex* wird das Herbizid und Insektizid 3,5-Dinitro-*o*-cresol unter stufenweisen Ersatz der Nitrogruppen unter Freisetzung von Nitrit in eine Trihydroxyverbindung verwandelt<sup>16</sup>:



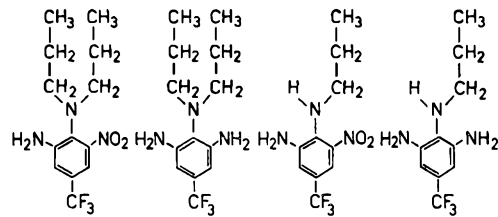
Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß die Nitrogruppen zunächst zu Aminogruppen reduziert werden und daß daraus dann Hydroxyverbindungen entstehen. Diese Möglichkeit wird von einem *Pseudomonas*-Stamm realisiert<sup>17</sup>:



Das Herbizid Trifluralin ( $\alpha, \alpha, \alpha$ -Trifluor-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-*p*-toluidin) (8) wird als Voraufmittel (diese Mittel werden aufgebracht, bevor die Kulturpflanze die Bodendecke durchstoßen hat) bei Baumwolle, Soja, Raps, Luzerne und anderen trifluralin-toleranten Kulturpflanzen angewandt. Durch Untersuchungen mit Mikroorganismen des Kuhmagens (*Bacteroides ruminicola* subsp. *brevis* und *Lachnospira multiparus*)

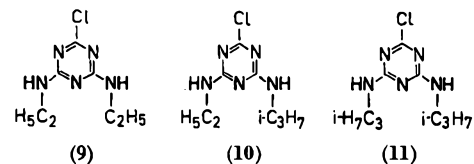


ließ sich zeigen, daß im Kuhmagen eine Veränderung durch Entalkylierung und Reduktion auftritt. Folgende Verbindungen wurden nachgewiesen<sup>18</sup>:



### 2.4. *s*-Triazine

Zu der wichtigen Gruppe der *s*-Triazine, die als Herbizide Verwendung finden, gehören u. a. Simazin (2-Chlor-4,6-bis(äthylamino)-*s*-triazin) (9), Atrazin (2-Chlor-4-äthylamino-6-isopropylamino)-*s*-triazin (10) und Propazin (2-Chlor-4,6-bis(isopropylamino)-*s*-triazin) (11).



Anstelle des Chlorsubstituenten kann auch eine Methoxy- oder eine Methylthiogruppe vorhanden sein. Im Erdboden werden diese Verbindungen durch Hydrolyse und N-Dealkylierung abgewandelt<sup>19</sup>. Auch mit isolierten Mikroorganismen konnte gezeigt werden, daß die Seitenketten entfernt werden. Mit entsprechend radioaktiv markierten Verbindungen ließ sich die Entwicklung von <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> nachweisen<sup>20</sup>. Beim Abbau durch Pilze tritt u. a. 2,4-Dihydroxy-6-amino-*s*-triazin<sup>21</sup> auf. Im Erdboden wird recht langsam auch der Heterozyklus

<sup>8</sup> E. DE FRENNE, J. EBERSPÄCHER und F. LINGENS, unveröffentlicht.

<sup>9</sup> R. S. HORVATH, *Bact. Rev.* 36 (1972) 146.

<sup>10</sup> H. W. BEAM und J. J. PERRY, *Arch. Mikrobiol.* 91 (1973) 87.

<sup>11</sup> R. S. HORVATH, *Biochem. J.* 119 (1970) 871.

<sup>12</sup> W. C. EVANS, *Encyclopedia of Plant Physiology*, Vol. 10, Springer, Berlin 1958, S. 474.

<sup>13</sup> T. I. STEENSON und N. WALKER, *J. Gen. Microbiol.* 16 (1957) 146.

<sup>14</sup> J. K. GAUNT und W. C. EVANS, *Biochem. J.* 79 (1961) 25 P.; L. J. AUDUS, in *The Physiology and Biochemistry of Herbicides*, Academic Press, New York 1964, Kapitel 5.

<sup>15</sup> B. F. JOHNSON und R. Y. STANIER, *J. Bacteriol.* 107 (1971) 468.

<sup>16</sup> K. GUNDERSON und H. L. JENSEN, *Acta Agric. Scand.* 6 (1955/56) 100.

<sup>17</sup> M. S. TEWFIK und W. C. EVANS, *Biochem. J.* 99 (1966) 31 P.

<sup>18</sup> P. P. WILLIAMS und V. J. FEIL, *J. Agric. Food Chem.* 19 (1971) 1198.

<sup>19</sup> E. KNUESLI, D. BERRER, G. DUPUIS und H. ESSER, in *Degradation of Herbicides* (ed. P. C. KEARNEY und D. D. KAUFMANN), M. Dekker, New York 1969, S. 51.

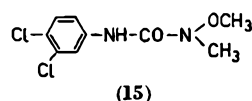
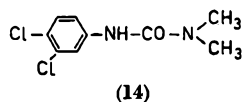
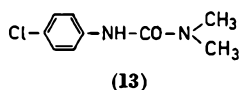
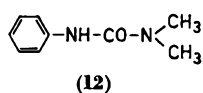
<sup>20</sup> D. D. KAUFMAN, P. C. KEARNEY und T. J. SHEETS, *J. Agric. Food Chem.* 13 (1965) 238.

<sup>21</sup> P. C. KEARNEY, D. D. KAUFMAN und T. J. SHEETS, *J. Agric. Food Chem.* 13 (1965) 369.

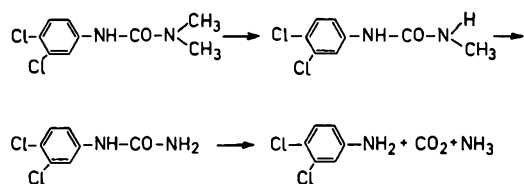
wenigstens zum Teil abgebaut, wie Versuche mit ringmarkiertem Heterozyklus ergaben<sup>22</sup>. Es ist bis jetzt noch kein genauer Abbaupfad für den eigentlichen Heterozyklus ermittelt worden.

### 2.5. Harnstoffverbindungen

Phenylsubstituierte Harnstoffverbindungen entfalten herbizide Wirksamkeit. Als Beispiele für diese große Gruppe von Verbindungen, die selektiv auf die Photosynthese von grünen Pflanzen und Algen wirken, seien genannt: Fenuron (3-Phenyl-1,1-dimethylharnstoff) (12), Monuron [3-(*p*-Chlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff] (13), Diuron [3-(3,4-Dichlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff] (14) und Linuron [3-(3,4-Dichlorphenyl)-1-methoxy-1-methylharnstoff] (15).



Die Kenntnisse über den mikrobiellen Abbau dieser Verbindungen sind bisher nur bruchstückhaft. Linuron z. B. wird wahrscheinlich im Erdboden zu 3,4-Dichloranilin, Methoxymethylamin und CO<sub>2</sub> gespalten<sup>23</sup>. Für den Abbau von Diuron im Erdboden wurde folgender Abbaupfad postuliert:



Bei diesen Untersuchungen wurden keine Mikroorganismen isoliert<sup>24</sup>.

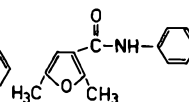
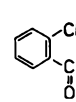
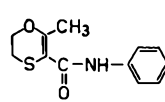
### 3. Fungizide

Fungizide werden eingesetzt, um Pflanzen vor dem Befall durch phytopathogene Pilze zu schützen. Fungizide hemmen oder vernichten Pilze in Form von Mycelien oder auch Sporen. Unter systemischen Fungiziden ver-

steht man solche Verbindungen, die von der Pflanze aufgenommen werden können und auf diese Weise den Pilzbefall verhindern.

#### 3.1. Säureanilide

Verschiedenartig substituierte Säureanilide werden in großem Umfang als systemische Fungizide eingesetzt. Sie wirken vor allem auf Basidiomyceten, wie beispielsweise Brandpilze (*Ustilago*-Arten), Rostpilze (*Puccinia*-Arten) und gegen den Bodenzugpilz *Rhizoctonia solani*. Zur Gruppe der «Oxathiine» gehören die Fungizide Carboxin und Oxycarboxin. Unter Carboxin versteht man 5,6-Dihydro-2-methyl-1,4-oxathiin-3-carboxanilid (16). Als systemische Fungizide sind weiterhin *o*-Toluanilid (17) und 2,5-Dimethyl-furan-3-carboxanilid (18) im Versuchsstadium.



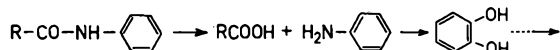
Durch Inkubation von feuchter Gartenerde mit (17) bzw. (18) über mehrere Monate bei 28°C ließ sich zeigen, daß die Verbindungen (17) und (18) langsam abgebaut werden. Aus diesen Erdbodenproben konnten durch Transfer in ein Mineralsalzmedium mit (17) oder (18) als einziger Kohlenstoffquelle Mikroorganismen mit der Fähigkeit zum Abbau von (17) oder (18) angereichert werden. Die Untersuchung der Reinkulturen ergab, daß es sich um ein Bakterium der Gattung *Nocardia* handelt. Diese *Nocardia*-Spezies kann auf den verschiedenartig substituierten Säureaniliden wie (16), (17) oder (18) als einziger Kohlenstoff- oder Stickstoffquelle wachsen. Darüber hinaus wächst dieser Stamm auch mit Anilin, Acetanilid, Isopropyl-N-phenylcarbammat (Herbizid), Phenol, Paraffin und Glucose<sup>25</sup>. Beim Wachstum auf den Fungiziden wird offensichtlich nur der Anilinteil verwendet. Aus dem Medium können die entsprechenden Säuren isoliert werden. Daneben findet man auch in geringen Mengen Anilin, das bei der Spaltung entsteht, dann aber zum weiteren Wachstum verwendet wird.

Von dieser *Nocardia*-Spezies konnten Mutanten isoliert werden, die an verschiedenen Stellen im Abbaupfad der Säureanilidfungizide genetisch blockiert sind<sup>26</sup>. Ein Enzym des Abbaupfad hat also durch die Mutation seine normale Funktionsfähigkeit verloren. Zur Auslösung der Mutationen diente das hochwirksame Mutagen N-Methyl-N'-nitro-N-nitrosoguanidin (zum Wirkungsmechanismus siehe<sup>27</sup>).

Die erhaltenen Mutanten konnten auf Grund ihres verschiedenartigen Wachstumsverhaltens in mehrere Gruppen eingeteilt werden:

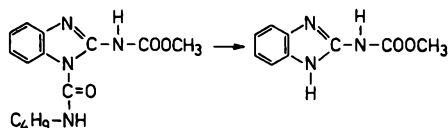
1. Wachstum mit Anilin, Phenol, Brenzkatechin und Protocatechu-Säure. 2. Wachstum mit Phenol, Brenz-

katechin und Protocatechu-Säure. 3. Wachstum nur mit Protocatechu-Säure. 4. Wachstum mit keiner der genannten Verbindungen. Auch durch Kreuzfütterungsteste läßt sich eine entsprechende Gruppeneinteilung vornehmen. Beim Kreuzfütterungstest<sup>28</sup> wird geprüft, ob eine Mutante mit ihrem Akkumulat, dem Produkt unmittelbar vor dem genetischen Block, einer anderen Mutante das Wachstum ermöglicht. Bei der näheren Untersuchung der Mutanten konnten bisher zwei Akkumulate identifiziert werden: Anilin und Brenzkatechin. Daraus ergibt sich folgendes, noch unvollständige Abbauschema<sup>26</sup>:

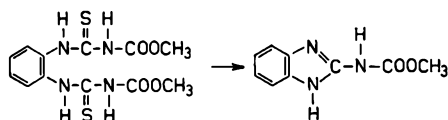


### 3.2. Benomyl

Das systemische Fungizid Benomyl ist wirksam gegenüber Ascomyceten, wie echten Mehltaupilzen, *Cerospora*-Arten, Apfelschorf und *Botrytis* sowie gegen *Fungi imperfecti*, wie *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten. Benomyl [(1-Butylcarbamoyl)-benzimidazol-carbamatmethylester] zerfällt in wäßriger Lösung rasch in Benzimidazolcarbamatmethylester (BCM), und es wird allgemein angenommen, daß diese Verbindung die eigentliche Wirkform ist<sup>29</sup>:



Auch andere Fungizide, wie z.B. 1,2-Bis(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol, gehen leicht in BCM über<sup>30</sup>.



BCM ist gegenüber *Neurospora crassa* und *Rhizoctonia solani* genau so wirksam wie Benomyl. Die geringere Wirksamkeit von BCM gegenüber *Saccharomyces cerevisiae* im Vergleich zu Benomyl könnte mit Aufnahme-problemen zusammenhängen. Wird Benomyl rascher als BCM aufgenommen, so kann es seine Wirkung in der Zelle doch als BCM entfalten<sup>31</sup>. BCM wirkt offensichtlich auf die DNA-Synthese im Zusammenhang mit dem Vermehrungsvorgang. Untersuchungen von SEILER haben gezeigt, daß Benzimidazol und Benzimidazol-derivate in *Salmonella typhimurium* Mutationen auslösen. Benzimi-

dazol wird in die Nukleinsäuren von *Escherichia coli* eingebaut, und so kann die Mutagenität als Basensubstitution gedeutet werden<sup>32</sup>. Auch bei *Fusarium oxysporum* ruft Benomyl Mutationen hervor<sup>33</sup>. Wenn BCM seine Wirkung durch Einbau in die Nukleinsäure entfaltet, so sollte es schwierig sein, Mikroorganismen zu finden, die BCM abbauen können. Man kann sicherlich Mikroorganismen finden, die resistent gegenüber BCM sind. Das bedeutet aber nicht, daß sie es auch abbauen können. Die bisherigen Veröffentlichungen bestätigen diese Vermutung. Kürzlich wurde allerdings von HELWEG über die erfolgreiche Beobachtung des mikrobiellen Abbaus des Fungizids Benomyl berichtet<sup>34</sup>. Nach sechsmonatiger Perkolation einer Erdprobe mit benomylgesättigtem Wasser wurden Ausstriche der Erde auf Agar mit Benomyl als einziger Kohlenstoff- und Stickstoffquelle angelegt. Da Benomyl durch seine Schwerlöslichkeit als Trübung im Agar zu erkennen ist, lassen sich benomylabbauende Mikroorganismen durch Bildung klarer Zonen erkennen. Nach zweimonatiger Inkubation, einer recht ungewöhnlich langen Inkubationszeit, traten klare Zonen auf. Die Mikroorganismen mit Fähigkeit zum Abbau wurden noch nicht näher bestimmt.

### 4. Klassifizierung der zum Abbau fähigen Mikroorganismen

Die zum Abbau unnatürlicher organischer Verbindungen befähigten Mikroorganismen entstammen den verschiedenartigsten Gruppen der Bakterien und Pilze. Auffallend ist, daß besonders viele *Pseudomonas*-Arten mit besonderen Abbaufähigkeiten z.B. von aromatischen Verbindungen beschrieben worden sind. Es überrascht nicht, daß bei der Isolierung von Mikroorganismen mit besonderen Stoffwechseleigenschaften immer wieder neue Arten gefunden werden, da ja gerade das Reich der Mikroorganismen bisher nur unvollkommen entdeckt wurde. Bei der Charakterisierung neuer Arten bedient man sich klassischer Methoden, z.B. Unter-

<sup>22</sup> A. SUSS, Privatmitteilung (1967) an E. KNUESLI, D. BERRER, G. DUPUIS und H. ESSER.

<sup>23</sup> H. BÖRNER, *Z. Pfl.-Krankh. Pfl.-Schutz* 72 (1965) 516.

<sup>24</sup> R. L. DALTON, A. W. EVANS und R. C. RHODES, *Weeds* 14 (1966) 31.

<sup>25</sup> R. BACHOFER, O. OLTMANN und F. LINGENS, *Arch. Mikrobiol.* 90 (1973) 141.

<sup>26</sup> R. BACHOFER, O. OLTMANN und F. LINGENS, Veröffentlichung in Vorbereitung.

<sup>27</sup> R. SÜSSMUTH, R. HAERLIN und F. LINGENS, *Biochim. Biophys. Acta* 269 (1972) 276.

<sup>28</sup> H. HELLMANN und F. LINGENS, *Angew. Chem.* 73 (1961) 107.

<sup>29</sup> G. P. CLEMONS und H. D. SISLER, *Phytopathology* 59 (1969) 705.

<sup>30</sup> H. A. SELLING, J. W. VONK und A. KAARS SUIJPELJN, *Chem. & Ind.* 1970, 1625.

<sup>31</sup> R. S. HAMMERSCHLAG und H. D. SISLER, *Pesticide Biochem. Phys.* 2 (1972) 123.

<sup>32</sup> J. P. SEILER, *Mutation Res.* 15 (1972) 273, 17 (1973) 21; J. P. SEILER und H. LIMACHER, *Chimia* 27 (1973) 68.

<sup>33</sup> B. DASSENOY und J. A. MEYER, *Mutation Res.* 21 (1973) 119.

<sup>34</sup> A. HELWEG, *Soil Biol. Biochem.* 4 (1972) 377.

suchung der Form, Farbe, Beweglichkeit, Färbbarkeit, Größe und Aussehen der Kolonien, Verwendbarkeit von Zuckern, eventuell unter Säuerung und Gasbildung, und vieles andere mehr. Seit einiger Zeit wendet man zur Charakterisierung auch Verfahren der Molekularbiologie an. Dazu gehört z.B. die Bestimmung des Guanin-Cytosin-Gehaltes der Desoxyribonukleinsäure (DNS). Man kann auch die DNS eines Bakteriums mit der DNS mutmaßlich verwandter Bakterien hybridisieren und aus dem Ausmaß der Hybridisierung Schlüsse ziehen. Zu vergleichenden Untersuchungen ist auch die Art der Regulation der Biosynthese der aromatischen Aminosäuren als taxonomisches Hilfsmittel herangezogen worden<sup>35</sup>. 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.

Die oben beschriebenen pyrazonabbauenden Bakterien konnten mit Hilfe der klassischen Untersuchungsmethoden nur provisorisch eingeordnet werden. In bestimmten Eigenschaften entsprechen sie Vertretern der Gattung *Achromobacter*<sup>4</sup>. Sie führen nur wenige der für diese Gattung typischen Testreaktionen positiv aus, und es ist außerdem noch völlig unklar, welche natürliche Kohlenstoffquellen diese Bakterien im Erdboden verwenden. Die Untersuchung des Guanin-Cytosin-Gehaltes der DNS dieser Bakterien ergab einen Wert von 58 Mol-%<sup>36</sup>. Die DNS der Organismen aus der Gattung *Achromobacter*, denen die pyrazonabbauenden Bakterien nach den klassischen Methoden ähnlich sind, hat aber einen GC-Gehalt von 44 bis 46 Mol-%. Man könnte nun vermuten, daß es sich um eine *Pseudomonas*-Art handelt. Aber gerade *Pseudomonas*-Arten zeigen eine große Variabilität im Guanin-Cytosin-Gehalt (55 bis 70 Mol-%). Durch Hybridisierung konnte gezeigt werden, daß die DNS der verschiedenen, bisher isolierten pyrazonabbauenden Bakterien<sup>4</sup> homolog sind<sup>36</sup>.

Die Untersuchung der 2-Keto-3-desoxy-araboheptonsäure-7-phosphatsynthetase in den pyrazonabbauenden Bakterien ergab, daß ein einzelnes Enzym vorliegt, welches einem kumulativen Feedback-Effekt durch Phenylalanin, Tyrosin und Tryptophan unterliegt<sup>37</sup>. Auch dieses Ergebnis würde es erlauben, die pyrazonabbauenden Bakterien den Pseudomonaden zuzuordnen. Zum Nachweis der Vielfalt der Regulationsmöglichkeiten bei diesem Enzym soll noch angeführt werden, daß bei *Bacillus*-Arten<sup>38</sup> ein Hemmeffekt durch Chorisminsäure und Prephensäure beobachtet wurde; bei Streptomyceten liegt ebenfalls nur ein Enzym vor, das selektiv durch Tryptophan gehemmt wird<sup>39</sup>. In *Saccharomyces cerevisiae*<sup>40</sup> und *Claviceps paspali*<sup>41</sup> konnten mehrere Enzyme nachgewiesen werden, die durch Phenylalanin und Tyrosin bzw. Phenylalanin, Tyrosin und Tryptophan gehemmt werden.

## 5. Über die Befähigung zum Abbau natürlicher und unnatürlicher Substrate

Vielleicht erscheint es verwunderlich, daß Mikroorganismen auch unnatürliche Verbindungen abbauen können. Es ist verständlicher, wenn man bedenkt, daß meistens ähnliche Strukturen vorliegen, wie sie auch in natürlichen Substraten gegeben sind. Bei zu starker Halogensubstitution z.B. können aber offensichtlich diese Verbindungen nicht mehr von den mikrobiellen Enzymen umgesetzt werden. In manchen Fällen gelingt dann noch ein stufenweiser Abbau durch Cometabolismus.

Ein interessanter Aspekt ist jüngst durch die Entdeckung extrachromosomaler DNS in Bakterien mit der Fähigkeit zum Abbau bestimmter Verbindungen neu hinzugekommen. Ein *Pseudomonas*-Stamm mit der Fähigkeit zum Abbau von Salicylsäure verliert diese Fähigkeit durch Behandlung mit Mitomycin C<sup>42</sup>. Offensichtlich wird hierbei das genetische Material, das die Enzyme des Abbaus kodiert, aus der Zelle eliminiert. Dieser Gencluster liegt demnach in der Zelle als extrachromosomales Element vor<sup>43</sup>. Es kann auf andere *Pseudomonas*-Stämme übertragen werden, die dadurch die Fähigkeit zum Abbau der Salicylsäure erwerben. Auch die Möglichkeit zum Abbau von Campher<sup>44</sup> und von bestimmten Kohlenwasserstoffen<sup>45</sup> ist auf das Vorhandensein von extrachromosomalen Faktoren (Plasmiden) zurückgeführt worden. Bakterien mit der Fähigkeit zum Abbau von Chloramphenicol<sup>46</sup> sind auch resistent gegenüber diesem Breitbandantibiotikum. In den Bakterien konnte extrachromosomale DNS nachgewiesen werden<sup>47</sup>, die vielleicht die Gene für die Resistenzerscheinungen trägt. Es besteht die Möglichkeit, daß diese extrachromosomale DNS für den Abbau des Chloramphenicols oder für einen wichtigen Teilschritt dieses Abbaus verantwortlich ist.

## Ausblick

In Zukunft ist sicherlich mit einer weiteren Zunahme der Anwendung von Agrochemikalien zu rechnen. Ein erheblicher Teil der Herbizide und Fungizide gelangt bei der Anwendung in den Boden. Aus den Versuchen mit isolierten Reinkulturen kann nicht ohne weiteres auf den Verlauf des Abbaus durch eine Mischpopulation im Boden geschlossen werden. Im Boden treten weiterhin noch viele chemische und physikalische Einflüsse auf. Dabei sind besonders Adsorptionsvorgänge an polymeren Verbindungen zu erwähnen. Licht, Luft, Wasser und schwankende Temperaturen beeinflussen die Vorgänge im Boden. Normalerweise lassen sich die erwähnten Zwischenprodukte nicht aus dem Boden isolieren. Wenn sie aber nachweisbar sind, so ist zu prüfen, ob diese Verbindungen toxikologisch unbedenklich sind. Die genannten halogensubstituierten Verbindungen sind leider oft nur schwierig und langsam abbaubar. Oft wird selbst eine Mischpopulation (Cometabolismus) nicht mit

diesen Verbindungen fertig. Es wäre wünschenswert, wenn die Anwendung solcher Verbindungen eingeschränkt würde, da viel zu wenig darüber bekannt ist, wie sich diese Verbindungen bei Langzeiteinwirkung auf Lebewesen auswirken.

#### Dank

Die zitierten eigenen Arbeiten wurden in dankenswerter Weise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Stiftung Volkswagenwerk und der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG unterstützt. Herrn Doz. Dr. W. KOCH, Abteilung Herbolgie der Universität Hohenheim, danke ich für Diskussionen.

- <sup>35</sup> F. LINGENS, *Angew. Chem.* 80 (1968) 384.  
<sup>36</sup> H. UESSELER und F. LINGENS, unveröffentlicht.  
<sup>37</sup> J. EBERSPÄCHER und F. LINGENS, unveröffentlicht.  
<sup>38</sup> R. A. JENSEN, D. S. NASSER und E. W. NESTER, *J. Bacteriol.* 94 (1967) 1582.  
<sup>39</sup> H. GÖRISCH und F. LINGENS, *Biochim. Biophys. Acta* 242 (1971) 630.  
<sup>40</sup> F. LINGENS, W. GOEBEL und H. UESSELER, *Europ. J. Biochem.* 1 (1967) 363.  
<sup>41</sup> J. EBERSPÄCHER, H. UESSELER und F. LINGENS, *Z. physiol. Chem.* 351 (1970) 1465.  
<sup>42</sup> A. M. CHAKRABARTY, *J. Bacteriol.* 112 (1972) 815.  
<sup>43</sup> W. GOEBEL, *Angew. Chem.* 85 (1973) 569.  
<sup>44</sup> J. G. RHEINWALD, A. M. CHAKRABARTY und I. C. GUNSALUS, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 70 (1973) 885.  
<sup>45</sup> A. M. CHAKRABARTY, G. CHOU und I. C. GUNSALUS, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 70 (1973) 1137.  
<sup>46</sup> F. LINGENS und O. OLTMANN, *Biochim. Biophys. Acta* 130 (1966) 336; F. LINGENS, H. EBERHARDT und O. OLTMANN, *Biochim. Biophys. Acta* 130 (1966) 345.  
<sup>47</sup> H. SCHREMPF, W. GOEBEL und F. LINGENS, unveröffentlicht.

## 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).

## Kinetik und Mechanismus von Methylquecksilber-Komplexbildungen\*

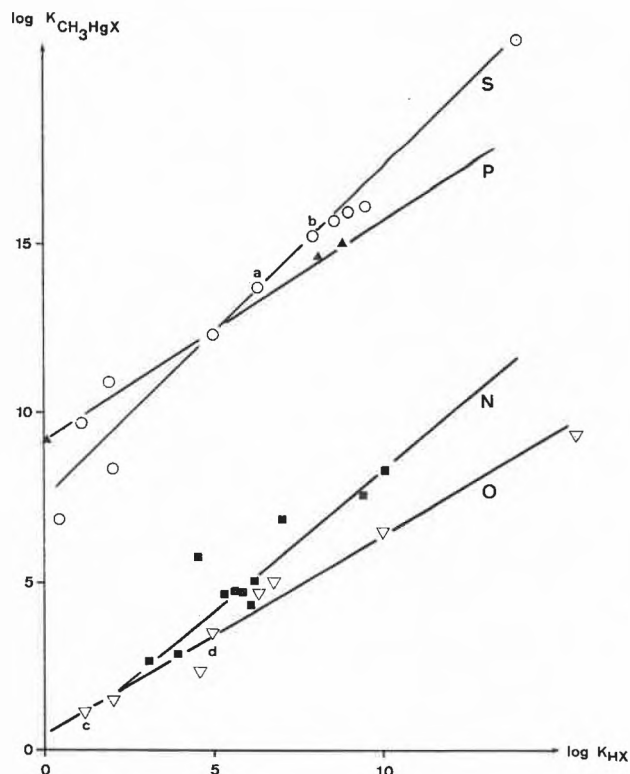


Abb. 1. Methylmercurierung vs. Protonierung

Von links nach rechts:

- S: Thioharnstoff, 1-Methylchinaldinthion-4, Thio-Michlers Keton (unten),  $S_2O_3^{2-}$ , *p*-Nitrothiophenolat, zwischen a und b 17 verschiedene Thiophenolate,  $RS^-$  in Cystein,  $RS^-$  in Glutathion,  $HOCH_2CH_2S^-$ ,  $S^{2-}$   
P:  $(C_6H_5)_2PC_6H_4SO_3^-$ ,  $(C_2H_5)_2PC_2H_4OH$ ,  $P(C_2H_5)_3$   
N: Sulfanilat, 1-Naphthylamin, 2-PADA (Pyridin-2-azo-*p*-dimethylanilin), Pyridin, 4-PADA, 3-Picolin, 2-Picolin (unten), 4-Picolin, Imidazol,  $NH_3$ ,  $NH_2CH_2CH_2NH_2$   
O: Zwischen c und d 8 verschiedene Carbonsäureanionen,  $SO_4^{2-}$ ,  $CH_3HgOH$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $HPO_4^-$ ,  $C_6H_5O^-$ ,  $OH^-$

### Summary

Kinetics and mechanisms of methylmercury exchange reactions were investigated by means of the temperature jump method. A striking analogy with proton transfer reactions was detected.

Das Koordinationsverhalten von Methylquecksilber ist eingehend untersucht worden<sup>1</sup>. Die stark bevorzugte Einerkoordination führte zu Vergleichen mit dem Proton. Während dieses eine eher harte Säure ist, handelt es sich beim  $CH_3Hg^+$  um die stöchiometrisch einfachste weiche Säure. Die unterschiedliche Koordinationscharakteristik ist in Abb. 1 ersichtlich, wo die Logarithmen der Stabilitätskonstanten

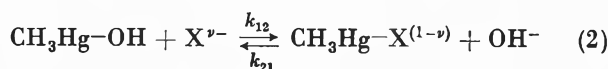
$$K_{CH_3HgX} = \frac{[CH_3HgX]}{[CH_3Hg][X]} \quad (1)$$

einiger Methylquecksilberkomplexe gegen die  $\log K_{HX}$ -Werte der protonierten Liganden aufgetragen sind. Für X mit P oder S als Ligandatome sind die Stabilitätskonstanten für Methylquecksilber durchwegs um Größenordnungen höher als jene für das Proton. Hingegen bevorzugen N- oder O-Liganden das Proton.

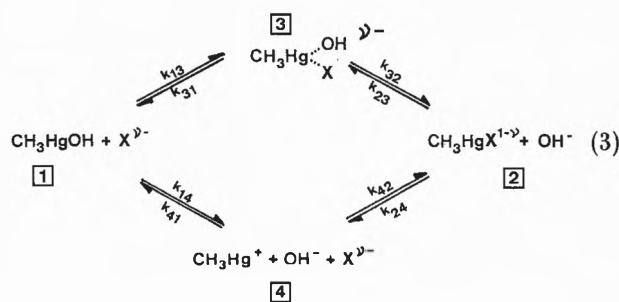
\* Vorgetragen an der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 19. Oktober 1973 in Lugano.

<sup>1</sup> G. SCHWARZENBACH und M. SCHELLENBERG, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 28; R. B. SIMPSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 4711; U. KARLEN, Diplomarbeit ETH Zürich 1965; H. HOHL, Diplomarbeit ETH Zürich 1968; S. LIBICH und D. L. RABENSTEIN, *Anal. Chem.* 45 (1973) 118; unveröffentlichte Messungen der Verfasser.

Weniger gut bekannt ist das kinetische Verhalten von Methylquecksilber. Frühere Untersuchungen von EIGEN, GEIER und KRUSE<sup>2</sup> an Austauschreaktionen vom Typus (2)



für  $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{J}^-, \text{SCN}^-$  zeigten, daß im Unterschied zu den Ligandaustauschreaktionen an vielen anderen Metallkomplexen die Geschwindigkeitskonstante  $k_{12}$  von der Art des Liganden stark abhängig ist. Die Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeit beweist, daß in alkalischer Lösung der im Reaktionsschema (3) angegebene assoziative Mechanismus *via* Übergangszustand [3] eindeutig bevorzugt ist.



Für eine umfassende Abklärung des Zusammenhangs zwischen Reaktivität und Stabilität der Methylquecksilberkomplexe war die Ausdehnung der Untersuchungen auf einen größeren Bereich von Liganden erforderlich. Die mittels Temperatursprungmethode erhaltenen Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Auftragung in Abb. 2 ( $\log k_{12}$  bzw.  $\log k_{21}$  vs.  $\Delta \log K = \log K_{\text{CH}_3\text{HgX}} - \log K_{\text{CH}_3\text{HgOH}}$ ) zeigt eine frappante Ähnlichkeit mit entsprechenden Diagrammen für Protonenübertragungsreaktionen (4),

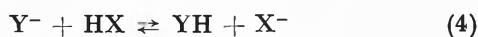


Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten von Methylquecksilberaustauschreaktionen bei 20°C und  $I = 0,1 \text{ M}$

X	$\log k_f$	$\log k_d$	$\log k_{12}$	$\log k_{21}$	$\Delta \log K$	$\log K_{\text{CH}_3\text{HgX}}$
Pyridin			4,33	8,98	-4,65	4,72
$\text{Cl}^-$			4,4	8,5	-4,12	5,25
2-PADA	9,2	3,4	5,4	9,0	-3,62	5,75
$\text{SCN}^-$			5,79	9,11	-3,32	6,05
$\text{Br}^-$	9,7	3,1	5,57	8,32	-2,75	6,62
$\text{J}^-$	9,7	1,1	7,15	7,92	-0,77	8,60
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$			7,08	7,30	-0,22	9,15
1-Methylchinaldinthion-4			7,7	7,4	0,33	9,70
<i>p</i> -Nitrothiophenolat			8,7	5,8	2,9	12,3
$\text{CN}^-$			8,9*	4,2*	4,7	14,1
$\text{OH}^-$						9,37

\*  $I = 0,5 \text{ M}$ , R. B. SIMPSON, *J. Chem. Physics* 46 (1967) 4775.

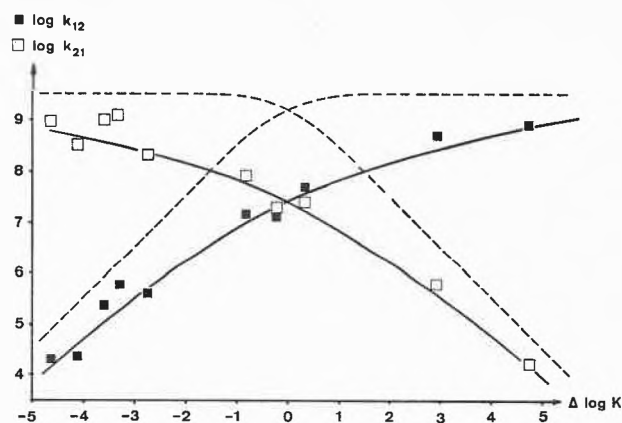


Abb. 2.  $\log k$ - $\Delta \log K$ -Abhängigkeit für Methylquecksilberübertragungsreaktionen. Von links nach rechts: Pyridin,  $\text{Cl}^-$ , 2-PADA,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ , 1-Methylchinaldinthion-4, *p*-Nitrothiophenolat,  $\text{CN}^-$

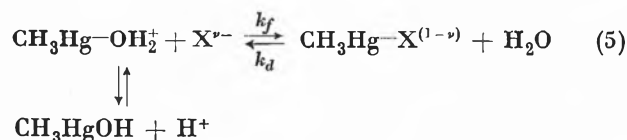
die von EIGEN<sup>3</sup> und seiner Schule eingehend untersucht worden sind. Die Beziehung zwischen  $\log k$  und  $\Delta \log K$  läßt sich durch die Koeffizienten

$$\alpha = \frac{d \log k_{12}}{d \Delta \log K} \text{ bzw. } \beta = \frac{d \log k_{21}}{d \Delta \log K} \text{ ausdrücken.}$$

Die gestrichelten Kurven zeigen den Verlauf für den Fall, daß exergonische  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ -Übertragungsreaktionen diffusionskontrolliert sind. Für  $\Delta \log K < 0$  wird dann  $\alpha = 1$  und  $\beta = 0$ , für  $\Delta \log K > 0$   $\alpha = 0$  und  $\beta = -1$ . Ein scharfer Übergang von  $1 > \alpha > 0$  bzw.  $0 > \beta > -1$  im Bereich  $\Delta \log K = 0$  wäre zu erwarten, wenn der Akzeptor während der Reaktion nicht in eine wesentlich andere elektronische Konfiguration überzugehen brauchte. Die Grenzwerte von  $\log k_{12}$  und  $\log k_{21}$  dürften wegen der verschiedenen Diffusionskoeffizienten von Edukten und Produkten leicht verschieden sein, was in Abb. 2 jedoch nicht berücksichtigt wurde. Die experimentellen Werte korrelieren gut mit den ausgezogenen Kurven, die zwar einen fließenderen Übergang von  $\alpha = 1$  zu  $\alpha = 0$  bzw.  $\beta = 0$  zu  $\beta = -1$  zeigen, jedoch für hinreichend große  $|\Delta \log K|$ -Werte den Grenzwert

für diffusionskontrollierte Reaktionen erreichen. Bemerkenswert ist, daß bei  $\Delta \log K = 0$  die Reaktionen bloß 2 Größenordnungen langsamer sind als im idealisierten Grenzfall. Gleiches Verhalten wurde bei Protonenübertragungen zwischen mittleren bis guten H-Brücken-Bildnern gefunden. Der Übergangszustand  $\ddagger$  des Reaktionsschemas (3) für den assoziativen Mechanismus muß also sehr leicht gebildet werden. Das ist verständlich, wenn man berücksichtigt, daß zwar Methylquecksilber bevorzugt die Koordinationszahl 1 betätigt, daß aber nach BARBIERI und BJERRUM<sup>4</sup> höhere Koordinationen bei den vergleichbaren Äthyl- und Butylquecksilberkomplexen durchaus realisierbar sind in wäßriger Lösung. Die 1:2-Komplexe sind allerdings nur schwache Assoziate. Beim  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  sind zwar bislang mit einzähnigen Liganden keine 1:2-Komplexe von meßbarer Stabilität festgestellt worden, und auch flexible Chelatbildner koordinieren nur einzähnig. Hingegen erzwingen hinreichend starre, geometrisch geeignete mehrzählige Liganden Chelatkomplexe. Dies führt zu einer erhöhten Komplexstabilität gegenüber vergleichbaren einzähnigen Liganden, was unsere Untersuchungen mit u. a. 2-PADA klar zeigen (vgl. Abb. 1).

Die vorläufigen Ergebnisse der Kinetik in saurer Lösung (5)



sind in Tabelle 1 aufgeführt. Obwohl infolge der hohen Geschwindigkeitskonstanten – es mußten äußerst verdünnte Lösungen verwendet werden – die experimentellen Fehler hier groß sind, steht doch fest, daß die Bildung von Methylquecksilberkomplexen – ausgehend von Methylquecksilberaquoion – praktisch diffusionskontrolliert erfolgt.

Es ist bekannt, daß eine an metallischen Zentren koordinierte Methylgruppe labilisierend auf *trans*-Liganden wirkt<sup>5</sup>. Die überaus schnellen Reaktionen von Methylquecksilberkomplexen sind aber offensichtlich nicht primär auf diesen Effekt zurückzuführen. Auch die Geschwindigkeit des  $\text{H}_2\text{O}$ -Austausches bei  $\text{HgCl}^+$  (6)



entspricht einer praktisch diffusionskontrollierten Reaktion<sup>6</sup>.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung dieser Arbeit.

G. GEIER und I. W. ERNI

Laboratorium für Anorganische Chemie  
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

<sup>2</sup> M. EIGEN, G. GEIER und W. KRUSE, *Essays in Coordination Chemistry*, Experientia-Supplementum IX (Birkhäuser, Basel 1964).

<sup>3</sup> M. EIGEN, *Angew. Chem.* 75 (1963) 489.

<sup>4</sup> R. BARBIERI und J. BJERRUM, *Acta Chem. Scand.* 19 (1965) 469.

<sup>5</sup> F. BASOLO und R. C. PEARSON, *Mechanismen in der anorganischen Chemie*, Stuttgart 1973, S. 286 ff.

<sup>6</sup> M. EIGEN und E. M. EYRING, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 636.

## Calcium Carrier Properties of Neutral Synthetic Ligands in Bulk Membranes\*

### Abstract

A group of electrically neutral, acyclic and lipophilic ligands have been found to induce a selective  $\text{Ca}^{2+}$  transport through PVC bulk membranes when a potential gradient is applied. An infrared spectroscopic study demonstrated the mobility of the carrier within the membrane. The system shows saturation of the current-voltage relationship typical for carrier mediated ion conduction.

Neutral carriers, such as valinomycin<sup>1</sup> and the macro-tetrolides<sup>2</sup>, have been described recently as inducing a selective transport of certain alkali metal cations through biological<sup>3</sup> and artificial bilayer<sup>4</sup> as well as through bulk membranes<sup>5</sup> (see also <sup>6</sup>). Some electrically charged antibiotics have been reported to have carrier properties for  $\text{Ca}^{2+}$ .<sup>7</sup>

We synthesized several lipid soluble, electrically neutral ligands<sup>8</sup> which selectively complex  $\text{Ca}^{2+}$  and may be used as components in highly selective  $\text{Ca}^{2+}$  mem-

<sup>1</sup> M. M. SHEMYAKIN, YU. A. OVCHINNIKOV, V. T. IVANOV, V. K. ANTONOV, A. M. SHKROB, I. I. MIKHALEVA, A. V. EVSTRATOV and G. G. MALENKOV, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 29 (1967) 834.

<sup>2</sup> W. KELLER-SCHIERLEIN and H. GERLACH, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* 26 (1968) 161.

<sup>3</sup> C. MOORE and B. C. PRESSMAN, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 15 (1964) 562; B. C. PRESSMAN, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 53 (1965) 1076.

<sup>4</sup> P. MUELLER and D. O. RUDIN, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 26 (1967) 398; D. C. TOSTESON, in *Molecular Mechanisms of Antibiotic Action on Protein Biosynthesis and Membranes*, E. MUÑOZ, F. GARCIA-FERRANDIZ and D. VAZQUEZ (eds.), Elsevier, Amsterdam 1972, p. 615.

<sup>5</sup> B. C. PRESSMAN, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 147 (1969) 753; H.-K. WIPF and W. SIMON, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 34 (1969) 707; H.-K. WIPF, A. OLIVIER and W. SIMON, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 1605.

<sup>6</sup> G. EISENMAN, G. SZABO, S. CIANI, S. McLAUGHLIN and S. KRASNE, *Progress in Surface and Membrane Science*, Vol. 6, J. F. DANIELLI, M. D. ROSENBERG und D. A. CADENHEAD (eds.), Academic Press, New York 1973; S. KRASNE, G. EISENMAN and G. SZABO, *Science* 174 (1971) 412.

<sup>7</sup> A. SCARPA and G. INESI, *FEBS Letters* 22 (1972) 273; D. T. WONG, J. R. WILKINSON, R. L. HAMILL and J. S. HORNG, *Arch. Biochem. Biophys.* 156 (1973) 578; B. C. PRESSMAN, *Federation Proc.* 32 (1973) 1698.

<sup>8</sup> D. AMMANN, E. PRETSCH and W. SIMON, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 1780.

\* Received October 29, 1973.



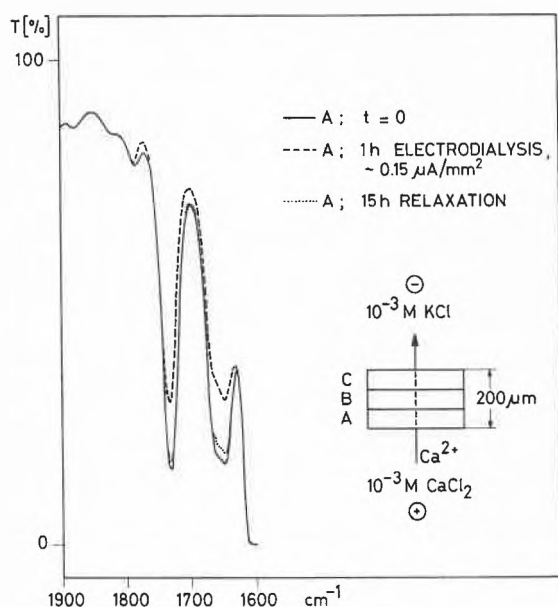


Fig. 3. Study of the Mobility of Carriers within the Membrane by IR Spectroscopy

## Artificial Intelligence\*

During the past few years pattern recognition and cluster analysis procedures<sup>1,2</sup> have been increasingly applied to the computer-aided interpretation of spectroscopic data of organic compounds. The user of such methods, however resolved to remain on a mathematically secure footing, is not insured against running afoul of spectroscopic irrelevancy or nonsense through misapplication. This is especially true if the objects to be classified do not outnumber the features used by a considerable margin.

Recently such methods were enlisted to demonstrate a relationship between mass spectra and pharmacological activity<sup>3</sup> for a group of 66 drugs. For this purpose an algorithm was developed that pigeonholes any compound in question as either a tranquilizer or a sedative from the intensities at 30 selected mass-to-charge ratios. The application of this algorithm to six further drugs was purported to compound the significance of the correlation found. A relationship between mass spectra and pharmacological activity would seem to be an intriguing possibility, but unfortunately the results cited above are irrelevant to it<sup>4</sup>.

To show how data can be moulded to lend apparent support to an absurd hypothesis we have constructed the following example:

The same set of drugs as used in the cited article was broken down into two classes: those with names made up of an even or odd number of characters. The corresponding mass spectra were taken from a collection compiled at the MIT MS-Laboratory in cooperation with Committee VI of the American Society for Mass

plexes of ligand I with  $\text{CaCl}_2$ .<sup>14</sup> A corresponding accumulation of ligand in section B and C is observed.

The initial ligand distribution within the membranes is fully restored ca. 30 hours after restacking the membranes in the absence of solution (see 15 hours relaxation curve in Fig. 3).

PETER WUHRMANN, ANDREW PETER THOMA and WILHELM SIMON

Laboratorium für Organische Chemie  
Eidgenössische Technische Hochschule, CH-8006 Zürich

- <sup>9</sup> D. AMMANN, E. PRETSCH and W. SIMON, *Anal. Letters* 5 (1972) 843 and *Tetrahedron Letters* 24 (1972) 2473.  
<sup>10</sup> W. E. MORF, D. AMMANN, E. PRETSCH and W. SIMON, presented at the IUPAC International Symposium on Selective Ion-Sensitive Electrodes, Cardiff, April 9-12, 1973.  
<sup>11</sup> G. J. MOODY, R. B. OKE and J. D. R. THOMAS, *Analyst* 95 (1970) 910.  
<sup>12</sup> P. LÄUGER, *Science* 178 (1972) 24.  
<sup>13</sup> G. EISENMANN, J. P. SANDBLOM and J. L. WALKER JR., *Science* 155 (1967) 965.  
<sup>14</sup> D. AMMANN, E. PRETSCH and W. SIMON, unpublished.

This work was supported by the «Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung» and the «Robert-Gnehm-Stiftung».

Spectrometry (one of the 66 spectra [Thioprazine] was not available).

A simple learning machine<sup>5</sup> using the intensities at 30 selected mass-to-charge ratios produced a decision vector capable of classifying the 65 compounds as having even or odd names with an accuracy of better than 95%. The six test compounds were all correctly assigned.

The reader is welcome to interpret this as an indication of a real correlation linking the parity of the name of a compound to its mass spectrum!

J. T. CLERC, P. NAEGELI and J. SEIBL \*\*

Department of Organic Chemistry  
Swiss Federal Institute of Technology  
CH-8006 Zürich (Switzerland)

\* Received November 13, 1973.

\*\* This article was submitted in August 1973 as a letter to the Editor of *Science*, where the paper<sup>3</sup> appeared, which is subject to our comment. Since we were not able to get a definite notice of acceptance for publication by *Science* up to now, we have withdrawn the letter and submitted it to *Chimia* (this journal).

<sup>1</sup> T. L. ISENHOUR and P. C. JURIS, *Anal. Chem.* 43 (1971) (10) 20 A, and references cited therein.

<sup>2</sup> B. R. KOWALSKI and C. F. BENDER, *Anal. Chem.* 44 (1972) 1405.

<sup>3</sup> KAI-LI H. TING, R. C. T. LEE, G. W. A. MILNE, M. SHAPIRO and A. M. GUARINO, *Science* 180 (1973) 417.

<sup>4</sup> «Toute bonne théorie doit remplir deux conditions:

1. Il faut qu'elle s'accorde avec l'expérience.
2. Il n'est pas moins nécessaire qu'elle soit philosophiquement vraie...

Un principe condamné par le sens commun est philosophiquement faux et ne peut être qu'une erreur scientifique.»

A. -S. COUPER, *Ann. Chim. et Physique*, 3<sup>e</sup> serie, 53 (1858) 469.

<sup>5</sup> N. J. NILSSON, *Learning Machines*, McGraw-Hill, New York 1965.

## Vortragsreferate

### 5. Internationales Farbensymposium\*

24. bis 28. September 1973 in Basel, unter dem Patronat der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft und der Basler Farnefabriken veranstaltet vom Schweizerischen Chemiker-Verband

#### Hauptvorträge

F. SONDHEIMER (University College London), *Nonbenzenoid Aromatic  $\pi$ -Electron Systems*\*\*

R. ZAHRADNIK (Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag),  *$\pi$ -Elektronen-Systeme mit offener Valenzschale*

R. ANLIKER (CIBA-GEIGY AG, Basel), *Chemie der optischen Aufheller*

E. FISCHER (The Weizmann Institute of Science, Rehovot), *Photochromic Compounds*

K. H. SCHÜNDEHÜTTE (Farnefabriken Bayer AG, Leverkusen), *Zyklische Azoniumverbindungen*\*\*

R. PRICE (Imperial Chemical Industries Ltd., Manchester), *Some Aspects of the Chemistry of Metal Complex Dyestuffs*\*\*

F. KEHRER (SANDOZ AG, Basel), *Neuere Entwicklungen in der Chemie organischer Pigmentfarbstoffe*\*\*

H. ZOLLINGER (Eidgenössische Technische Hochschule Zürich), *Interdisziplinäre Aspekte des Farbsehens beim Menschen*

H. KUHN (Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, Göttingen), *Farbstoffe als Funktionsmodelle*

#### Originalmitteilungen

E. VOGEL (Universität Köln), *Aromatizität und Geometrie bei [14] Annulenen*

Für Untersuchungen über Zusammenhänge zwischen «Aromatizität und Geometrie» wäre es wünschenswert, ein  $[4n+2]$ -Annulenen-System zu besitzen, bei dem sich der Annulenen-Ring durch sterische Effekte systematisch deformieren läßt. Diesen Anforderungen entspricht das [14] Annulenen-System mit Anthracen-Perimeter (Abb. 1), aus dem sich durch Einbau ver-



Abb. 1. [14] Annulenen-System mit Anthracen-Perimeter (X = variable Brücke)

schiedenartiger Brücken die Reihe der überbrückten [14] Annulene I bis V (in Abb. 2) ableiten läßt. Wie anhand von Mole-

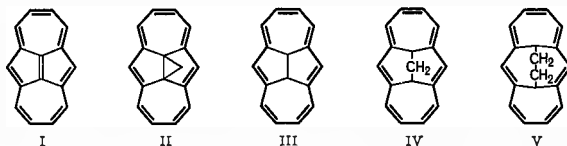


Abb. 2. Überbrückte [14] Annulene mit systematischer Abbeugung des [14] Annulenen-Rings

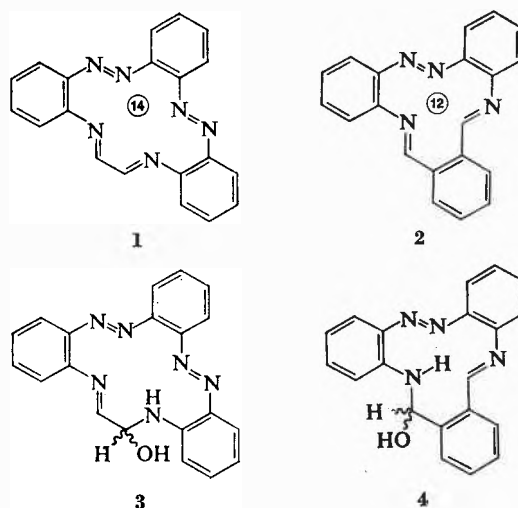
külmodellen (Dreiding- und Prentice-Hall-Modellen) leicht zu erkennen, erfährt in dieser Reihe der periphere [14] Annulenen-Ring eine progressive Abbeugung, wenn man von I nach V übergeht. Die [14] Annulenen-Reihe I bis V scheint somit ideal dafür geeignet, die *sterische Conditio* der Hückel-Regel mit Hilfe physikalisch-spektroskopischer und chemischer Untersuchungsmethoden einer experimentellen Prüfung zu unterziehen. Autoreferat

\* Ein ausführlicher Bericht über das Farbensymposium findet sich in der November-Nummer der *Chimia*, S. 604–8.

\*\* Der Vortrag wird zu einem späteren Zeitpunkt in *Chimia* abgedruckt.

P. SKRABAL (Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH Zürich), *Sind Benzoazaannulene aromatisch?*

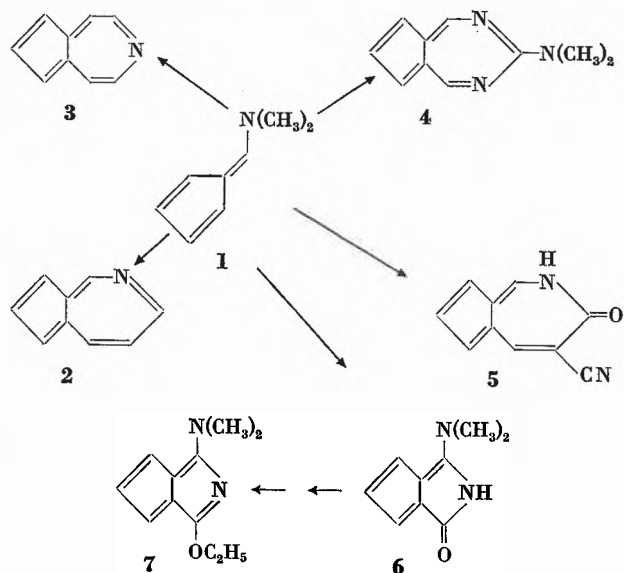
Stickstoffhaltige, konjugierte Makrozyklen beanspruchen sowohl von theoretischer Sicht als auch von der Sicht der Farbstoffchemie her großes Interesse. Die Benzoazaannulene 1 und 2 sind Vertreter dieser Verbindungsklasse. 1 besitzt ein potentiell aromatisches 14 $\pi$ -Elektronen-System, 2 jedoch ein potentiell *anti*-aromatisches 12 $\pi$ -Elektronen-System.



Die Synthese liefert nicht 1 und 2, sondern die Hydrate (Carbinolamine) 3 und 4. Die spektroskopischen und chemischen Eigenschaften von 3 unterscheiden sich wesentlich von jenen des Carbinolamins 4. Sie weisen auf eine ungewöhnliche Stabilisierung von 3 im Vergleich zu 4 und einigen linearen Modellverbindungen. Autoreferat

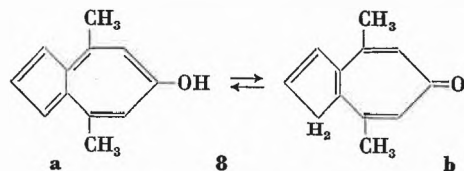
K. HAFNER (Technische Hochschule Darmstadt), *Neue heterozyklisch konjugierte  $\pi$ -Elektronen-Systeme*

Über den Einfluß von Heteroatomen im Perimeter auf Bindungsverhältnisse und Reaktivität von nichtbenzoiden  $\pi$ -Elektronen-Systemen liegen bisher nur vereinzelte Befunde vor. Um quantenchemische Voraussagen experimentell überprüfen und eventuell dem ausschließlich in der carbozyklischen Reihe definierten Gegensatz von alternierenden und nicht-alternierenden Systemen eine Analogie im Bereich heterozyklischer Verbindungen zur Seite stellen zu können, sind weitere Informationen erforderlich. Aus diesem Grund wurden, ausgehend von 6-Dimethylamino-pentafulven 1<sup>1</sup>, die Aza-azulene 2 bis 4<sup>2</sup>, das 5-Aza-azulenon 5<sup>3</sup> und das 2-Aza-pentalen 7<sup>4</sup> synthetisiert und deren chemische und physikalische Eigenschaften untersucht. Die Elektronenspektren von 2 bis 7 stehen in guter Übereinstimmung mit quantenchemischen Berechnungen und weisen ebenso wie Röntgenstrukturanalysen<sup>5</sup> von 2 (6-Dimethylamino-Derivat) und 4 auf eine nur verhältnismäßig geringe Störung der  $\pi$ -Elektronen-Systeme durch die Heteroatome hin. 5 liegt wie die isomeren Chinolone und Isochinolone ausschließlich in der gegenüber der tautomeren Lactim-Form um etwa 10 kcal/Mol energetisch bevorzugten Lactam-Form vor, während das carbozyklische Analogon 8 infolge einer nur geringen Energiedifferenz zwischen Keto- und Enol-Form ein lösungsmittelabhängiges Gleichgewicht auf-

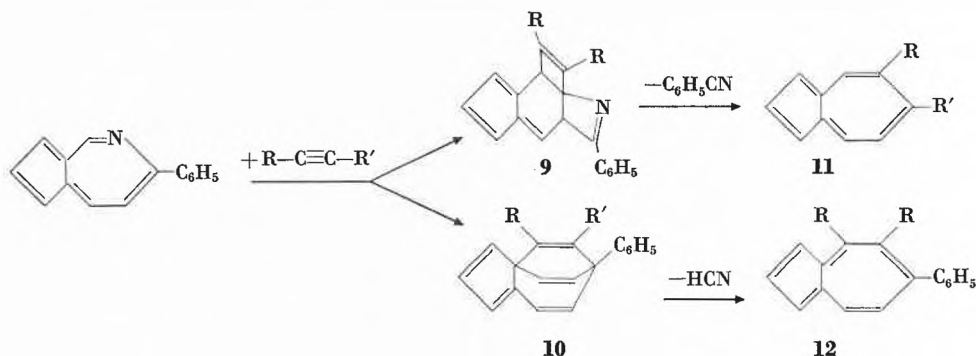


weist, bei dem jedoch **8a** überwiegt. Erwartungsgemäß liegt auch das 2-Aza-pentalenon **6** nur in der Lactam-Form vor.

Die chemischen Eigenschaften der Heterozyklen **2** bis **4** und **7** gleichen nur zum Teil denen ihrer carbozyklischen Analoga. Das 5-Aza-azulene **2** nimmt hinsichtlich seiner Reaktivität gegenüber elektrophilen und nukleophilen Agenzien eine Mittel-



stellung zwischen dem isomeren Chinolin bzw. Isochinolin und dem Azulene ein. Im Gegensatz zu diesen Systemen vereinigt sich **2** (6-Phenyl-Derivat) mit elektronenarmen sowie auch elektronenreichen Alkinen (Acetylenester, Inaminen) bei hö-



heren Temperaturen zu Cycloaddukten vom Typ **9** und **10**, deren Alder-Rickert-Spaltung zu den substituierten Azulenen **11** und **12** führt<sup>6</sup>. Die aus den Produkten erschlossene Orientierung der primären Adduktbildung weist auf eine über resonanzstabilisierte dipolare Zwischenstufen verlaufende 1,4-Addition der Alkine an **2** hin. Autoreferat

<sup>1</sup> K. HAFNER, K. H. VÖPEL, G. FLOSS und C. KÖNIG, *Org. Syn. Coll. V* (1973) 431.

<sup>2</sup> K. HAFNER und M. KREUDER, *Angew. Chem.* 73 (1961) 657; K. HAFNER *et al.*, *ibid.* 75 (1963) 35; U. MÜLLER-WESTERHOFF und K. HAFNER, *Tetrahedron Letters* 1967, 4341.

<sup>3</sup> K. HAFNER, *Pure Appl. Chem. Suppl.* 2 (1971) 1.

<sup>4</sup> K. HAFNER und F. SCHMIDT, *Angew. Chem.* 85 (1973) 450.

<sup>5</sup> H. J. LINDNER, *Chem. Ber.* 102 (1969) 2464; *ibid.* 103 (1970) 1828.

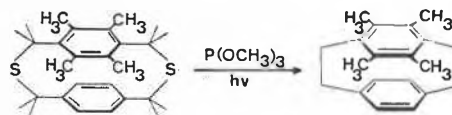
<sup>6</sup> K. HAFNER, J. HÄRING und W. JÄKEL, *Angew. Chem.* 82 (1970) 135.

W. JENNY, J. BRUHIN und A. DAVATZ (Universität Bern und CIBA-GEIGY AG, Basel), *Synthese und Eigenschaften nicht-ebenener aromatischer und heteroaromatischer Systeme*

Bekanntlich hat HÜCKELS ( $4n+2$ )-Regel den Anstoß gegeben zur Synthese einer großen Zahl *para*- und diatropischer, monozyklischer Moleküle, an welchen Aussagen der HMO-Theorie zum Problem der Aromatizität überprüft werden können. Noch recht spärlich sind aber experimentelle Beiträge im Zusammenhang mit Abweichungen von der für aromatische Systeme geforderten Koplanarität aller Ringatome.

Es wird über die Synthese und Eigenschaften von Mono- und Diaza-[2.2]paracyclophanen berichtet. Besonders hingewiesen wird auf die mit der Verbiegung der Pyridinringe und transannularen  $\pi\pi$ -Wechselwirkungen zusammenhängenden Veränderungen der spektroskopischen Eigenschaften (UV- und NMR-Spektren) der [2.2](2,5)Pyridinophane.

Ein kürzlich aufgefundener neuer Syntheseweg in die Cyclophanreihe<sup>1</sup> erlaubt den Aufbau unsymmetrischer [2.2]Paracyclophane, in welchen der eine Benzolring Elektronendonator- und der gegenüberliegende Elektronenakzeptoreigenschaften besitzt. Die Synthesen werden mit dem Ziel durchgeführt, intramolekulare Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplexe zu erhalten, für welche auch in Lösung sowohl der Abstand als auch die gegenseitige Orientierung von Donator und Akzeptor bekannt sind. Es wird über Untersuchungen in der Tetramethoxy- und Tetramethyl-[2.2]paracyclophanreihe berichtet. Die Einwirkung von Salpetersäure auf das photochemisch leicht zugängliche 4,5,7,8-Tetramethyl-[2.2]paracyclophan er-



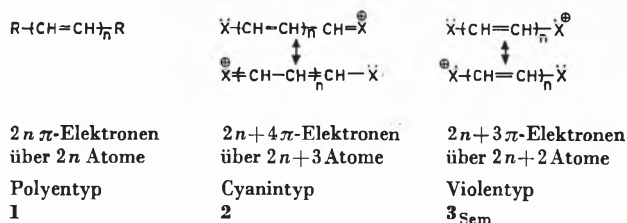
gibt bei  $-70^\circ$  tieffarbige Lösungen. Die intensive Färbung wird auf die Bildung eines intramolekularen Charge-Transfer-Komplexes zurückgeführt. Autoreferat

<sup>1</sup> J. BRUHIN und W. JENNY, *Tetrahedron Letters* 73 (15) (1973) 1215. J. BRUHIN, W. KNEUBÜHLER und W. JENNY, *Chimia* 27 (1973) 277.

S. HÜNIG (Institut für Organische Chemie, Universität Würzburg), *Vinyloge Radikalsalze*

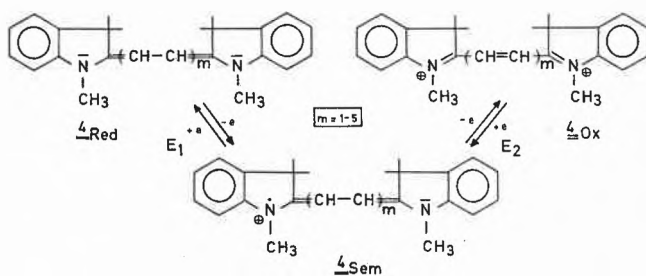
Der ausgiebig untersuchte Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution vinyloger *closed-shell*-Systeme spiegelt sich in den empirischen Beziehungen für die beiden Grenzfälle, den Polyentyp **1** und den Cyanintyp **2**.

Der Cyanintyp fällt durch seinen bathochromen Effekt auf, hervorgerufen durch starke  $\pi$ -Delokalisation infolge gerader  $\pi$ -Elektronen-Zahl über einer ungeraden Kettenatomzahl. Vinyloge



open-shell-Systeme, insbesondere vinyloge Radikationen  $3_{Sem}$  (Vinylentyp) sollten sich infolge ungerader  $\pi$ -Elektronen-Zahl über gerader Kettenatomzahl cyaninähnlich verhalten<sup>1</sup>.

Um diese zu gewinnen, wurden die Redoxsysteme 4,  $n = 1$  bis 5, synthetisiert<sup>2</sup>. Sie bieten die Möglichkeit, neben den UV/VIS-Spektren von  $4_{Sem}$  auch diejenigen von  $4_{Red}$  und  $4_{Ox}$  zu messen und empirisch zu vergleichen<sup>3</sup>.



Wie die Tabelle der langwelligen Absorptionsmaxima zeigt, verhalten sich die Stufen  $4_{Red}$  und  $4_{Ox}$  erwartungsgemäß polyenähnlich, während  $4_{Sem}$  mit  $\Delta\lambda_{max} \sim 120$  nm eindeutig cyaninartigen Charakter zeigt.  $4_{Sem}$  besitzt zwei langwellige Maxima,

	m	1	2	3	4	5
$4_{Red}$	nm	370	410	435	461	482
	$\Delta\lambda$		40	25	26	21
$4_{Sem}$	nm	774	884	996	1135	1290
	$\Delta\lambda$		110	112	139	155
$4_{Ox}$	nm	406	430	454	485	514
	$\Delta\lambda$		24	24	31	29

die sich recht genau berechnen lassen<sup>3</sup>. Wegen der Besetzung der obersten Bahn mit einem Elektron ist ohnehin mit zwei langwelligen Übergängen zu rechnen. Diese sind jedoch infolge Konfigurationswechselwirkung im Gegensatz zu den Cyaninen keine reinen Übergänge. Mit anderen heterozyklischen Endgruppen in  $3_{Sem}$  werden die gleichen Gesetzmäßigkeiten gefunden.

Autoreferat

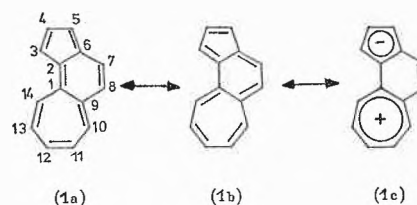
<sup>1</sup> S. HÜNIG, *Liebigs Ann. Chem.* 676 (1964) 32.

<sup>2</sup> S. HÜNIG, F. LINHART und D. SCHEUTZOW, *Angew. Chem.* 83 (1971) 293.

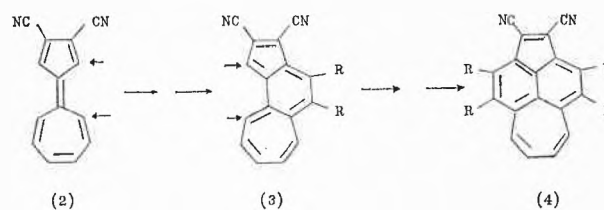
<sup>3</sup> Aus der Dissertation F. LINHART, Würzburg 1970.

H. PRINZBACH und H.-W. SCHNEIDER (Universität Freiburg im Breisgau), «Phenazulen», *Synthese stabiler Derivate über [12 + 2] Additionen an 8,9-Dicyan-sesquifulvalen*

Der  $C_{14}H_{10}$ -Kohlenwasserstoff «Phenazulen» (1) (Didehydro-cycloheptatrieno [e] inden; Tricyclo [7.5.0.0.2<sup>6</sup>] cyclotetradeca-1,3,5,7,9,11,13-heptaen) ist ein  $14\pi$ -Perimeter-Molekül, das wegen der transannularen Bindungen zwischen C (1)/C (9) und C (2)/C (6) als höheres Homologes des Azulens gelten kann. Im Einklang mit der durch die Grenzstrukturen (1a) bis (1c) angedeuteten  $\pi$ -Elektronen-Dichteverteilung wurden in mehreren quantenmechanischen Arbeiten<sup>1</sup> für dieses konformativ fixierte Annulen eine signifikante Resonanzstabilisierung und eine beträchtliche Polarität postuliert.



Ausgehend vom Dicyansesquifulvalen (2) konnten über  $\alpha, \omega$ -Addition<sup>2</sup> von elektronenreichen Olefinen (Enoläther, Enamine) mehrere Phenazulen-Derivate des Typs (3) synthetisiert werden<sup>3</sup>. UV- und <sup>1</sup>H-NMR-spektrometrische Daten weisen diese als [14]Annulene mit  $\pi$ -Elektronen-Delokalisierung und hoher Polarität aus. Die Phenazulene (3) reagieren mit elektronenreichen (Enoläther, Enamine) und elektronenarmen Partnern (Acetylendicarbonester, Tetracyanäthylen, Chloranil) zu 1:1-Addukten, welche einen neuen Zugang zu den Azepleiadylenen (4) eröffnen<sup>4</sup>.



Autoreferat

<sup>1</sup> R. ZAHRADNIK, *Angew. Chem.* 77 (1965) 1097; *Angew. Chem.* (Internat. Ed.) 4 (1965) 1039; B.A. HESS JR., *J. Org. Chem.* 36 (1971) 3418; J. LINDNER, Privatmitteilung; s. auch T.N. NAKAJIMA, *Fortschr. chem. Forsch.* 52 (1972) 1.

<sup>2</sup> H. PRINZBACH, *Pure Appl. Chem.* 28 (1971) 281.

<sup>3</sup> H. PRINZBACH und H.-W. SCHNEIDER, *Angew. Chem.*, im Druck.

<sup>4</sup> H. PRINZBACH, L. KNOTHE und H.-W. SCHNEIDER, *Angew. Chem.*, im Druck.

URS P. WILD (Laboratorium für physikalische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich), *Farbe von Molekülen in angeregten Zuständen*

Wenn man von der Farbe eines Farbstoffes spricht, denkt man an eine Eigenschaft, die sich aus dem Absorptionsspektrum des Grundzustandes  $S_0$  der entsprechenden Farbstoffmoleküle ergibt. Moleküle können jedoch auch in angeregten Zuständen existieren und so einem Chamäleon gleich ihre Farbe ändern.

Das Verhalten eines Moleküls nach der Absorption eines Photons kann in einem Jablonski-Schema am übersichtlichsten dargestellt werden<sup>1</sup>. Entlang dem Desaktivierungsweg nehmen der angeregte Singlettzustand  $S_1$  und der Triplettzustand  $T_1$  eine ausgezeichnete Stellung ein. Die Lebenszeiten dieser Zustände sind relativ lang ( $S_1 = 10^{-8}$  s,  $T_1 = 10^{-3} - 10$  s), und sie können mit spektroskopischen Methoden erfaßt werden. Angeregte Zustände unterscheiden sich in vielen Eigenschaften vom Grundzustand  $S_0$ : sie besitzen verschiedene chemische Reaktivitäten, andere Geometrien, sie haben unterschiedliche Dipolmomente und – was uns hier ganz besonders interessiert – auch verschiedene Absorptionsspektren. Jeder Zustand  $S_0$ ,  $S_1$  und  $T_1$  hat ein eigenes Absorptionsspektrum und somit auch eine eigene Farbe.

Mit semiempirischen quantenchemischen Methoden ist es möglich, die Absorptionsspektren der entsprechenden Zustände zu berechnen. Abb. 1 zeigt als Beispiel die Absorptionsspektren, die mit der PPP-Methode am *trans*-Thioindigo erhalten wurden<sup>2</sup>. Die Höhe der vertikalen Striche ist proportional zur be-

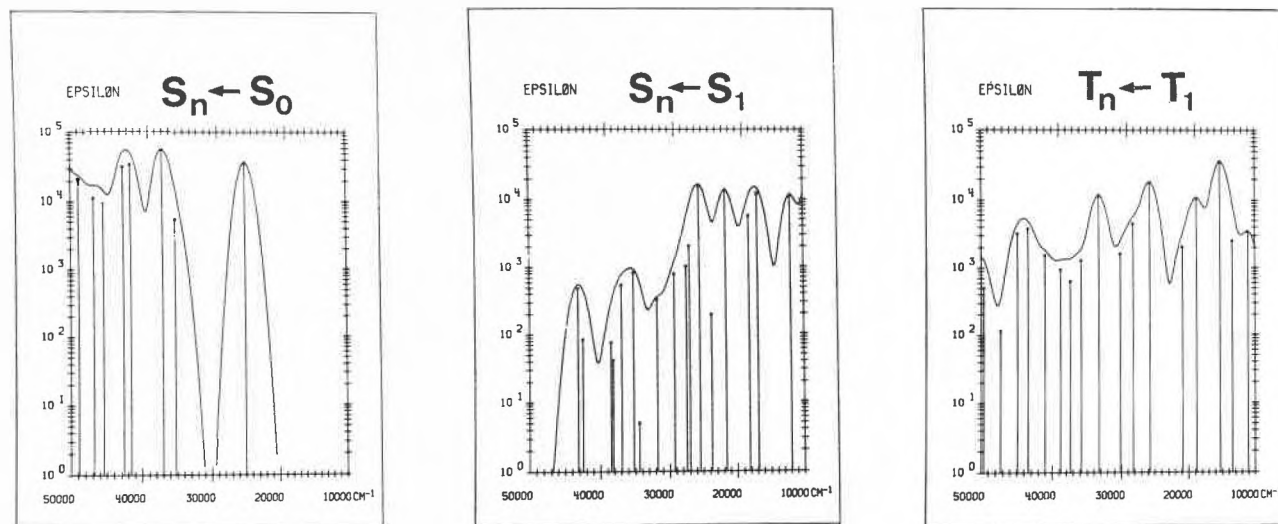


Abb. 1. Mit der PPP-Methode berechnete Absorptionsspektren  $S_n \leftarrow S_0$ ,  $S_n \leftarrow S_1$  und  $T_n \leftarrow T_1$  von *trans*-Thioindigo

rechneten Oszillatorstärke. Die Epsilon-Kurve wurde unter der Annahme gaußförmiger Linienformen berechnet, und sie veranschaulicht, wie das Absorptionsspektrum etwa aussehen könnte. Die eingezeichneten Übergänge sind spin-erlaubt und haben Extinktionskoeffizienten von gleicher Größenordnung.

Im Spektrum des Grundzustandes  $S_n \leftarrow S_0$  dominiert ein Elektronenübergang im sichtbaren Gebiet, der im wesentlichen für die rote Farbe von Thioindigo verantwortlich ist. Im Absorptionsspektrum  $S_n \leftarrow S_1$  des ersten angeregten Singlettzustandes fällt sofort die große Zahl von elektronischen Übergängen im Sichtbaren und im nahen Infrarotgebiet auf. Da diese Rechenverfahren für höher angeregte Zustände im allgemeinen recht unsicher werden, ist der genauen Lage der Banden keine Beachtung zu schenken. Auch der Abfall der Anzahl der Elektronenübergänge oberhalb  $30000 \text{ cm}^{-1}$  ist auf die beschränkte Zahl der berücksichtigten Konfigurationen zurückzuführen. Das Absorptionsspektrum des Triplettzustandes  $T_n \leftarrow T_1$  zeigt ebenfalls eine große Zahl Banden im Sichtbaren und im nahen Infrarotgebiet. Dieses Verhalten ist in Abb. 2 rein qualitativ zusammengestellt. Die meisten Farbstoffmoleküle haben eine relativ große Energiedifferenz zwischen  $S_0$  und  $S_1$ ; die höheren Niveaus  $S_2$ ,  $S_3$ , usw. folgen sich sehr dicht. Aus dieser einfachen Beobachtung kann man sogleich das Absorptionsspektrum  $S_n \leftarrow S_1$  abschätzen. Da bereits  $S_1$  sehr hoch liegt, sind die  $S_n \leftarrow S_1$ -Banden sehr stark ins Sichtbare und nahe Infrarotgebiet verschoben.

Ähnliches gilt auch für das Triplettenspektrum. In einer gewissen Näherung kann man zeigen, daß jedem angeregten Singlettniveau ein tieferes Triplettniveau entspricht. Auch das  $T_n \leftarrow T_1$ -Absorptionsspektrum wird Elektronenübergänge im Sichtbaren und im nahen Infrarotgebiet aufweisen.

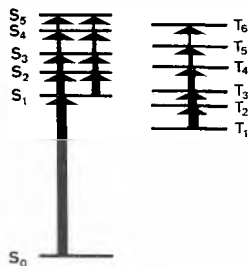


Abb. 2. Qualitatives Termschema von Farbstoffmolekülen. Die  $S_n \leftarrow S_0$ - und  $T_n \leftarrow T_1$ -Spektren sind gegenüber dem  $S_n \leftarrow S_0$ -Spektrum in das Sichtbare und in das nahe Infrarot-Spektralgebiet verschoben

Aus diesem allgemeinen Verhalten läßt sich die folgende Regel\* aufstellen:

$S_1$ - und  $T_1$ -Zustände sind farbiger als  $S_0$ .

Das heißt ganz einfach, daß im allgemeinen bei den angeregten Zuständen mehr und intensivere Absorptionsbanden im sichtbaren Gebiet auftreten. Ja, viele Substanzen, die im Grundzustand farblos sind und nur im UV absorbieren, werden erst in den angeregten Zuständen zu Farbstoffen.

Das Auftreten von intensiven Absorptionsbanden im sichtbaren Gebiet ist an den folgenden Triplett-Triplett-Spektren<sup>3,4</sup> sehr schön zu erkennen: Protoporphyrin-IX-dimethylester<sup>5</sup>, Psoralen<sup>6</sup>, Bergaptol<sup>6</sup>, Xanthotoxin<sup>6</sup>, Chinolin<sup>7</sup>, Isochinolin<sup>7</sup> und Naphthalin<sup>8</sup>. Das Triplett-Triplett-Spektrum von Naphthalin kann im Rahmen der MO-Theorie unter Berücksichtigung von drei Arten von Auswahlregeln, die erstens auf den Symmetrieverboten, zweitens dem Coulson-Rushbrooke-Theorem und drittens auf der Eigenschaft, daß eine erlaubte  $T_n$ -Konfiguration in bezug auf  $T_1$  einfach angeregt sein muß, gut verstanden werden.

Das Auftreten der Farbe des Triplettzustandes läßt sich in einem Experiment sehr schön zeigen. Wenn man Chrysen mit einer Konzentration von  $10^{-4} \text{ M}$  in Plexiglas einpolymerisiert und die entsprechende Probe mit einer starken Xenonlampe belichtet, wird eine stationäre Triplettkonzentration aufgebaut, die durch ihre prächtig rote Farbe leicht zu erkennen ist.

Autoreferat

\* Interessant sind natürlich immer Systeme, die von einer Regel abweichen. Neben Azulen zeigen auch – was weniger bekannt ist – Nitroso-Verbindungen und Thioketone Termschemas mit großem  $S_2 \leftarrow S_1$ -Abstand. Alle diese Ausnahmen sollten ein interessantes Verhalten der photophysikalischen Primärprozesse zeigen.

<sup>1</sup> URS P. WILD, *Chimia* 27 (1973) 421.

<sup>2</sup> HERBERT KÄNZIG, Dissertation ETH-z Nr. 5150 (1973).

<sup>3</sup> URS B. RANALDER, HERBERT KÄNZIG und URS P. WILD, *Appl. Spectroscopy* 1974 (Januar/Februar).

<sup>4</sup> HERBERT KÄNZIG, REGULA LORENZ und URS P. WILD, *Appl. Spectroscopy* 1974 (Januar/Februar).

<sup>5</sup> H. GRIESSER, Diplomarbeit ETH-z, 1973.

<sup>6</sup> OTTO WEIBEL und URS P. WILD, in Vorbereitung.

<sup>7</sup> URSULA T. KREIBICH und URS P. WILD, *J. Mol. Spectrosc.* 47(1973) 189.

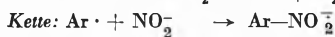
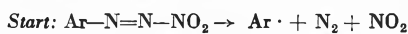
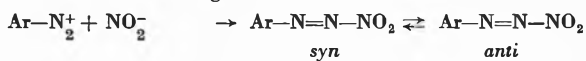
<sup>8</sup> URS P. WILD, HERBERT KÄNZIG und URS B. RANALDER, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 2724.

H. J. OPGENORTH und C. RÜCHARDT (Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg im Breisgau), *Die Reaktion aromatischer Diazoniumsalze mit Nitrit-Ionen*

Die Reaktion aromatischer Diazoniumsalze mit Nitrit-Ionen zu Nitroaromaten hat zwar präparativ keine große Bedeutung; ihre Untersuchung erscheint jedoch wichtig, da es sich um eine potentielle Störreaktion der Diazotierungsreaktion handelt.

*A priori* kommt als Mechanismus eine direkte nukleophile Substitution oder – wie bei ihrer kupferkatalysierten Variante – eine Radikalkettenreaktion in Frage. Durch Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit und der Reaktionsordnung in Anwesenheit und Abwesenheit von Sauerstoff und anderer Inhibitoren wird auf einen Radikalkettenmechanismus geschlossen. Eine allgemeine kinetische Analyse aller prinzipiell plausiblen Kettenstart- und -abbruchreaktionen läßt die wenigen, mit der experimentell bestimmten Reaktionsordnung übereinstimmenden Fälle erkennen.

Aus dem Einfluß einer zugesetzten organischen Zweitphase auf die Kinetik und die Produkte der Reaktion wird folgendes Reaktionsschema abgeleitet:

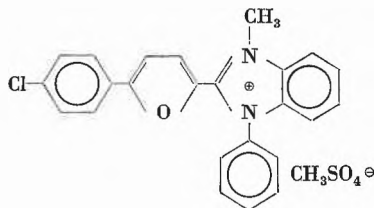


Eine ausführliche Publikation ist in *Liebigs Annalen der Chemie* vorgesehen.

Autoreferat

HORST HARNISCH (Farbenforschung 3, Bayer AG, Leverkusen), *Über die Chemie der 2-Benzimidazol-5-phenyl-furan-Aufheller*

Die Titelverbindungen<sup>1</sup> sind überwiegend rotstichige, chloritbeständige, ergiebige Weißtöner, die besonders in Form ihrer Quartärsalze, z. B. I, zum Aufhellen von PAN dienen.



Die erste Stufe ihrer Herstellung besteht in der Arylierung von Furan-2-carbonsäure oder Furfural nach MEERWEIN<sup>2</sup>. Nebenreaktionen sind Diazoharzbildung und die konkurrierende Sandmeyer-Reaktion. Besonders günstig lassen sich *Dichlorphenyl-furan-carbonsäuren* und -aldehyde in reiner Form gewinnen (Reinausbeute > 70% der Theorie).

Die Kondensation der 5-Arylfuran-2-carbonsäuren mit *o*-Phenylendiaminen verläuft mit weniger guten Ausbeuten als die der entsprechenden Thiophenverbindungen (aminolytische Furanringöffnung!). Bei der Umsetzung der 5-Arylfuran-2-aldehyde mit *o*-Phenylendiaminen neigen die zunächst gebildeten Azomethine zur Disproportionierung. *N*-unsubstituierte *o*-Phenylendiamine reagieren leicht zu Bisazomethinen, die intramolekular disproportionieren, während Monoazomethine leicht intermolekular disproportionieren. Hierbei entstehen je zur Hälfte das gewünschte Benzimidazol und die ringoffene  $-\text{CH}_2-\text{NH}-$ Verbindung, die sich nicht glatt zum Benzimidazol dehydrieren läßt. Vermieden werden die ausbeutemindernden Disproportionierungsreaktionen durch Einhaltung eines niedrigen Temperaturbereiches (10 bis 28°C) während der

Kondensation und der nachfolgenden Dehydrierung<sup>3</sup>. Auf diese Weise werden annähernd quantitative Ausbeuten an reinen Benzimidazol-Aufhellern erzielt.

Fluoreszenzintensität, Ton und Lichtechtheit dieser Weißtöner werden durch Chlorsubstitution am Phenylring und Phenylsubstitution am sekundären Benzimidazol-Stickstoff günstig beeinflusst. Durch Protonierung oder Quaternierung wird die Fluoreszenz erheblich verstärkt, ohne daß eine unerwünschte Grünverschiebung des Tones eintritt.

Autoreferat

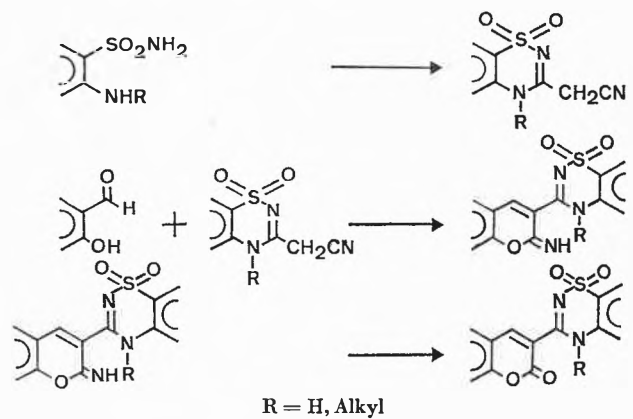
<sup>1</sup> DOS 1469227, DOS 1545846, DOS 1594841.

<sup>2</sup> R. ODA *et al.*, *Chem. Abstr.* 44 (1950) 5314, 45 (1951) 7519, 47 (1953) 2164, 48 (1954) 1935. ST. MALINOWSKI, *Chem. Abstr.* 48 (1954) 13678.

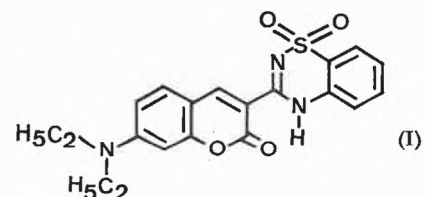
<sup>3</sup> Deutsche Patentanmeldung Nr. P 2346316, 3.

W. KOCH (SANDOZ AG, Basel), *Synthesen und Wirkungsweise neuer fluoreszierender Cumarinderivate*

Die Untersuchungen von C. WHEELOK<sup>1</sup> und W. R. SHERMAN<sup>2</sup> haben gezeigt, daß sich die in 7-Stellung eine Elektronen-Donator-Gruppierung aufweisenden Cumarinderivate durch besonders intensive Fluoreszenzeigenschaften auszeichnen. Unter den unzähligen Verbindungen, die seit nahezu 25 Jahren zum Einsatz kommen<sup>3</sup>, nehmen in der Tat die neueren Abkömmlinge des 7-Amino-3-phenyl-cumarins zur Spinnmasse-Aufhellung eine Sonderstellung ein<sup>4</sup>. Die Einführung heterozyklischer Systeme vom Typus Benzimidazol, Benzthiazol und Benzoxazol in 3-Stellung ist mit einer sehr starken bathochromen Verschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden verbunden, die den Übergang zur eigentlichen Farbstoffchemie bedeutete. Eine Weiterentwicklung dieser Idee stellen die heutigen Systeme dar, *i. e.* Cumarine mit elektronenanziehenden Heterosystemen in 3-Stellung. Im Vordergrund stehen dabei 1,2,4-Benzothiadiazin-1,1-dioxidderivate:



Diese in vielen Lösungsmitteln nur schwach fluoreszierenden Modelle zeichnen sich in der Polyestermatrix durch sehr hohe Fluoreszenzquantenausbeuten aus. Anhand einer dreidimensionalen Röntgenstrukturanalyse<sup>5</sup> und Absorptions- und Fluoreszenzmessungen im kristallinen Zustande einerseits, in flüssiger und Polyestermatrix andererseits wurde auf die Geometrie und Konformation des Dispersionsfarbstoffes 3-(7-Diäthylamino)-cumarin-3-yl-4-H-1,2,4-benzothiadiazin-1,1-dioxid (I) im Polyestersubstrat eingegangen:



Es zeigte sich, daß die röntgenographisch ermittelte Geometrie mit quasi koplanarer Anordnung der beiden planaren Heterosysteme mit der Konformation im gelösten Zustande nicht identisch ist. Da in der Polyestermatrix der Übergang vom Grundzustand in den angeregten Singulettzustand mit keiner konformationellen Änderung verbunden ist, folgt, daß die beiden Heterosysteme auch im fluoreszierenden Zustande gegeneinander leicht verdreht sind<sup>6</sup>. Autoreferat

<sup>1</sup> C. WHEELOCK, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 1348.

<sup>2</sup> W. R. SHERMAN *et al.*, *Anal. Chem.* 40 (1968) Nr. 4, S. 803.

<sup>3</sup> W. KOCH, *Chimia* 26 (1972) 83.

<sup>4</sup> R. ZWEIDLER, *Textilveredlung* 4 (1969).

<sup>5</sup> Ausgeführt von H. P. WEBER und T. J. PETCHER.

<sup>6</sup> W. HERBST, W. KOCH, T. J. PETCHER und H. P. WEBER, Publikation in Vorbereitung.

J. KELEMEN (CIBA-GEIGY AG, Basel) und A. E. SIEGRIST (Universität Fribourg und CIBA-GEIGY AG, Basel), *Zur Stokesschen Verschiebung polarer Stilbenderivate*

Die Stokessche Verschiebung ( $\Delta\tilde{\nu}_s$ ) spielt eine wesentliche Rolle bei Überlegungen bezüglich technischer Verwertbarkeit fluoreszierender Materialien, wie optische Aufheller und Fluoreszenzfarbstoffe. Sie wird als die Wellenzahldifferenz der Bandenschwerpunkte des Absorptions- und des Emissionsbandes definiert und setzt sich nach Gl. (1)

$$\Delta\tilde{\nu}_s = \Delta\tilde{\nu}_{00} + \Delta\tilde{\nu}_a + \Delta\tilde{\nu}_e \quad (1)$$

aus folgenden Beiträgen zusammen:

a) der Wellenzahldifferenz zwischen den 0,0-Übergängen,

$$\Delta\tilde{\nu}_{00} = \tilde{\nu}_{0a} - \tilde{\nu}_{0e}, \quad (2)$$

b) der Wellenzahldifferenz zwischen dem Bandenschwerpunkt ( $\tilde{\nu}_{sa}$ ) und dem 0,0-Übergang ( $\tilde{\nu}_{0a}$ ) der Absorption,

$$\Delta\tilde{\nu}_a = \tilde{\nu}_{sa} - \tilde{\nu}_{0a}, \quad (3)$$

c) der Wellenzahldifferenz zwischen dem 0,0-Übergang ( $\tilde{\nu}_{0e}$ ) und dem Bandenschwerpunkt ( $\tilde{\nu}_{se}$ ) der Emission,

$$\Delta\tilde{\nu}_e = \tilde{\nu}_{0e} - \tilde{\nu}_{se}. \quad (4)$$

$\Delta\tilde{\nu}_{00}$  hängt mit den intermolekularen Wechselwirkungen zusammen. Bei Abwesenheit von CT- und Wasserstoffbindungs-Wechselwirkungen zeigt  $\Delta\tilde{\nu}_{00}$  eine quadratische Abhängigkeit von den Dipolmomentänderungen ( $\vec{\mu}_e - \vec{\mu}_g$ ), wobei  $\vec{\mu}_g$  bzw.  $\vec{\mu}_e$  das Dipolmoment des gelösten Stoffes im Grund- bzw. im Anregungszustand bedeutet (Lippert-Beziehung<sup>1</sup>).

An einer Anzahl polarer Stilbenderivate wurde der Beitrag von  $\Delta\tilde{\nu}_{00}$  (in DMF) in Abhängigkeit von theoretisch berechneten Dipolmomentänderungen mit Hilfe der Lippertschen Gleichung diskutiert.

Die Beiträge von  $\Delta\tilde{\nu}_a$  und  $\Delta\tilde{\nu}_e$  hängen hauptsächlich mit der Intensitätsverteilung der totalsymmetrischen Schwingungsteilbanden des Absorptions- bzw. Emissionsbandes zusammen (Franck-Condon-Prinzip).

Daß die Intensitätsverteilung auch von der Art des Lösungsmittels abhängig sein kann, wurde am Beispiel des Fluoreszenzspektrums von 2-(Stilben-4-yl)-5,6-dimethoxy-2H-benzotriazol gezeigt. In DMF beobachtet man eine etwas längere Progression der Schwingungsteilbande als in Cyclohexan. Dieses Verhalten läßt sich unter Zuhilfenahme des Onsagerschen Reaktionsfeldmodelles und des Franck-Condon-Prinzips verstehen<sup>2</sup>. Autoreferat

<sup>1</sup> E. LIPPERT, *Z. Naturforsch.* 20a (1955) 541; *Z. Elektrochem.* 61 (1957) 962.

<sup>2</sup> Wir danken Herrn Prof. Dr. H. LABHART für diesen Hinweis.

E. GANZ, H. LOELIGER, H. R. STADELMANN und R. F. ZÜRCHER\* (CIBA-GEIGY AG, Basel, und Universität Basel\*), *Fluoreszenz und Aufhelleffekt*

Die unterschiedlichen Weißeffekte von Aufhellern auf Substraten lassen sich aufgrund ihrer spektralen Eigenschaften und Fluoreszenzquantenausbeuten verstehen. Asymmetrische Gauß-Kurven dienen als Modelle für die Kubelka-Munk-Funktion  $\frac{K}{S}$  der Aufheller auf dem Substrat und für die Fluoreszenzintensitätsverteilung. Die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes wird vorausgesetzt:

$$\frac{K}{S} = \frac{E^1}{S} \cdot c.$$

$E^1$  = spezifische Extinktion

$c$  = Konzentration des Aufhellers auf dem Substrat in Prozent

Anhand dieser Modelle wird gezeigt, wie die auf eine mittlere Tageslichtintensitätsverteilung  $D_{65}$  bezogene integrale Absorption und damit auch die integrale Fluoreszenzintensität je nach spektraler Lage des Extinktionsmaximums, Größe der spezifischen Extinktion, Konzentration des Aufhellers auf dem Substrat und Fluoreszenzquantenausbeute variieren.

Die Überlegungen am Modell werden mit experimentellen Untersuchungen verglichen. Es wird gezeigt, wie durch Messungen entschieden werden kann, wieviel die äußere Fluoreszenzquantenausbeute und die integrale Tageslichtabsorption zur Fluoreszenz eines Aufhellers beitragen. Es erweist sich, daß ein von PESTEMER *et al.*<sup>1</sup> angegebenes Näherungsverfahren zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute im allgemeinen nicht zu richtigen Werten führen kann, da die Abhängigkeit von der integralen Tageslichtabsorption nur unvollständig berücksichtigt ist.

Die Messungen der obenerwähnten Größen der aufgehellten Proben und des blindgefärbten Substrates werden sowohl nach der Methode von EITTE und GANZ<sup>2</sup> wie auch mit einem Fluoreszenzspektrographen mit Anregungs- und Emissionsmonochromator durchgeführt. Die Weißgradbestimmung erfolgt auf einem Zeiß-RFC-3-Gerät<sup>3</sup>.

Die Auswertung von Konzentrationsreihen erlaubt eine Auftrennung des totalen Weißgrades in Anteile, die herrühren von der Reemission des Substrates (Grundweiß), von der Absorption des Aufhellers (Eigenfarbe) und von seiner äußeren und inneren Fluoreszenz. Der Weißgradbeitrag des Aufhellers zufolge seiner äußeren Fluoreszenz, vermindert um den (negativen) Beitrag zufolge seiner Absorption, ergibt den totalen Weißgradbeitrag des Aufhellers auf dem Substrat. Eine Differenz zwischen den Weißgradbeiträgen zufolge der inneren und äußeren integralen Fluoreszenz tritt im allgemeinen erst bei hohen Konzentrationen auf. Sie wird durch den fortgesetzten Prozeß der Reabsorption und Reemission der Fluoreszenzstrahlung im Bereich der Überlappung von Absorption und Fluoreszenz des Aufhellers verursacht (Cascading [ALLEN<sup>4</sup>]). Die Weißgradinversion bei hohen Konzentrationen ist eine Folge des Zusammenwirkens der Weißgradbeiträge von innerer Fluoreszenz (positiv), Absorption (negativ) und Reabsorption/Reemission des Aufhellers. Autoreferat

<sup>1</sup> M. PESTEMER, H. THEIDEL und A. WAGNER, *Melliand Textilber.* 51 (1970) 75.

<sup>2</sup> D. EITTE und E. GANZ, *Textilveredlung* 3 (1968) 389.

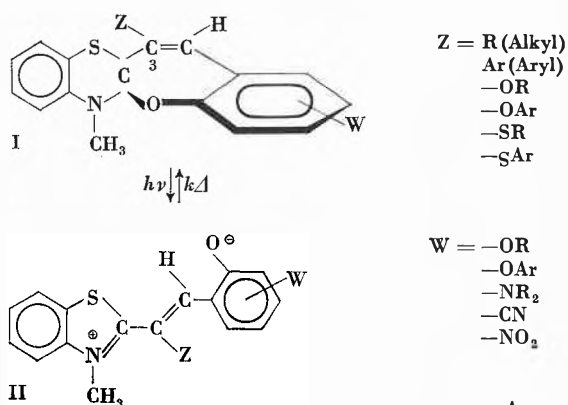
<sup>3</sup> Wir danken Herrn G. ANDERS für die Weißgradbestimmungen.

<sup>4</sup> E. ALLEN, *J. Color & Appearance* 1 (1972) 28.

A. SAMAT, F. GARNIER, R. GUGLIEMETTI und J. METZGER (Universität Aix-Marseille III, Marseille), *Zusammenhänge zwischen Struktur und photochromem Verhalten einiger Benzthiazolin-spiropyrane*

17 Spiropyrane der Benzthiazolinreihe I wurden hergestellt, und die Kinetik der thermischen Bleichung ihrer offenkettigen

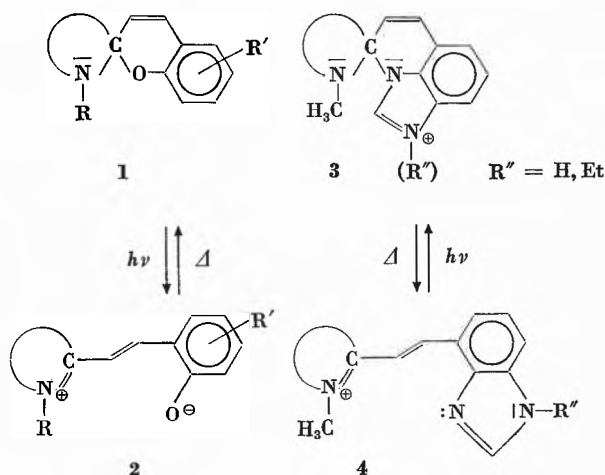
photoisomeren Merocyanine II wurde quantitativ bestimmt (Flash-Photolyse und Ultrarapidspektrometrie). Von allen möglichen Substitutionsstellungen der Struktur I spielt die Stellung 3 die wichtigste Rolle: die thermische Zyklisierungsgeschwindigkeit der offenkettigen Photomerocyanine hängt vom sterischen Effekt der in dieser Stellung vorhandenen Substituenten Z ab. Je stärker dieser Effekt wirkt, desto schneller verläuft die Bleichungsreaktion. Der elektronische Effekt der gleichen Substituenten, obwohl nicht bestimmend, zeigt dennoch eine gewisse Bedeutung und wirkt in folgendem Sinne ein, daß die Zyklisierungsgeschwindigkeit mäßig verlangsamt wird, wenn eine elektronenanziehende Gruppe in Stellung 3 steht. Eine besondere Rolle spielt die -OR- (oder -OAr-)Gruppe: durch ihre Chelatisierung mit einem aciden *ortho*-Wasserstoffatom des aromatischen Ringes wird die offenkettige «flache» Struktur des Merocyanins stark stabilisiert. Energierechnungen wurden mittels klassischer (van der Waalscher) und quantenmechanischer (EHT-CNDO) Methoden durchgeführt, um den Einfluß der intramolekularen Wechselwirkung zu schätzen. Ein interessantes Ergebnis dieser Rechnungen ist, daß der Grundzustand eines Photomerocyanins dieser Benzthiazolinreihe eine teilweise *gauche*-Konformation haben soll.



Autoreferat

H. BALLI und A. KELLER (Universität Basel), *Synthese und thermoreversible Photobleichung modifizierter Styrylfarbstoffe*

Das wissenschaftliche und technische Interesse an reversibel photokolorierbaren und photobleichbaren Molekülen hat zu einer äußerst umfassenden Bearbeitung der Klasse der Spiropyrane 1 / Merocyanine 2 geführt<sup>1</sup>:



Mit der Strukturvariation von 1 / 2 zu 3 / 4 gelang der Aufbau neuartiger, thermoreversibel photobleichbarer modifizierter Styrylfarbstoffe. - Im Referat werden behandelt:

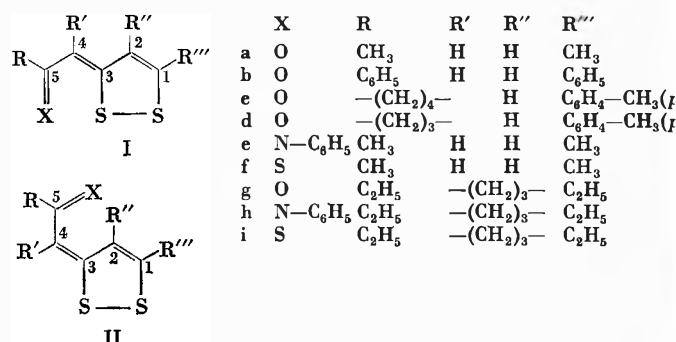
1. Die Synthese von 3/4 mit den Heterozyklen 1.3.3-Trimethylindolin, 3-Methylbenzthiazolin, 1-Methyldihydrochinolin.
2. Die Photoisomerisierung von *trans*-4 zu *cis*-4 mit R'' = H bei den Verbindungen mit 3-Methylbenzthiazolin- und 1-Methylchinoliniumsystem in Äthanol/Wasser bei 25°.
3. Die Photobleichung von 4 zu 3 (R'' = H und Et) mit 1.3.3-Trimethylindoliniumsystem und ihre pH-Abhängigkeit.
4. Die Thermocolorierung von 3 zu 4 (R'' = H und Et) mit 1.3.3-Trimethylindoliniumsystem und ihre pH-Abhängigkeit.

Autoreferat

<sup>1</sup> G. H. BROWN, *Photochromism*, Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971.

G. CALZAFERRI, R. GLEITER, R. GYGAX, K.-H. KNAUER, E. SCHMIDT and H. BEHRINGER (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel und Institut für Organische Chemie der Universität München), *Photochromism of Oxygen and Nitrogen Analogues of Thiathiophthenes*

Irradiation of Ia to If yields a transient intermediate which reverts thermally to the starting material<sup>1</sup>.



The kinetics of this thermal back reaction in ethanol, toluene and acetonitrile has been investigated, using the flash photolysis<sup>2</sup>. The energies and entropies of activation were found to be 10 to 15 kcal/mol and -15 to -40 e.u. resp. The large negative entropy of activation and the observation that the thermal back reaction is catalyzed by acids point to a *cis-trans* isomerization reaction. This is supported by the fact that Ig to Ii do not undergo photoreaction under the same conditions.

In case of Ia to Id we were able to measure the nmr and ir spectra of the photoproduct. We find an increase in the  $\nu_{CO}$  stretching frequency of 40 to 75 cm<sup>-1</sup> and a downfield shift of the hydrogen in the dithiolic ring moiety (R'' = H) to 8.2 to 9 ppm<sup>3</sup>. Based on these measurements we were able to assign the structure of the photoproduct to II for X = O.

In case of Ie and If the kinetic data again suggest a *cis-trans* isomerism at the C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> bond. For Ie this is supported by the similarity of the electronic spectra of Ia and Ie, and by an increase in  $\nu_{C=N}$  of 30 cm<sup>-1</sup>.<sup>4</sup>

Summarized by the authors

<sup>1</sup> R. GLEITER, D. WERTHEMANN and H. BEHRINGER, *J. Amer. Chem. Soc.* 94 (1971) 651.

<sup>2</sup> G. CALZAFERRI, R. GLEITER, K.-H. KNAUER, E. ROMMEL, E. SCHMIDT and H. BEHRINGER, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 597.

<sup>3</sup> R. GLEITER, K.-H. KNAUER, E. SCHMIDT, Y. MOLLIER and R. PINEL, *Tetrahedron Letters* 1973, 1257.

<sup>4</sup> G. CALZAFERRI, R. GLEITER, R. GYGAX, K.-H. KNAUER, E. SCHMIDT and H. BEHRINGER, *Helv. Chim. Acta* submitted.

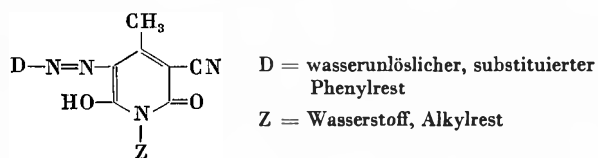
H. C. A. VAN BEEK, G. HEYKOOP und K. SCHAAFSMA (Technische Hogeschool Delft), *Photoreductions of Azo Dyes, Mechanism and Consequences for their Stability to Light*

One of the most important properties of Azo Dyes is their stability to light when applied in practical systems, such as on textile fibres. The reactions which can occur upon irradiation of such systems has been extensively investigated using model compounds. It has been found that radicals, formed upon photo-decomposition of many simple organic compounds, photochemical H-abstractions or photo-ionisations reduce azo compounds or add to the chromophoric system. The properties of these radicals as well as the properties and reactions of intermediate reductions products, e.g. hydrazyl radicals and hydrazo compounds have been investigated. Additionally the influence of oxygen, when present in the irradiated systems, has been studied. The possible consequences for the stability to light of azo dyes in practical systems is briefly discussed.

Summarized by the authors

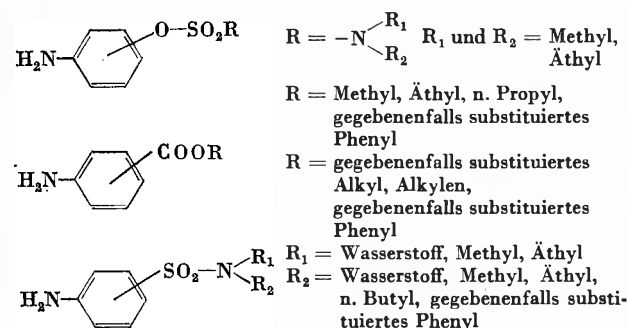
E. HEINRICH (Cassella Farbwerke Mainkur AG), *Wasserunlösliche Azofarbstoffe aus 6-Hydroxy-2-pyridonen\**

Wasserunlösliche Azofarbstoffe der 6-Hydroxy-2-pyridon-Reihe der Formel



sind technisch interessante Dispersionsfarbstoffe, die auf synthetischen Materialien, insbesondere auf Polyester und Triacetat, farbstarke gelbe Färbungen von hohen Echtheitsgraden liefern.

Die coloristischen Eigenschaften der 6-Hydroxy-2-pyridon-Farbstoffe werden weitgehend beeinflusst durch die Art der zu ihrer Herstellung verwendeten Diazokomponenten. Als besonders günstige Diazokomponenten zur Herstellung von Monoazofarbstoffen erwiesen sich: gegebenenfalls substituierte Nitraniline, ferner Esterbasen, Amino-benzoessäureester und Amino-benzolsulfonsäureamide:



Von Bedeutung für die hohen Gebrauchsechtheiten der 6-Hydroxy-2-pyridon-Farbstoffe ist des weiteren die 3-ständige Cyangruppe in der Kupplungskomponente.

Die Farbstoffe der 6-Hydroxy-2-pyridon-Reihe besitzen eine große coloristische Farbstärke. Extinktionsmessungen, in Phthalsäurediäthylester als Lösungsmittel vorgenommen, zeig-

\* Patentliteratur:

DOS 1 544 446 (13.8.65), Cassella Farbwerke Mainkur AG.  
DAS 1 932 806 (27.6.68), Imperial Chemical Industries, Ltd.

Tabelle 1

D =	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\text{mol}}$
	435 nm	34 500
	445 nm	35 400
	440 nm	35 800
	449 nm	36 800
	458 nm	35 500
	442 nm	34 500
	464 nm	34 800
	442 nm	33 800
	426 nm	36 400
	438 nm	46 600
	434 nm	38 600
	430 nm	36 900
	424 nm	43 700
	450 nm	34 100
	439 nm	44 500

ten, daß die Höhe der Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  der 6-Hydroxy-2-pyridon-Farbstoffe bei  $\lambda_{\max}$  abhängig ist von der Art und der Stellung der Substituenten in der Diazokomponente des Farbstoffmoleküls. Wie aus der Tabelle 1 hervorgeht, wird der molare Extinktionskoeffizient des Bezugsfarbstoffes Anilin/3-Cyan-4-methyl-6-hydroxy-2-pyridon nur wenig beeinflusst durch eine Substitution in *o*-, *m*- oder *p*-Stellung der Diazokomponente des Bezugsfarbstoffes durch Substituenten 1. Ordnung oder durch eine Substitution in *o*- oder *m*-Stellung

Tabelle 2

			$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\text{mol}}$
X =	Y =	Z =		
-CH <sub>3</sub>	-CN	-H	438 nm	46 600
-CH <sub>3</sub>	-H	-H	427 nm	45 500
-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	-H	435 nm	45 500
-CH <sub>3</sub>	-CO-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-H	430 nm	50 400
-CH <sub>3</sub>	-CO-NH <sub>2</sub>	-H	433 nm	47 500
-CH <sub>3</sub>	-CO-CH <sub>3</sub>	-H	433 nm	45 300
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	-CN	-H	438 nm	48 000
	-CN	-H	439 nm	48 200
-CH <sub>3</sub>	-CN	-CH <sub>3</sub>	438 nm	46 000
-CH <sub>3</sub>	-CN		437 nm	48 000

Tabelle 3

K =		$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\text{mol}}$
		427 nm	45 500
		436 nm	45 500
		458 nm	34 100
		436 nm	46 600
		383 nm	23 000

durch einen Substituenten 2. Ordnung. Dagegen erhöht er sich stark bei einer Substitution in *p*-Stellung durch einen Substituenten 2. Ordnung. Diese Extinktionsverhältnisse werden nur wenig geändert durch den Eintritt eines weiteren Substituenten in die Diazokomponente des Farbstoffs. Für eine hohe Extinktion entscheidend ist ein Substituent 2. Ordnung in *p*-Stellung der Diazokomponente.

Aus Tabelle 2 geht hervor, daß die Höhe des molaren Extinktionskoeffizienten durch die Art der Substitution in X-, Y- oder Z-Stellung der Kupplungskomponente nur wenig beeinflusst wird.

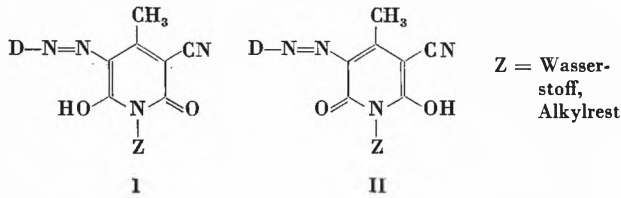
Dagegen zeigt Tabelle 3, daß der hohe molare Extinktionskoeffizient der Hydroxy-pyridon-Farbstoffe lediglich durch deren 6-Hydroxy-2-pyridon-Struktur bedingt ist.

Während Tabelle 4 demonstriert, daß der molare Extinktionskoeffizient des 6-Hydroxy-2-pyridon-Farbstoffs in seiner Höhe herausfällt und wesentlich höher ist als der vergleichbarer Farbstoffe anderer gelbkuppelnder Systeme.

Tabelle 4

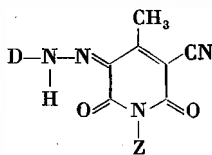
K =		$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\text{mol}}$
		438 nm	46 600
		380 nm	24 000
		342 nm	20 400
		397 nm	39 300
		405 nm	33 300
		426 nm	31 200

Für die Struktur der Farbstoffe der 6-Hydroxy-2-pyridon-Reihe sind mehrere Formeln denkbar, beispielsweise



Zur Klärung der Frage, ob die 6-Hydroxy-2-pyridon-Farbstoffe eine zur Azogruppe *ortho*- oder *para*-ständige Hydroxylgruppe enthalten, wurden NMR-Spektren derartiger Farbstoffe hergestellt. Die Auswertung dieser Spektren zeigte, daß sie eine Protonsinnlage bei 14,3 ppm ( $\delta$ ) enthalten, die typisch ist für ein Proton mit einer starken Wasserstoffbrücke und sich deutlich unterscheidet von der Lage des Protons einer Hydroxylgruppe, die in *ortho*-Stellung zu einer Nitrilgruppe steht: Salicylsäurenitril (8,7 ppm- $\delta$ -stl. 7388).

Den Farbstoffen der 6-Hydroxy-2-pyridon-Reihe dürfte deshalb die Azostruktur I zukommen. Es kann jedoch eine Hydrazoneform nicht ausgeschlossen werden,

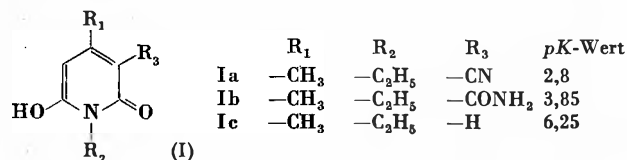


da Farbstoffe der 6-Hydroxy-2-pyridon-Reihe in Abhängigkeit von der Art und der Stellung von Substituenten in der Diazokomponente fluoreszieren und es als Regel gilt, daß Azofarbstoffe nicht fluoreszieren. Derartige Substituenten sind z.B. *ortho*-ständige Alkoxygruppen. 6-Hydroxy-2-pyridon-Farbstoffe dieser Art fluoreszieren bei Anregung mit langwelligem UV. Diese Fluoreszenz wird verstärkt durch eine in Parastellung befindliche Nitrogruppe. Weiterführende Untersuchungen über die Tautomerie der Azo- und Hydrazoneform derartiger Farbstoffe wurden nicht durchgeführt. Autoreferat

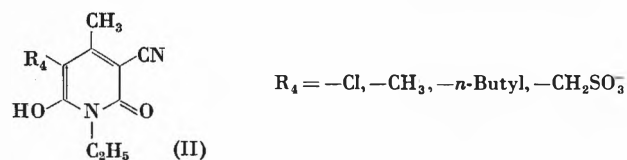
G. HEGAR (CIBA-GEIGY AG, Basel), *Eine neuartige Azokupplung auf 6-Hydroxypyrid-2-one*

Kupplungen aromatischer Diazoniumsalze mit kupplungsfähigen Substraten erfolgen im allgemeinen unter Abspaltung eines Protons, doch sind eine Reihe anderer Abgangsgruppen bekannt, so z.B. die Sulfonsäuregruppe, die Carboxylgruppe, Halogenatome, substituierte Alkylgruppen und auch Diazoniumreste<sup>1</sup>.

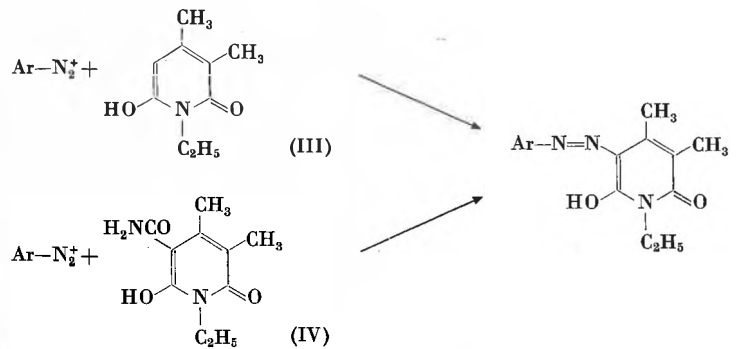
6-Hydroxypyrid-2-one (I) sind relativ starke Säuren; bereits in saurem Medium liegen genügende Anteile an kupplungsfähigem Pyridonanion vor, um eine rasche Kupplung zu gewährleisten.



Ist auch die 5-Stellung besetzt, wie z. B. in Verbindungen der Formel (II), so findet erwartungsgemäß keine Kupplung statt.

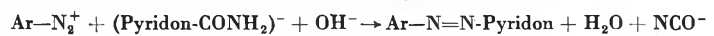


Es wurde nun beobachtet, daß Pyridone, in denen einer der Substituenten in 3- bzw. 5-Stellung eine Carbonamidgruppe ist (z. B. IV), in neutraler Lösung ebenfalls zu gelben Azofarbstoffen kuppeln.

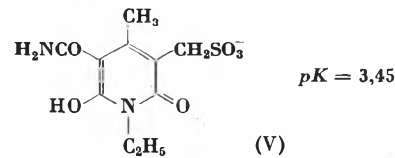


Die dabei entstehenden Azofarbstoffe sind identisch mit den durch Kupplung auf die Pyridone ohne Carbonamidgruppe (z. B. III) erhaltenen. Die Eliminierung der Carbonamidgruppe erfolgt als Cyanation.

Die stöchiometrische Reaktionsgleichung der Kupplung unter Abspaltung der Carbonamidgruppe lautet:



Um einen näheren Einblick in die Reaktion zu erhalten, wurden kinetische Untersuchungen der Kupplung unternommen, wobei als Kupplungskomponente das Pyridon (V) eingesetzt wurde.



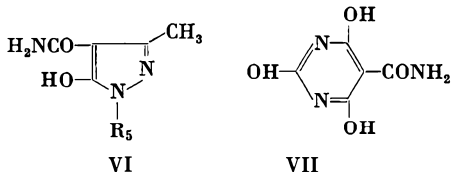
Die Resultate dieser kinetischen Untersuchungen können wie folgt zusammengefaßt werden:

1. Im Gegensatz zu Kupplungen auf in 5-Stellung unsubstituierte Pyridone verläuft die Kupplung erst bei um etwa 5 Einheiten höheren pH-Werten mit vergleichbarer Geschwindigkeit.
2. Die Bildung des Azofarbstoffes folgt bei konstantem pH-Wert einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung.
3. Eine pH-Erhöhung um 1 Einheit bewirkt eine 10fache Erhöhung der  $\text{r}_{\text{CK}}$ , wie dies auf Grund der Stöchiometrie zu erwarten war.
4. Verwendung von Diazokomponente oder Kupplungskomponente im Überschuß hat keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit.
5. Substituenten in der Diazokomponente beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit, wobei für *m*- und *p*-Substituenten die Hammettsche Beziehung erfüllt ist.

Auf Grund der kinetischen Untersuchungen wird folgender Mechanismus postuliert: Diazoniumsalz und Pyridonanion bilden in einer raschen Gleichgewichtsreaktion eine Verbindung von der Art eines  $\sigma$ -Komplexes. Dieser zerfällt langsam in einer Reaktion 1. Ordnung in Farbstoff und Cyanat. Die Gleichgewichtskonstante des vorgelagerten Gleichgewichtes muß sehr groß sein, d. h. die Bildung des  $\sigma$ -Komplexes praktisch quantitativ erfolgen.

Der postulierte Mechanismus wird dadurch gestützt, daß es in mehreren Fällen gelungen ist, derartige  $\sigma$ -Komplexe in guter Ausbeute zu isolieren. Die Aufklärung der Struktur dieser Komplexe wird Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Die Abspaltung der Carbonamidgruppe als Cyanat bei der Azokupplung ist nicht nur auf Pyridone beschränkt, sondern wird auch bei Pyrazolonen (VI) und Barbitursäure (VII) beobachtet.

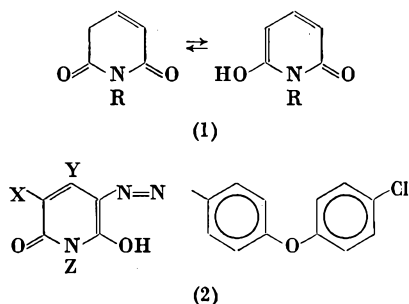


Autoreferat

<sup>1</sup> H. ZOLLINGER, *Chemie der Azofarbstoffe*, Verlag Birkhäuser, Basel 1958, S. 152 ff.

U. ZIRNGIBL (SANDOZ AG, Basel), *Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften von Azofarbstoffen auf der Basis substituierter Glutaconimide*

Heterozyklische Kupplungskomponenten der allgemeinen Struktur (1) eines Glutaconimids bzw. 6-Hydroxypyridons dissoziieren in Wasser mit einem je nach Substitution zwischen 3 und 6 liegenden *pK*-Wert. Sie kuppeln in saurer Lösung mit Diazoniumsalzen zu Azofarbstoffen, welche sich meist vorzüglich zum Färben und Bedrucken von hydrophoben Faser-materialien, besonders Polyester, eignen.



An Modellen mit der Diazokomponente 4-Amino-, 4'-Chlor-diphenyläther (2) wurde gezeigt, wie die Wellenlänge und molare Extinktion des Absorptionsmaximums von den Substituenten X, Y und Z im Pyridonring abhängen (Tabelle 1).

Tabelle 1

X =		H	Br	CN	CONH <sub>2</sub>
Y =	Z =				
CH <sub>3</sub>	H	$\lambda_{\max}$ 422	434	447	425
		$\epsilon_{\text{mol}}$ 35 000	40 600	39 000	39 000
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	424	437	449	427
		33 700	36 500	39 500	35 100
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	425	435	453	427
		33 200	33 600	38 400	35 100
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	420	434	443	428
		36 700	37 000	41 700	37 700
CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	427	439		
		34 400	36 500		
NH <sub>2</sub>	H			426	
				33 000	

In den senkrechten Reihen, d. h. bei Variation der Substituenten in 1- und 4-Stellung, ändern sich die Absorptions-

spektren nur geringfügig, doch stark bei Variation des Substituenten in 3-Stellung.

Je stärker elektronenziehend dieser ist, um so längerwellig wird die Maximalabsorption. Die Extinktionskonstante bleibt aber weitgehend konstant (bei etwa  $37\,000 \pm 10\%$  l/Mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) und übertrifft damit den Wert des vergleichbaren N-Methyl-, 4-Hydroxychinolon-2-Azofarbstoffs um fast 40%.

Aminogruppen im Pyridonring haben sehr differenzierten Einfluß: In 4-Stellung (neben der Cyangruppe in 3) wirken sie stark hypsochrom (siehe Tabelle 1), in 1-Stellung (am Ringstickstoff) praktisch überhaupt nicht auf die Absorptionscharakteristik dieser Azofarbstoffklassen ein. Auch Acylierung bzw. Azomethinbildung mit Aldehyden an dieser 1-Aminogruppe läßt die spektralen Werte fast unverändert (Tabelle 2).

Tabelle 2

Z =	$-\text{N} \begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{matrix}$	= H	CH <sub>3</sub>	H	H	=CH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
		= H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
X = CN	$\lambda_{\max}$	447	444	447	447	448
Y = CH <sub>3</sub>	$\epsilon_{\text{mol}}$	41 600	41 400	38 400	39 400	41 200

Parallel zur Bathochromie läuft eine Verbesserung der Lichtechtheit und eine Verschlechterung der Hydrolysenstabilität der 6-Hydroxy-Pyridon-2-Azofarbstoffe, die beide durch die zunehmende Polarität des Moleküls mit dem steigenden elektrophilen Charakter des 3-Substituenten zu erklären sind.

Autoreferat

A. K. WICK (CIBA-GEIGY AG, Basel), *Zur Carbazolierung von Anthrimiden in Aluminiumchloridschmelzen\**

Im Anschluß an das eingehend untersuchte Verhalten des Di-(1-anthrachinyloxy)-amins<sup>1</sup> bei der Carbazolierung in Aluminiumchloridschmelzen kann eine Einteilung in zwei Gruppen der Anthrimide, welche mit Aluminiumchlorid zyklisiert werden, diskutiert werden. Diese Einteilung wird unter Annahme eines Friedel-Crafts-artigen Reaktionsverlaufs vergleichbar mit einer intramolekularen Schollischen Reaktion<sup>2</sup> nach zwei, als strukturabhängig definierten, antagonistischen Faktoren – der Aktivierung durch die Anthrimid-NH-Gruppen bzw. der Desaktivierung infolge Bildung von Primärkomplexen mit Aluminiumchlorid – vorgenommen. Da beide Faktoren vermutlich dominierend von der Basizität der NH-Gruppen beeinflusst werden, ist eine weitgehende Parallelität ihrer Strukturabhängigkeit festzustellen. Wir unterscheiden:

### 1. Stark aktivierte Anthrimide

Sie sind gekennzeichnet durch die Bildung stabiler Aluminiumchlorid-Primärkomplexe. Ihre Carbazolierung erfolgt unter relativ milden Bedingungen durch stark komplexiertes Aluminiumchlorid z. B. in der Pyridin-, Benzonnitril- oder Harnstoff-Aluminiumchloridschmelze. Ein typisches Beispiel liegt im Di-(1-anthrachinyloxy)-amin vor.

### 2. Wenig aktivierte Anthrimide

Sie bilden keine oder instabile Aluminiumchlorid-Primärkomplexe und müssen mit «freiem» bzw. schwach komplexiertem Aluminiumchlorid in der Aluminiumchlorid- bzw. Aluminiumchlorid-Alkalichloridschmelze, oft unter energiereichen Bedingungen, zyklisiert werden, wie z. B. das 1,4,5,8-Tetra-(1-anthrachinyloxy)aminanthrachinon.

\* 7. Mitteilung der Reihe «Schmelzreaktionen mit Aluminiumchlorid» (6. Mitteilung vgl.<sup>1</sup>), Teil eines Vortrages am 5. Internationalen Farbensymposium, 24. bis 28. September 1973, in Basel.

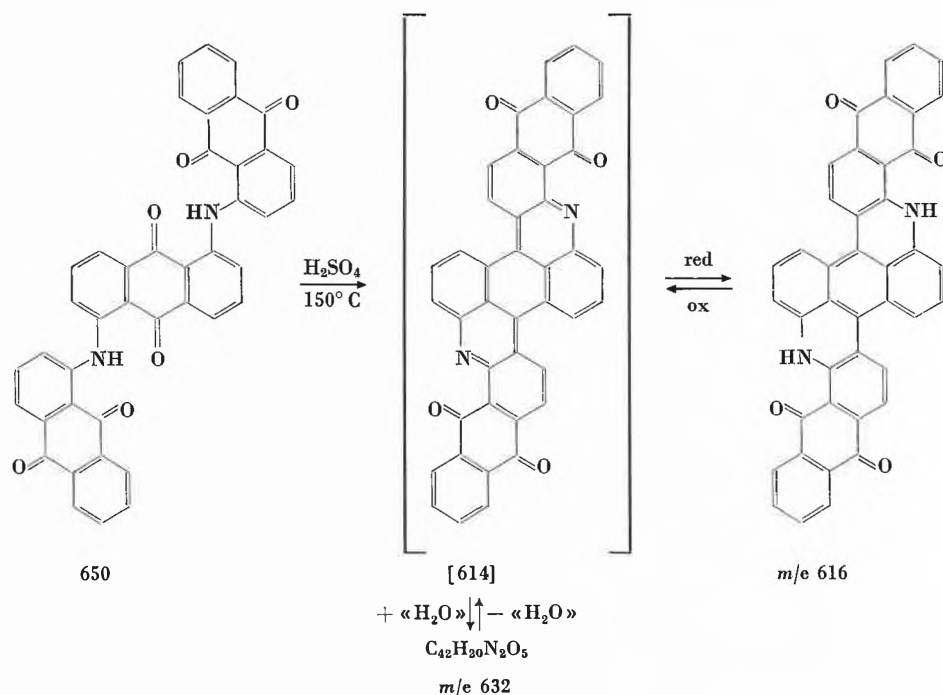
Zu den energischen Zyklisierungsmitteln der zweiten Gruppe sind, gemessen an ihrem Verhalten gegenüber dem Di-(1-anthrachinonyl)-amin (Bildung des reaktionsträgen blauen Primärkomplexes), auch die beiden Systeme Aluminiumchlorid-Nitrobenzol<sup>1,3</sup> und Aluminiumchlorid-Schwefeldioxid<sup>4</sup>, welche bestimmte Anthrimidklassen bei sehr milden Temperaturen zu zyklisieren vermögen, hinzuzufügen.

Es ist vorauszusehen und entspricht den Erfahrungen der Praxis, daß zwischen den beiden definierten Gruppen keine scharfe Trennlinie gezogen werden kann und Grenzfälle von Anthrimiden, welche die Merkmale beider Gruppen aufweisen, gefunden werden sollten.

Ein solcher Fall liegt vor im 1,5-Bis-(1-anthrachinonylamino)-anthrachinon («angulares Trianthrimid»), dessen Zyklisierung zum C. I. Vat Orange 11 in der Aluminiumchlorid-Natriumchloridschmelze<sup>5</sup> eine Einteilung zur Gruppe der wenig aktivierten Anthrimide bedingen würde. Doch die unter diesen Bedingungen mit der Carbazolierung einhergehenden Nebenreaktionen, welche eine energische, oxydative Reinigung des Rohfarbstoffs zur Zerstörung braunfärbender Nebenprodukte erfordern, weisen auf ein Verhalten hin, das in der Gruppe der aktivierten Anthrimide gefunden wird. Damit in Einklang steht die Beobachtung eines blauen Komplexes, der vor Eintritt der Reaktion in der Aluminiumchlorid-Natrium-

chinons, welches nur 0,2% mit Chloroform extrahierbares Material enthält, 3,5% Di-(1-anthrachinonyl)-amin und 0,4% 1-Aminoanthrachinon durch Extraktion und Sublimation isoliert werden konnten. Neben diesen und dem von SCALERA erwähnten Spaltprodukten sind im Massenspektrum einige weitere Nebenprodukte erkennbar, worunter diejenigen der Masse 616 und 632 in angereicherter Form als grün küpendes, Baumwolle olivgrün färbendes Substanzgemisch charakterisiert werden konnten. Das Nebenprodukt der Masse 616 kann massenspektrometrisch ebenfalls in dem, nach einem Patent der Usines Kuhlmann<sup>8</sup>, durch Alkalischmelze von 1,5-Bis-(1-anthrachinonylamino)-anthrachinon erhältlichen olivgrünen Küpenfarbstoff deutlich nachgewiesen werden. Ferner entsteht das Produkt in guter Ausbeute im Gemisch mit demjenigen der Masse 632 sowie einem weiteren Nebenprodukt der Masse 600, als olivgrüner Küpenfarbstoff, bei der Behandlung von 1,5-Bis-(1-anthrachinonylamino)-anthrachinon mit konzentrierter Schwefelsäure bei 150°C.

Diese Bildungsweise und ein Zusammenhang der in reiner Form bisher nicht isolierbaren Stoffe der Masse 616 und 632 wird provisorisch über ein als instabiles Zwischenprodukt zu betrachtendes «Bis-coeramidoninderivat» der Masse 614, welches massenspektrometrisch nicht nachgewiesen werden konnte, in der folgenden Weise formuliert:



chloridschmelze in Erscheinung tritt und dessen Zerfall in Lösung, ähnlich wie beim Di-(1-anthrachinonyl)-amin<sup>1</sup> untersucht werden konnte. Als Konsequenz dieser Beobachtung ist die Zyklisierung des 1,5-Bis-(1-anthrachinonylamino)-anthrachinons auch mit komplexiertem Aluminiumchlorid, unter Verwendung des Pyridin-Aluminiumchlorid-2:1-Komplexes in *o*-Dichlorbenzol gelungen<sup>6</sup>.

Die Nebenreaktionen des 1,5-Bis-(1-anthrachinonylamino)-anthrachinons in der Aluminiumchlorid-Natriumchloridschmelze, welche wir auch in aluminiumreichen Pyridin-Aluminiumchloridschmelzen beobachten konnten, wurden von SCALERA<sup>7</sup> erstmals im Sinne einer Spaltung des Trianthrimids bei der Carbazolierung unter Bildung eines Chlordianthrimid-carbazols interpretiert. Diese Vermutung konnte bestätigt werden, indem aus den Reaktionsprodukten der Umsetzung eines besonders gereinigten 1,5-Bis-(1-anthrachinonylamino)-antra-

chins eine Stützung der postulierten Struktur der Verbindung der Masse 616 ergab sich aus Methylierungsversuchen, welche zu einem blauen Gemisch führten, in dem ein Mono- (*m/e* 630) bzw. Dimethylderivat (*m/e* 644) massenspektrometrisch nachgewiesen werden konnten.

Autoreferat

<sup>1</sup> A. K. WICK, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 769.

<sup>2</sup> G. A. OLAB, *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Vol. I, S. 65, Interscience, New York/London/Sydney 1964.

<sup>3</sup> Usines Kuhlmann, DRP 566 708.

<sup>4</sup> IG Farben, DRP 746 546.

<sup>5</sup> FIAT, *Final Report 1313 II*, S. 181, Washington (DC) 1948.

<sup>6</sup> CIBA-GEIGY, DOS 1813 729.

<sup>7</sup> M. SCALERA, Dupont, US 2 421 163, 2 432 972.

<sup>8</sup> Usines Kuhlmann, FR 966 765.

C. V. STEAD (Imperial Chemical Industries Ltd., Organics Division, Manchester), *The Decomposition of Water-Soluble Azo Compounds by Dilute Sodium Hypochlorite Solution*

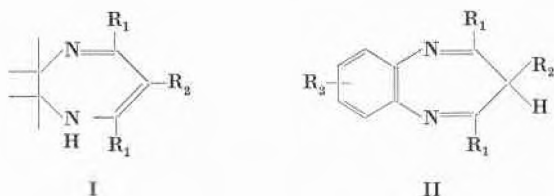
Many azo dyes are decolourised by sodium hypochlorite solution. This decolourisation has been used to follow the reaction spectrophotometrically and a technique has been evolved for determining the half-life of the decolourisation process as a convenient measure of the reaction rate. The results of a study of a series of 2-arylo-1-naphthol-3,6-disulphonic acids suggest that the degradation involves an initial attack on the azo group by a positively charged species. In a more intensive study of the reaction using 4-4'-sulphophenylazo-1-(2'-chloro-4'-amino-s-triazinylamino)naphthalene-6-sulphonic acid as a model, the variations in reaction rate with pH and the number of molecules of sodium hypochlorite involved in the reaction have been measured and the decomposition products characterised. A mechanism to account for these findings is proposed. Similar reaction characteristics are shown by the degradation of the *iso*-conjugate 4-4'-sulphophenylazo-1-naphthol.

In these degradations the ability to lose a proton from the azo compound is seen as vital to the degradation process. Support for this view has been gained from the behaviour of *O*- and *N*-methylated analogues which possess no labile proton.

Summarized by the author

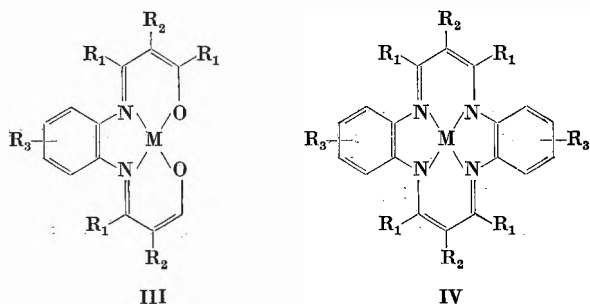
F. L'ÉPLATTENIER (CIBA-GEIGY AG, Basel), *Herstellung von makrozyklischen Metallkomplexen mit Template-Reaktionen*

Bekanntlich reagieren 1,2-Diamine und 1,3-Dialdehyd bzw. 1,3-Diketone je nach Versuchsbedingungen zu den 1,4-Diazepinen I oder zu Bisazomethinen<sup>1</sup>.



Ähnliche Kondensationsreaktionen mit aromatischen Diaminen führen praktisch ausschließlich zu den 1,5-Diazepinen II<sup>2</sup>; die Isolierung von Azomethinen ist nicht gelungen. Wir haben nun gefunden<sup>3</sup>, daß die Umsetzung von aromatischen *o*-Diaminen mit 1,3-Dialdehyden bzw. 1,3-Diketonen in Anwesenheit von zweiwertigen Übergangsmetallkationen zu den trizyklischen III oder tetrazyklischen Metallkomplexen IV führt. Es handelt sich hier um einen sogenannten kinetischen Template-Effekt<sup>4</sup>. Das Ausrichten der einzelnen zusammenreagierenden Moleküle durch das Metallion verhindert die Diazepinbildung.

Ob trizyklische oder tetrazyklische Metallkomplexe entstehen, das hängt sowohl von den Reaktionsbedingungen wie von der Wahl der Substituenten R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> ab.



Bei der Umsetzung von *o*-Phenylendiamin mit Acetylaceton in Gegenwart von Ni(II)-Salzen wurde z.B. nur die tetrazyklische Verbindung IV (R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = H, R<sub>3</sub> = H, M = Ni<sup>2+</sup>) isoliert. Mit 1,3-Dialdehyden sind je nach Lösungsmittel sowohl die trizyklischen III wie die tetrazyklischen Komplexe IV (R<sub>1</sub> = H) zugänglich. Mit *meso*-substituierten 1,3-Diketonen entstehen aber vermutlich aus sterischen Gründen ausschließlich die trizyklischen Metallkomplexe III (R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> ≠ H).

Ähnliche Reaktionen wurden mit aliphatischen Diaminen durchgeführt<sup>5</sup>. Auch hier ist die Anwesenheit des Metallions günstig und in gewissen Fällen unentbehrlich. Autoreferat

<sup>1</sup> G. SCHWARZENBACH und K. LUTZ, *Helv. Chim. Acta* 23 (1940) 1139.

<sup>2</sup> F. D. POPP und A. CATALA NOBLE, in *Advances in Heterocyclic Chemistry* 8 (1967) 66-82 (ed. A. R. KATRITZKY und A. J. BOULTON), Academic Press, New York/London.

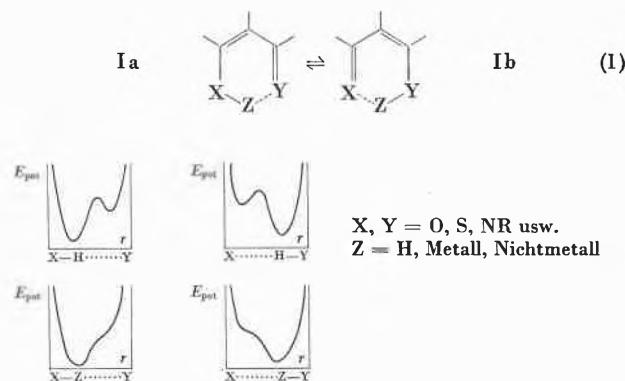
<sup>3</sup> CIBA-GEIGY, DOS 2260761 (1971).

<sup>4</sup> L. F. LINDOY, *Quart. Rev.* 25 (1971) 379.

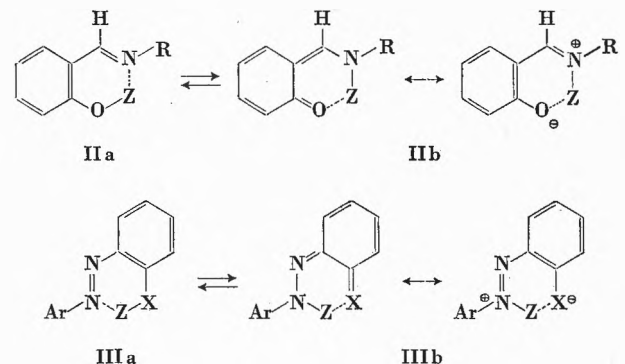
<sup>5</sup> CIBA-GEIGY, DOS 2260749 (1971).

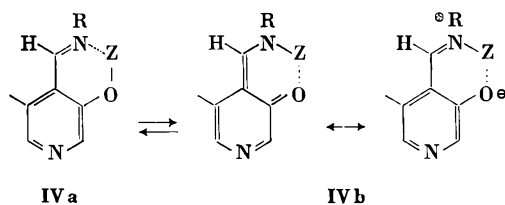
E. DALTROZZO, K. FRITZ und G. KOLLMANNBERGER (Universität Konstanz), *Farbe und Potentialkurvenverlauf bei unsymmetrischen Chelaten*

Chelate der allgemeinen Form I können in den beiden Formen Ia und Ib vorkommen. Die Frage nach der Lage des Tautomerengleichgewichtes (I) ist eng verknüpft mit der Frage nach dem Verlauf der Potentialenergiekurve  $E_{\text{pot}}$  ( $r$ ).



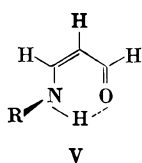
Systeme, bei denen sich die Absorption von Form Ia (tiefere Potentialmulde bei X) und Form Ib (tiefere Potentialmulde bei Y) signifikant unterscheiden, sind z.B. Salicylaldehyd und die Salicylaldehyde (II), die *o*-Hydroxy- bzw. *o*-Amino-Azofarbstoffe und deren Metallchelate (III) sowie die Schiffschen Basen des Pyridoxalphosphates und seiner Derivate (IV).





Die Abhängigkeit des Gleichgewichtes (1) vom Lösungsmittel, von der Temperatur, von Substituenten und von der Art des Brückenatoms Z wird an ausgewählten Beispielen gezeigt. Bindungsverhältnisse und Elektronenverteilung in den beiden tautomeren Formen werden anhand experimenteller und theoretischer Untersuchungsergebnisse diskutiert.

Für den Fall der Verbindungen V konnte mit Hilfe experimenteller und theoretischer (CNDO) Untersuchungen gezeigt werden, daß das Stickstoffatom nicht *eben* ( $sp^2$ ) bastardisiert ist, der Substituent R also nicht in der Ebene des chromophoren Systems liegt.



Autoreferat

F. FEICHTMAYR (Badische Anilin- und Sodafabrik AG, Ludwigshafen), *Nitrierung und Sulfurierung des Anthrachinons - Modellbetrachtungen zur Isomerenverteilung*

Nitrierung und Sulfurierung des Anthrachinons haben für die Farbenchemie eine große wirtschaftliche Bedeutung.

Vom technischen und wissenschaftlichen Standpunkt aus ist bei diesen elektrophilen Substitutionsreaktionen von besonderem Interesse, daß die Nitrogruppe überwiegend in der 1-Position, die Sulfogruppe ausschließlich in der 2-Position ins Molekül eintritt. Will man Anthrachinon-1-sulfosäure herstellen, benötigt man Hg-Salze als Katalysatoren.

Diese auffallenden Unterschiede im Verhältnis der Stellungsisomeren bei der Nitrierung und Sulfurierung des Anthrachinons lassen sich nicht widerspruchsfrei auf quantenchemische Reaktionsindizes, wie z. B. Ladungsdichten, Lokalisierungsenergien und Klopman-Index, abbilden. Erst wenn man nichtbindende Wechselwirkungen mit in die Modellbetrachtung einbezieht, versteht man, daß bei der Sulfurierung der elektrophile Angriff in der 2-Position, bei der Nitrierung in der 1-Position bevorzugt ist.

Im Referat werden

- Einzelheiten der Modellkonzeption aufgezeigt;
- Ergebnisse von Modellrechnungen mitgeteilt;
- mechanistische Aspekte der Hg-Salz-Katalyse diskutiert.

Autoreferat

T. SOMLO und J. MURPHY (CIBA-GEIGY AG, Basel), *Zur Isomerenverteilung bei der elektrophilen Substitution mehrkerniger Aromaten*

Bei der elektrophilen Substitution von Aromaten mit Elektronendonatoren-Substituenten wird bei der Isomerenverteilung durch die elektronischen Effekte die *para*-Stellung der *ortho*- und noch mehr der *meta*-Stellung gegenüber bevorzugt. Bei rasch ablaufenden, stark exothermen elektrophilen aromatischen Substitutionen, d. h. wo die Wechselwirkung zwischen

Aromaten und elektrophilen Reagenten stark ist, zeigt die Isomerenverteilung Abweichungen von diesem Bild: das *ortho/para*-Isomerenverhältnis wird zugunsten der *ortho*-Isomeren verschoben, und meistens wächst die Menge der *meta*-Isomeren an. Experimentell ist diese Erscheinung unbestritten, ihre Deutung führte hingegen zu Kontroversen: einerseits wird sie durch Änderungen im Übergangszustand<sup>1</sup>, andererseits durch Übergang zu Mischungskontrollierten (bzw. Diffusionskontrollierten oder Stoßkontrollierten) Reaktionen<sup>2</sup> erklärt.

Wir überprüften einige mehrkernige und auch heterozyklische Ringe enthaltende Aromaten sowohl in bezug auf die Reaktion mit schwächer elektrophilen Reagenten (z. B. Salpetersäure in Eisessig) wie auch mit stärkeren Elektrophilen (Nitroniumsalzen, Acetylnitrat) und stellten in der Isomerenverteilung signifikante Unterschiede fest<sup>3</sup>.

Literaturangaben<sup>4</sup>, wonach eine gute Übereinstimmung zwischen den durch einfache MO-Behandlung berechneten Reaktivitätszahlen für die einzelnen Kohlenstoffatome mehrkerniger Aromaten und bei der Nitrierung mit Acetylnitrat experimentell gefundenen Isomerenverteilungen bestehen soll, müssen neu überdenkt werden, da die Berechnungsgrundlagen und die experimentelle Methode nicht in Einklang zu stehen scheinen.

Stufenweise Erhöhung des nukleophilen Charakters der Aromaten verschob die Isomerenverteilung in gleicher Richtung wie die Erhöhung der Elektrophilie des Reagenten.

Am Beispiel der Chlormethylierung von Biphenyl demonstrierten wir einen Fall, wo nicht die elektronischen Effekte, sondern vor allem die Wechselwirkung zwischen Substituent und Reagent für die Isomerenverteilung verantwortlich gemacht werden kann:

Der nichtsubstituierte bzw. in 4-Stellung chlormethylierte Biphenyl wird überwiegend in der 4- bzw. in der 4'-Stellung chlormethyliert, hingegen werden alle in 2-Stellung chlormethylierte Biphenyle überwiegend in 2'-Stellung weiter chlormethyliert<sup>5</sup>.

Autoreferat

<sup>1</sup> G. A. OLAH, *Accounts Chem. Res.* 4 (1971) 240; G. A. OLAH, SH. KOBAYASHI und J. NISHIMURA, *J. Amer. Chem. Soc.* 95 (1973) 564.

<sup>2</sup> J. G. HOGGETT, R. B. MOODIE, J. R. PENTON und K. SCHOFIELD, *Nitration and aromatic reactivity*, Cambridge University Press, 1971, und darin angeführte Literaturstellen.

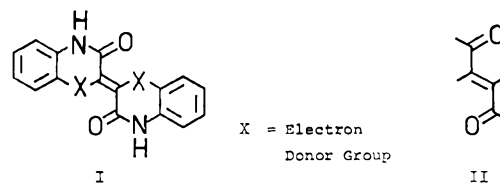
<sup>3</sup> T. SOMLO und J. MURPHY, Publikation in Vorbereitung.

<sup>4</sup> M. J. S. DEWAR und Mitarbeiter, *J. Chem. Soc.* 1956, 3570, und Folgepublikationen.

<sup>5</sup> J. MURPHY und T. SOMLO, Publikation in Vorbereitung.

B. L. KAUL (SANDOZ AG, Basel), *New Heterocyclic Colouring Matters Based on 2,3-Dichloromaleic Acid Derivatives*<sup>1</sup>

Organic colouring matters bearing the indigoid chromophore are invariably obtained by the oxidative/condensative coupling of the constituent monomeric units<sup>2</sup>. We now have synthesized the novel indigoid systems of general formula I by

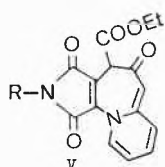
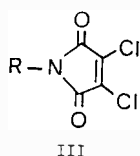


building their molecular structures around the central skeleton II ("Reverse Indigo Synthesis").

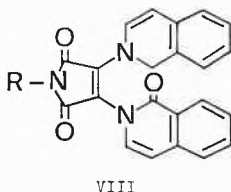
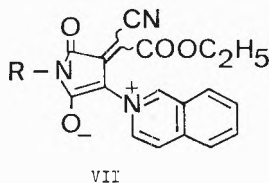
Substitution reactions, mechanisms of formation, colour and chemical constitution and other relevant properties of these systems have been investigated in relation to known indigoid compounds.

The isolation of a group of pigments from red human hair containing the  $\Delta^{2,2'}$ -bi(2H-1,4-benzothiazine) chromophore (Trichosiderins) has been recently reported<sup>3</sup>. We now have synthesized the basic skeleton of one of the "Trichosiderins" exploiting our new "Reverse Indigo Synthesis" reaction.

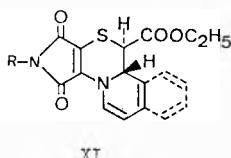
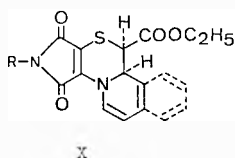
2,3-Dichloromaleimides III can behave like the well known dyestuffs intermediate 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone (IV) in many of their reactions. We have exposed III to most of the reactions which IV can undergo<sup>4</sup> and have thus been able to synthesize a number of new ring systems. However, at the symposium only the following novel reactions of III were discussed.



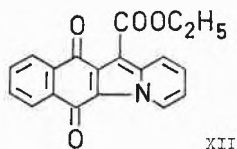
- 1) Treatment of 2,3-dichloromaleimides III with pyridine and ethyl acetoacetate did not yield the expected pyrrolindolizine derivatives. Instead, the formation of a new azepine ring system V was observed.
- 2) Similar treatment of III with ethyl cyanoacetate and isoquinoline led to VII and VIII.



- 3) Ethyl mercaptoacetate (IX) also reacted with III in presence of pyridine/isoquinoline to give predominantly a mixture of X and XI.



It has been reported that IV reacts with IX and pyridine to yield the phthaloylindolizine XII<sup>5</sup>. Exposure of IV to the action of IX and pyridine/isoquinoline under our reaction conditions, however, gave the products analogous to X and XI. These in turn could be thermally or catalytically transformed into phthaloylindolizines (cf. XII).



The mechanisms of the above reactions were discussed.

Summarized by the author

<sup>1</sup> Details to be published.

<sup>2</sup> P. RYS and H. ZOLLINGER, in *Fundamentals of the Chemistry and Application of Dyes*, Wiley-Interscience, London 1972, p. 119.

<sup>3</sup> G. PROTA, G. SCHERILLO, O. PETRILLO and R. A. NICOLAUS, *Gazzetta* 99 (1969) 1193.

<sup>4</sup> B. D. TILAK, in *The Chemistry of Synthetic Dyes* (ed. by K. VENKATARAMAN), Academic Press, New York 1971, Vol. V, Chap. I.

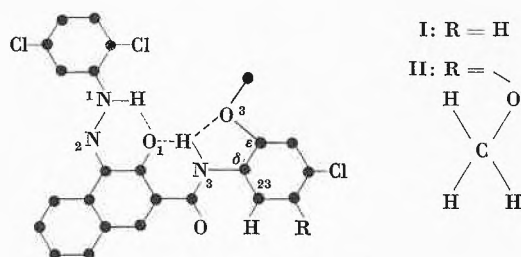
<sup>5</sup> Ref. <sup>4</sup>, p. 37-8.

K. HUNGER, D. KOBELT, W. KUNSTMANN und E. F. PAULUS (Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt-Höchst), *Zur dreidimensionalen Röntgenstrukturanalyse von Azopigmenten*

Azopigmente sind als unlösliche kristalline Farbstoffe in ihren Eigenschaften nicht nur von ihrem chemischen Bau, sondern auch von ihrer Kristallstruktur abhängig. Trotz gleicher oder sehr ähnlicher chemischer Konstitution können Azopigmente verschiedene Farbtöne zeigen und unterschiedliches Verhalten gegen Einwirkung von Licht und Lösungsmittel aufweisen.

Dieser Sachverhalt ist bisher durch Zuordnung der ermittelten Pigmenteigenschaften zu bestimmten Kristallgitterstrukturen beschrieben worden<sup>1</sup>. Durch eine dreidimensionale Röntgenstrukturanalyse an geeigneten Pigment-Einkristallen lassen sich die genauen Lagen und Abstände der einzelnen Atome und auch der Moleküle zueinander im Kristallgitter bestimmen.

Der Vergleich der auf diese Weise ermittelten vollständigen Konformationen der beiden verschiedenfarbigen Azopigmente I<sup>2</sup> (rot, rhombisch, P 2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, 4 Moleküle/Elementarzelle;  $d_{\text{ber}}$  1,546 g/cm<sup>3</sup>,  $d_{\text{exp}}$  1,54 g/cm<sup>3</sup>) und II<sup>3</sup> (braun, triklin, P 1, 2 Moleküle/Elementarzelle,  $d_{\text{ber}}$  1,554 g/cm<sup>3</sup>,  $d_{\text{exp}}$  1,55 g/cm<sup>3</sup>) soll einen Beitrag zur Klärung der Frage der Abhängigkeit des Farbtönen von der genauen räumlichen Struktur liefern.



Die sich entsprechenden Bindungslängen in I und II sind praktisch gleich, in beiden Strukturen überwiegt die o-Chinonhydrozonen-Form und nicht die Hydroxy-Azo-Form.

I weist einen weitgehend ebenen Bau auf, der durch die Ausbildung ausschließlich intramolekularer Wasserstoffbrücken bewirkt wird<sup>4</sup>.

Bei II verursachen die Methyl-Wasserstoffe der zusätzlichen Methoxygruppe R eine erhebliche sterische Hinderung am Wasserstoff von C 23. Da aber auch II durch die Wasserstoffbrücken (gemessene Atomabstände bei I/II: N1-O1 2,50/2,51 Å; N3-O1 2,59/2,64 Å; N3-O3 2,56/2,55 Å; Winkel  $\delta = 113^\circ/115^\circ$ ,  $\epsilon = 114^\circ/114^\circ$ ) in der Ebene «fixiert» ist, weicht das Molekül der Hinderung durch ein Herausdrehen aller Atomgruppen aus der Molekülebene um verschiedene Winkel (bis  $14^\circ$ ) aus.

Für die Deutung der unterschiedlichen Remissionsspektren (Farbtöne) beider Azopigmente im kristallinen Zustand, aber identischer Spektren in Lösung, müssen auf Grund der Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse molekulare und intermolekulare Effekte diskutiert werden.

Beim Braunpigment II ist auf Grund der geringen Planarität die Konjugation gestört. Für diesen Fall läßt sich das mit I identische Lösungsspektrum durch das Hin- und Herschwingen des Moleküls zwischen den beiden Konformationen oberhalb

<sup>1</sup> A. PUGIN, 3. Internationales Farbensymposium, Supplement zu *Chimia* 1968, 54-68; J. RIBKA, Referat zum 4. Internationalen Farbensymposium, Lindau, Mai 1970.

<sup>2</sup> D. KOBELT, E. F. PAULUS und W. KUNSTMANN, *Z. Kristallogr.*, im Druck.

<sup>3</sup> D. KOBELT, E. F. PAULUS und W. KUNSTMANN, *Acta Crystallogr. B* 28 (1972) 1319.

<sup>4</sup> C. J. BROWN, *J. Chem. Soc. A* 1967, 405; H.-C. MEZ, *Ber. Bunsenges.* 72 (1968) 389; C. T. GRAINGER und J. F. McCONNELL, *Acta Crystallogr. B* 25 (1969) 1962.

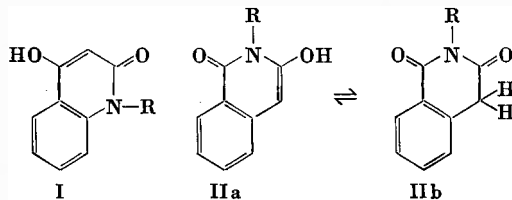
und unterhalb der Molekülebene erklären, wobei der Farbton des planaren Moleküls (= rot) resultiert, während im kristallinen Zustand die Konformationen «eingefroren» sind.

Ebenso müssen unterschiedliche energetische Wechselwirkungen zwischen den Molekülen in den Schichten der Kristallgitter in Betracht gezogen werden, die in Lösung natürlich aufgehoben sind; hingegen sind Charge-Transfer-Wechselwirkungen auf Grund der Lage der Moleküle im Kristallgitter wenig wahrscheinlich.

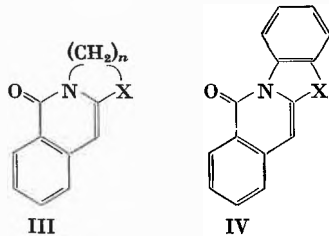
Autoreferat

F. SCHEFCZYK (Badische Anilin- und Sodafabrik AG, Ludwigshafen), *Farbstoffsynthesen mit Isochinolonen*

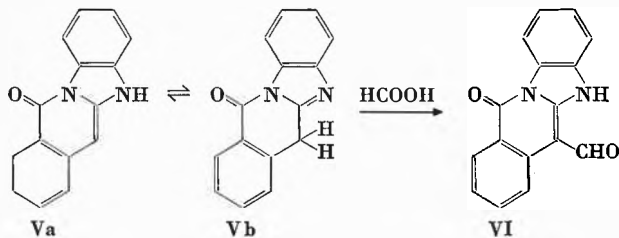
Während 4-Hydroxychinolone I als Kupplungskomponenten in Handelsfarbstoffen angetroffen werden, ist über die isomeren 3-Hydroxy-isochinolone II bisher nur wenig bekannt.



Sie kuppeln mit Diazoniumsalzen ebenfalls zu Azofarbstoffen, die je nach Diazokomponente und Substituent R den Charakter von Dispersionsfarbstoffen, Pigmenten, sauren oder basischen Farbstoffen haben.



Kondensierte Isochinolone III und IV sind auch kupplungsfähig; die daraus hergestellten Azofarbstoffe zeigen bei Variation des Brückengliedes X in der Reihenfolge O, NH, S, NR eine Verschiebung des Absorptionsmaximums nach längeren Wellen.



Benzimidazo-isochinolon V, das mit üblichen Acylierungsmitteln am Stickstoff acyliert wird, gibt mit Ameisensäure überraschend die C-Formylverbindung VI.

Schiffsche Basen aus VI sind je nach Molekülgröße Dispersionsfarbstoffe oder Pigmente. Mit methylenaktiven Carbonsäurederivaten kondensiert VI gleichzeitig an CHO- und NH-Gruppen zu 1,8-Naphthyridinen, die auf Synthesefasern Aufheller zeigen.

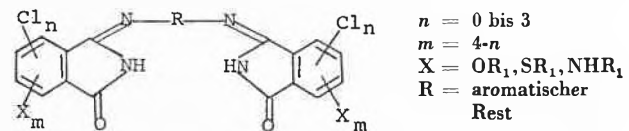
Isochinolone vom Typ II und V kondensieren in ihrer tautomeren Form IIb und Vb mit aktiven Carbonylverbindungen. Die Farbtöne der so erhaltenen Dispersionsfarbstoffe reichen vom Gelb- bis ins Blaugebiet.

Autoreferat

J. VON DER CRONE und A. PUGIN (CIBA-GEIGY AG, Basel), *Neue Ergebnisse auf dem Gebiet der Isoindolinonpigmente*

Einleitend wird eine Zusammenstellung über die in der Literatur neu erschienenen Arbeiten auf dem Gebiet der Isoindolinonpigmente gegeben. Bei der näheren Besprechung der Eigenschaften der Isoindolinonpigmente wird besonders auf die Bedeutung der Halogenatome im Isoindolinonkern hingewiesen. Ausgehend von dieser Betrachtung wird die Synthese von neuen Zwischenprodukten für die Herstellung von Isoindolinonpigmenten beschrieben. Die neuen Zwischenprodukte leiten sich vom 3,4,5,6-Tetrachlor-o-cyanbenzoesäuremylester ab. Durch nukleophile Substitution gelingt es, die Chloratome durch den Rest X, der eine Äther-, Thioäther- oder Alkylamino-gruppe bedeuten kann, zu ersetzen.

Neben den Mono- ( $m = 1$ ) sind Di- und in Ausnahmefällen auch Tetrasubstitutionsprodukte ( $m = 4$ ) zugänglich. Mit diesen neuen Zwischenprodukten ist es möglich, eine Vielfalt von Isoindolinonpigmenten herzustellen, die sich formell nur durch die Substituenten im Isoindolinonkern unterscheiden. Sie haben die folgende allgemeine Formel:



Anhand von farbmtrischen Auswertungen der ausgefärbten Pigmente wird ein genauer Vergleich der Farbtöne durchgeführt. Ebenfalls wird der Einfluß der Substituenten auf die Lichtechtheit und die Löslichkeit untersucht. Einige der neu hergestellten Pigmente weisen hervorragende Eigenschaften und Echtheiten auf und stellen somit eine interessante Ergänzung der Palette der Isoindolinonpigmente dar.

Autoreferat

SJOERD L. BONTING (Department of Biochemistry, University of Nijmegen, Nijmegen, The Netherlands), *Photochemistry of Vision*

The key substance of the visual process is the visual pigment located in the photoreceptor cells of the retina (BONTING, 1969). Absorption of a light quantum by a visual pigment molecule leads through a series of chemical and physical processes in the space of about 1 millisecond to a nerve impulse, which is conducted through the optic nerve to the brain. All known visual pigments consist of a protein carrying a chromophoric group. The chromophoric group is usually vitamin A aldehyde or retinaldehyde, but in amphibians and fishes pigments occur, which have 3-dehydroretinaldehyde as chromophoric group. These pigments are called rhodopsin and porphyropsin, respectively. Rhodopsin, the visual pigment of the vertebrate rods, has been studied most extensively, and will therefore be further considered. Its protein component is called opsin.

The two most characteristic properties of rhodopsin are its absorption spectrum and its photosensitivity. The absorption spectrum has two major peaks, the  $\alpha$ -band at 500 nm and the  $\gamma$ -band at 278 nm, and a minor band at 340 nm. Illumination causes disappearance of the  $\alpha$ -band and appearance of a 380 nm peak, while the  $\gamma$ -band remains unchanged. This spectral change is an important analytical criterion guiding the isolation of the visual pigment. Since it is accompanied by a change in color from purple red to light yellow, the process is often called "bleaching".

Vertebrate rod cells consist of the inner segment, containing the metabolic apparatus of the cell, and the outer segment, containing 1000 to 2000 neatly-stacked flat sacs and serving as the photoreceptor unit. Rhodopsin is embedded as the major

component in the membranes of these sacs, and is water-insoluble. Isolation of rod outer segment membranes is carried out by mild homogenization of the retina, followed by sucrose gradient centrifugation. Any bleached rhodopsin is regenerated by treatment with 11-*cis* retinaldehyde, which readily reacts with free opsin. This yields an aqueous suspension of photoreceptor membranes with maximal and constant rhodopsin content without the use of detergents (DE GRIP *et al.*, 1972, 1973b). While it is possible to solubilize rhodopsin from its membrane suspension by means of detergents, this causes more or less drastic changes in the pigment. Thus the appearance of two sulfhydryl groups during bleaching of rhodopsin in digitonin solution has been shown to be a detergent artefact (DE GRIP *et al.*, 1973b).

In enriched, isolated cattle photoreceptor membranes rhodopsin represents 87% of the total membrane protein (DAEMEN *et al.*, 1972). Molecular weight (38.900) and molar absorbance at 500 nm (40.300) of cattle rhodopsin have been determined (DAEMEN *et al.*, 1972). The phospholipids present in the membranes can be removed nearly quantitatively by means of enzymatic delipidation without affecting the spectral characteristics of rhodopsin (BORGGREVEN *et al.*, 1971, 1972). These and other experiments (DAEMEN *et al.*, 1971) have excluded phospholipid amino groups as a binding site for the chromophore.

Definite proof of the identity of the chromophore conformation as 11-*cis* retinaldehyde in rhodopsin and as all-*trans* retinaldehyde in bleached rhodopsin has been obtained by cautious extraction of the chromophore in organic solvent and its identification through thin layer chromatography and the spectral change upon iodine-catalyzed photoisomerization (ROTMANS *et al.*, 1972). This confirms that bleaching involves isomerization of the chromophore.

In rhodopsin retinaldehyde is bound by means of an aldimine bond to the  $\epsilon$ -amino group of a lysine residue in opsin. This has been established by blocking all free amino groups by amidination with methylacetimidate without removal of the chromophore and subsequent determination and identification of the non-amidinated amino groups with DANSYL reagent (DE GRIP *et al.*, 1973a).

The bleaching sequence for rhodopsin involves several spectrally identifiable intermediates: rhodopsin  $\rightarrow$  prelumirhodopsin (543 nm)  $\rightarrow$  lumirhodopsin (497 nm)  $\rightarrow$  metarhodopsin I (478 nm)  $\rightarrow$  metarhodopsin II (380 nm)  $\rightarrow$  [metarhodopsin III (470 nm)]  $\rightarrow$  retinol + opsin.

The initial steps are very fast; metarhodopsin II is formed in about 1 msec at physiological temperature, while its decay is slow, taking minutes at this temperature. In the first step, the only one requiring light, the chromophore is isomerized from the 11-*cis* to the all-*trans* form. By adding NaBH<sub>4</sub> (fixing the aldimine bond by reduction) during or after illumination of rhodopsin, then probing the chromophore binding site by treatment with 11-*cis* retinaldehyde, and observing the formation of any light-sensitive pigment, it could be shown that the chromophore remains bound to the same lysine residue through the formation of metarhodopsin II, but during its

(DE PONT *et al.*, 1970) acts as a receptor through an amino group in its active center and reduces the all-*trans* retinaldehyde to all-*trans* retinol, which is then released.

The further steps in the visual excitation mechanism and the regeneration of rhodopsin are considered to fall outside the scope of this paper. Summarized by the author

#### Acknowledgement

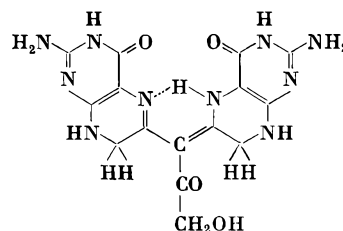
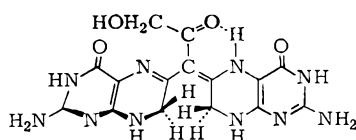
The work reported from this laboratory was under the joint guidance of Dr. F. J. M. DAEMEN and the author, and was partially supported by the Netherlands Foundation for Basic Scientific Research (zwo) through the Netherlands Foundation for Chemical Research (SON).

#### References

- S. L. BONTING, The Mechanism of the Visual Process, *Curr. Topics Bioenergetics* 3 (1969) 351-415.  
 W. J. DE GRIP, F. J. M. DAEMEN and S. L. BONTING, *Vision Res.* 12 (1972) 1697-707.  
 W. J. DE GRIP, F. J. M. DAEMEN and S. L. BONTING, *Biochim. Biophys. Acta* 323 (1973a) 125-42.  
 W. J. DE GRIP, F. J. M. DAEMEN and S. L. BONTING, *Biochim. Biophys. Acta* 325 (1973b) 315-22.  
 F. J. M. DAEMEN, W. J. DE GRIP and P. A. A. JANSEN, *Biochim. Biophys. Acta* 271 (1972) 419-28.  
 J. M. P. M. BORGGREVEN, J. P. ROTMANS, S. L. BONTING and F. J. M. DAEMEN, *Arch. Biochem. Biophys.* 145 (1971) 290-9.  
 J. M. P. M. BORGGREVEN, F. J. M. DAEMEN and S. L. BONTING, *Arch. Biochem. Biophys.* 151 (1972) 1-7.  
 F. J. M. DAEMEN, P. A. A. JANSEN and S. L. BONTING, *Arch. Biochem. Biophys.* 145 (1971) 300-9.  
 J. P. ROTMANS, S. L. BONTING and F. J. M. DAEMEN, *Vision Res.* 12 (1972) 337-41.  
 W. J. DE GRIP, S. L. BONTING and F. J. M. DAEMEN, *Biochim. Biophys. Acta* 303 (1973c) 189-93.  
 S. L. BONTING, J. P. ROTMANS and F. J. M. DAEMEN, in: H. LANGER, *Visual Pigments*, Springer, Berlin 1973, p. 39-44.  
 J. J. H. H. M. DE PONT, F. J. M. DAEMEN and S. L. BONTING, *Arch. Biochem. Biophys.* 140 (1970) 267-74, 275-85.

W. PFLEIDERER, H. SCHLOBACH und K. ROKOS (Fachbereich Chemie, Universität Konstanz), *Neue ungewöhnliche Pteridinpigmente*

Kürzlich<sup>1-4</sup> haben wir gezeigt, daß es sich bei den beiden Hauptkomponenten der roten Augenfarbstoffe der *Drosophila melanogaster*, dem Droso- und Isodrosopterin, um einen neuen Typ natürlicher Pteridinpigmente handelt. Alkalische Abbaureaktionen<sup>1</sup> des Droso- und Isodrosopterins sowie ihre synthetische Bildung<sup>3</sup> aus 7,8-Dihydropterin und 2-Hydroxy-3-ketobuttersäure unter spezifischen pH-Bedingungen führten zu einem Konstitutionsvorschlag im Sinne eines Dipterinylmethan-Farbstoffes (I), dessen chirale Struktur infolge Rotationshinderung in einer Atropisomerie begründet liegt.



decay begins to migrate through transimination (BONTING *et al.*, 1973). In the presence of the coenzyme NADPH, the retinaldehydrogenase present in the photoreceptor membrane

Mit dieser Struktur stehen sämtliche physikalische Eigenschaften wie  $pK$ -Werte, UV-, ORD- und CD-Spektren in Einklang. Die spiegelbildlichen Kurvenverläufe der ORD- und CD-

Spektralen von Droso- und Isodrosopterin bringen klar zum Ausdruck, daß hier ein Enantiomerenpaar vorliegt, dessen Trennung durch Chromatographie an Cellulose als chiraalem Träger erfolgt ist. Die ungewöhnlichen optischen Eigenschaften finden ihre Erklärung in dem sterisch bedingten Vorliegen eines inhärent dissymmetrischen Chromophors, der als Ursache für die hohen Rotationsstärken angesehen werden muß. Ferner zeigen die aus SCF-CI-Berechnungen<sup>5</sup> für **1** ermittelten:  $\lambda_{\max}$  Werte und Oszillatorstärken eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden, wenn man eine Verdrillung der beiden Molekülhälften um 60° annimmt.

Das dritte Augenpigment – von VISCONTINI<sup>6</sup> Neodrosopterin genannt – wurde nach einem vereinfachten Isolierungsverfahren in reiner Form angereichert und durch die Bestimmung verschiedener physikalischer Daten eindeutig charakterisiert. Die früheren Befunde<sup>6</sup> über die optische Inaktivität des Neodrosopterins konnten wir bestätigen und durch eingehende chromatographische Untersuchungen abklären, daß diesem Pigment eine achirale Struktur zukommen muß und nicht etwa ein schwierig zu trennendes Enantiomeregemisch vorliegt. Da der alkalische Abbau zu denselben Reaktionsprodukten wie bei Droso- und Isodrosopterin führt und durch Säurebehandlung Neodrosopterin teilweise in die beiden anderen Augenpigmente umgewandelt werden kann, halten wir es für nicht ausgeschlossen, daß beide Verbindungstypen in einer einfachen Isomeriebeziehung zueinander stehen. Neodrosopterin stellt dann, bezogen auf die mittlere C=C-Doppelbindung, möglicherweise die *cis*-Form (**2**) von **1** dar, die aufgrund ihrer Symmetrieeigenschaften auch dem optischen Verhalten des Neodrosopterins gerecht wird. Als vierte Komponente der Drosopterin-Gruppe haben wir auch das von SCHWINCK<sup>7</sup> erwähnte Produkt abgetrennt und chromatographisch gereinigt. Es zeigte von allen Drosopterinen die bislang größten  $R_F$ -Werte in verschiedenen Systemen, ist in der UV-Absorption nahezu identisch mit Droso- und Isodrosopterin und fällt durch eine erhöhte Alkalilabilität auf. Durch Mehrfachchromatographie auf Celluloseplatten mittels *n*-Propanol/1prozentiger Ammoniumchlorid-Lösung (1/1) gelingt eine weitere Auftrennung dieses Pigmentes in zwei Komponenten, die sich aufgrund erster CD-Spektren wie Bild und Spiegelbild verhalten und in Analogie zu Droso- und Isodrosopterin aller Wahrscheinlichkeit nach ebenfalls ein Enantiomerenpaar darstellen. Untersuchungen zur Konstitutionsermittlung dieser Produkte sind im Gange.

Autoreferat

- <sup>1</sup> H. SCHLOBACH und W. PFLEIDERER, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 2518.
- <sup>2</sup> H. SCHLOBACH und W. PFLEIDERER, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 2525.
- <sup>3</sup> H. SCHLOBACH und W. PFLEIDERER, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 2533.
- <sup>4</sup> H. SCHLOBACH und W. PFLEIDERER, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 2541.
- <sup>5</sup> Privatmitteilung Prof. Dr. E. DALTROZZO, Universität Konstanz.
- <sup>6</sup> M. VISCONTINI, E. HADORN und P. KARRER, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 579.
- <sup>7</sup> I. SCHWINCK und M. MANCINI, *Arch. Gen.*, zur Zeit im Druck.

C. H. EUGSTER (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Neue Blüten- und Blattfarbstoffe*

Die visuell und quantitativ ins Gewicht fallenden Blatt- und Blütenfarbstoffe gehören einerseits zu den hydrophilen, meist im Zellsaft gelösten *Anthocyanen*, *Betacyanen* und *Anthoxanthinen* (Flavone, Flavonole usw.) und andererseits zu den lipophilen Plastidenfarbstoffen (Chlorophylle, Carotinoide). Unscheinbarer sind Farbstoffe, die in Drüsen gewisser Labiaten und Leguminosen vorkommen. Sie können jedoch mengenmäßig > 1% des Blattrockengewichtes ausmachen (Abbildungen solcher Drüsen siehe <sup>8, 9</sup>).

Drüsen sind Zellen mit einer besonderen Fähigkeit zur Stoffausscheidung. Bei Labiaten stehen unter den Exkreten (bzw.

Sekreten) Terpene, sogenannte ätherische Öle, meist farblos, im Vordergrund. Zahlreiche *Coleus*-, *Plectranthus*- und verwandte Arten enthalten dazu auch *terpenoide Farbstoffe*. Bis heute haben wir aus mehreren Arten etwa zwanzig strukturell verschiedene Farbstoffe in reiner und kristallisierter Form isoliert und strukturell aufgeklärt (siehe Formelseite). Alle sind mehr oder weniger stark oxydierte und dehydrierte *Abietan*-Derivate, nämlich orangefarbene Benzochinone (**1–6**), rotes Naphthochinon **19**, gelborange Acylhydrochinone (**7–13**) und rote Methylenchinone (**14–16**). Isolierung und Reindarstellung einzelner Verbindungen war teilweise heikel; besonders große Schwierigkeiten boten die instabilen Diketone **7**, **9** und **10** sowie die Chinonmethide **14**, **15** und **16**. In intakten Drüsen halten sie sich jedoch über längere Zeit.

Aus den Strukturen ist ersichtlich, daß fast jede Position des Grundkörpers und seiner Seitenketten einer Dehydrierung oder Hydroxylierung zugänglich ist; so weist Verbindung **12** nicht weniger als 8 Sauerstofffunktionen auf! Die Tendenz zur Erzeugung voll durchkonjugierter, nichtaromatischer Moleküle ist bei einzelnen Arten groß; vgl. die Strukturen **13**, **15**, **16**<sup>12</sup>; das Hindernis der geminalen Methylgruppen an C-4 kann entweder durch Verschiebung nach C-3 (Verbindungen **15**, **16**, **17**, **18**) oder durch Ausstoßung (Verbindung **13**) überwunden werden. Zur Deutung der *n*-Propylseitenkette in **15** und **16** wurde früher<sup>8</sup> ein Zwischenprodukt mit Spiro-cyclopropyl-cyclohexadienon-Struktur postuliert (A → B → **15**, **16**), das nun in den blaßgelben Verbindungen **17** und **18** tatsächlich aufgefunden werden konnte<sup>13</sup>.

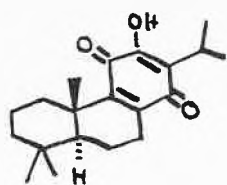
Mit Ausnahme von **1–4** sind alle aufgeführten Verbindungen neu. **1** und **2** sind schon vorher in mehreren Labiaten, **3** in einer *Taxodium*-Art<sup>11</sup> aufgefunden worden.

Wir fassen die isolierten Verbindungen als Zwischenprodukte der biologischen Stoffumwandlung und des eigentlichen Katabolismus auf. Man beginnt heute in der Naturstoffchemie den stark abgewandelten und abgebauten Verbindungen vermehrt Beachtung zu schenken, da sich darunter Aromastoffe, Wachstumsregulatoren usw. befinden. Über die mögliche physiologische Bedeutung der aufgeführten Verbindungen **1–19** ist allerdings noch nichts bekannt.

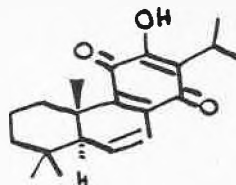
Dem Schweizerischen Nationalfonds danken wir für finanzielle Unterstützung. Autoreferat

#### Literatur

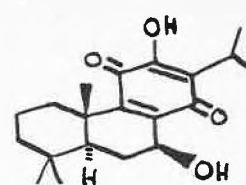
- <sup>1</sup> Aus einer botanisch nicht identifizierten *Coleus*- (oder *Plectranthus*-) Art aus Abessinien; C. H. EUGSTER und H. J. LEUENBERGER, nicht publiziert; siehe <sup>6</sup>, Fußnote 20.
- <sup>2</sup> Aus einer weiteren, botanisch noch nicht-identifizierten *Coleus*- (oder *Plectranthus*-) Art aus Abessinien; M. HENSCH, unveröffentlicht.
- <sup>3</sup> Aus *Coleus aquaticus* GÜRKE; P. RÜEDI und C. H. EUGSTER, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 1606, 55 (1972) 1736.
- <sup>4</sup> Aus *Coleus somaliensis* (S. MOORE); M. MOIR, P. RÜEDI und C. H. EUGSTER, *Helv. Chim. Acta* 56, im Druck.
- <sup>5</sup> Aus einer botanisch noch nicht-identifizierten *Plectranthus*-Art aus Madagaskar; P. RÜEDI, unveröffentlicht.
- <sup>6</sup> Aus *Coleus ignarius* (SCHWEINF.); M. RIBI, A. CHANG SIN-REN, H. P. KÜNG und C. H. EUGSTER, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 1685.
- <sup>7</sup> Aus *Fuerstia africana* (T. C. E. FRIES); D. KARANATSIOS, J. S. SCARPA und C. H. EUGSTER, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 1151.
- <sup>8</sup> Aus *Coleus barbatus* (BENTH.) AGNEW, *C. kilimandschari* (GÜRKE) AGNEW und *C. sp. nov.* BALLY No. 10431; P. RÜEDI und C. H. EUGSTER, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 1994.
- <sup>9</sup> Neben Coleon E (**15**); P. RÜEDI und C. H. EUGSTER, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 1129.
- <sup>10</sup> Neben Coleon B (**13**); D. KARANATSIOS und C. H. EUGSTER, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 471.
- <sup>11</sup> R. H. THOMSON, *Naturally Occurring Quinones*, Academic Press, London 1971.
- <sup>12</sup> Anwesenheit farblos oder wenig gefärbter *aromatischer* Verbindungen ist zu vermuten, jedoch noch nicht verifiziert.
- <sup>13</sup> Vgl. auch Barbatulin aus brasilianischem *Coleus barbatus* (*sic*): A. H.-J. WANG, I. C. PAUL, R. ZELNIK, K. MIZUTA und D. LAVIE, *J. Amer. Chem. Soc.* 95 (1973) 599.



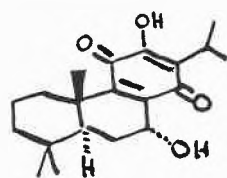
1  
(Royleanon)<sup>1)</sup>



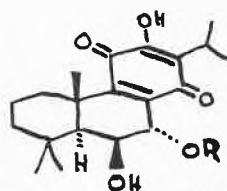
2  
(6,7-Dehydroroyleanon)<sup>1)2)</sup>



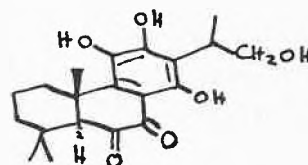
3  
(Taxochinon)<sup>2)</sup>



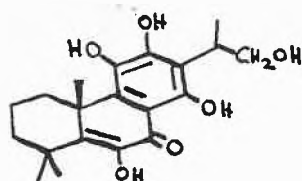
4  
(Horminon)<sup>2)</sup>



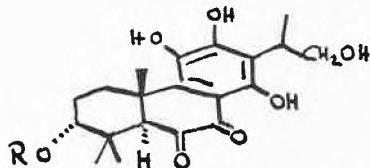
5 R = H<sup>2)</sup>  
6 R = Ac<sup>2)</sup>



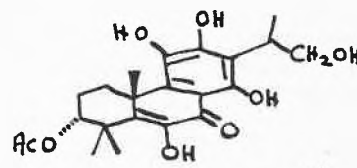
7  
(Coleon D)<sup>3)5)</sup>



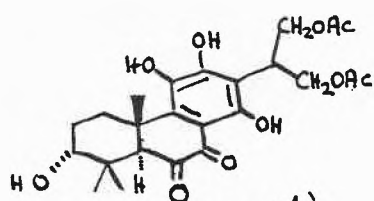
8  
(Coleon C)<sup>3)5)</sup>



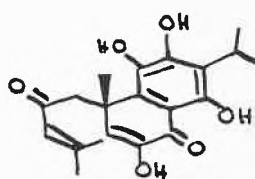
9 R = Ac (Coleon I)<sup>4)</sup>  
10 R = CHO<sup>5)</sup>



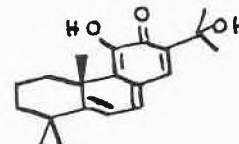
11 (Coleon H)<sup>4)</sup>



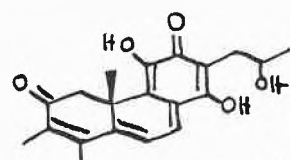
12 (Coleon K)<sup>4)</sup>



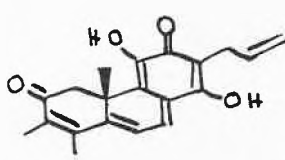
13 (Coleon B)<sup>6)</sup>



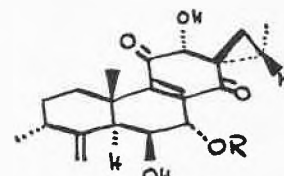
14 (Fuerstion)<sup>7)</sup>



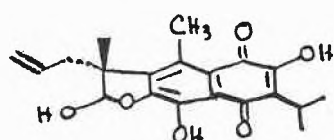
15 (Coleon E)<sup>8)</sup>



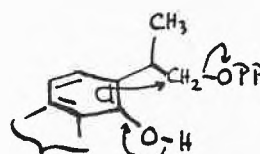
16 (Coleon F)<sup>9)</sup>



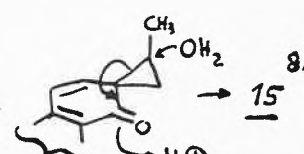
17 R = H (Coleon J)<sup>4)</sup>  
18 R = Ac (Coleon G)<sup>4)</sup>



19 (Coleon A)<sup>10)</sup>



A



B

8)

H. Musso (Universität Karlsruhe). *Farbstoffe des Fliegenpilzes*

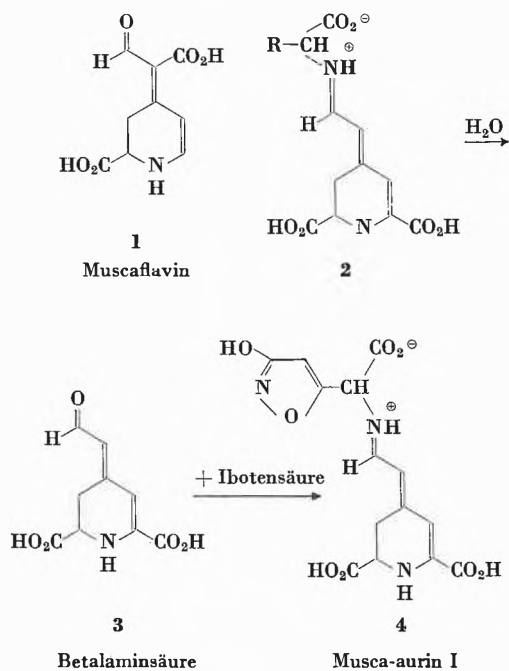
Die Licht- und pH-empfindlichen Farbstoffe im Methanol-extrakt der roten Huthaut des Fliegenpilzes (*Amanita muscaria*) konnten durch wiederholte Gelchromatographie an verschiedenen Sephadextypen in wäßrigen Systemen in sieben orangefarbene Komponenten, die Musca-aurine I bis VII ( $\lambda_{\max}$  475 m $\mu$ ) eine gelbe, Muscaflavin ( $\lambda_{\max}$  420 m $\mu$ ) und eine violettrote Komponente, das Muscapurpurin ( $\lambda_{\max}$  540 m $\mu$ ) getrennt werden<sup>1</sup>. Einige Ansätze lieferten noch einen rotbraunen, Muscarubrin genannten Farbstoff mit  $\lambda_{\max}$  495 m $\mu$ .

Muscaflavin ließ sich in einen kristallisierten Dimethylester überführen, dessen analytische und spektroskopische Daten es gestatten, für diesen Farbstoff die Konstitutionsformel 1 abzuleiten<sup>2</sup>. Die Elektronenspektren der Musca-aurine und des Muscapurpurins zeigen an, daß es sich dabei um Betalaine 2<sup>3</sup> handeln muß<sup>4</sup>, also um Farbstofftypen, die in der Roten Rübe (*Beta vulgaris*) und anderen höheren Pflanzen weit verbreitet sind. Wie diese, lassen sich auch die Fliegenpilzfarbstoffe durch Hydrolyse in Betalaminsäure 3<sup>5</sup> und eine Aminosäure spalten (Tabelle 1). Musca-aurin I z. B. besteht aus 3 und Ibotensäure<sup>6</sup>, so daß dafür die Konstitution 4 vorgeschlagen werden kann.

Tabelle 1: Zusammensetzung von Fliegenpilzfarbstoffen

Musca-aurine,	orange, 475 m $\mu$
I	Betalaminsäure + Ibotensäure
II	Betalaminsäure + unbekannte Aminosäure
III	Betalaminsäure + $\left\{ \begin{array}{l} \text{Glutaminsäure, viel} \\ \alpha\text{-Aminoadipinsäure, wenig} \\ \text{Asparaginsäure, noch weniger} \end{array} \right.$
IV	Betalaminsäure + ?
V	Betalaminsäure + Glutamin = Vulgaxanthin und andere neutrale Aminosäuren
VI	Betalaminsäure + ?
VII	Betalaminsäure + ?
Muscapurpurin,	violett, 540 m $\mu$
	Betalaminsäure + ?

Folgende Partialsynthese bestätigt diese Formel:



Die durch Abbau aus Betanin erhaltene Betalaminsäure 3 liefert bei der Kondensation mit Ibotensäure einen Farbstoff, der in allen bisher geprüften Eigenschaften mit der entsprechenden Komponente aus dem Fliegenpilz übereinstimmt.

Fliegenpilze aus verschiedenen Standorten in Deutschland (Harz, Westerwald, Bayrischer Wald, Schwarzwald), Schweden und Nordamerika sowie verwandte Arten wie *A. flavoconia* und *A. caesarea* enthalten die gleichen Farbstoffe in zum Teil stark unterschiedlichem Mengenverhältnis. Eine Verbindung mit der früher für Muscarubin, den roten Fliegenpilzfarbstoff angegebenen Hydroxy-terphenyl-tricarbonsäure-Konstitution<sup>7</sup> konnte in Fliegenpilzen jetzt nicht wiederentdeckt werden.

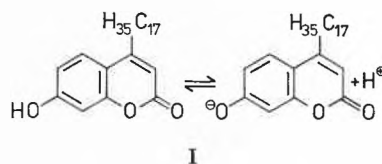
Es ist für die chemische Taxonomie und Entwicklungsgeschichte interessant, daß nun in Basidiomyceten Farbstoffe aufgefunden wurden, die bei den Centrospermae häufig vorkommen.

Autoreferat

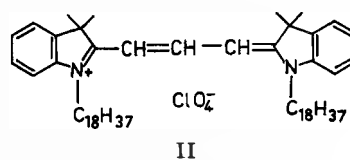
<sup>1</sup> H. DÖPP, W. GROB und H. MUSSO, *Naturwiss.* 58 (1971) 566.<sup>2</sup> H. DÖPP und H. MUSSO, *Naturwiss.* 60 (1973) 1477.<sup>3</sup> T. J. MABRY, in S. W. PELLETIER, *Chemistry of the Alkaloids*, S. 367, van Nostrand/Reinhold Comp., New York 1970.<sup>4</sup> H. DÖPP und H. MUSSO, *Chem. Ber.* 106 (1973), im Druck.<sup>5</sup> H. WYLER, M. E. WILCOX und A. S. DREIDING, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 361, 1922. L. KIMLER, R. A. LARSON, L. MESSENGER, J. B. MOORE und T. J. MABRY, *Chem. Commun.* 1971, 1329. M. PIATTELLI, L. MINALE und G. PROTA, *Phytochem.* 4 (1965) 121.<sup>6</sup> C. H. EUGSTER, *Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe* 27 (1969) 261.<sup>7</sup> F. KÖGL und H. ERXLEBEN, *Liebigs Ann. Chem.* 479 (1930) 11.

PETER FROMHERZ (Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, Karl-Friedrich-Bonhoeffer-Institut, D-34 Göttingen), *Organisierter Molekülverband als molekularer Lichtschalter*

Eine photochemische Reaktion wird angetrieben durch Einstrahlen von Photonen in die Absorptionsbande eines beteiligten Reaktanden. Indirekt kann die Reaktion mit den benötigten Photonen beliefert werden über Sensibilisatormoleküle, die durch eine äußere Lichtquelle kurzweilig angeregt werden und die die energetisch passenden Fluoreszenzphotonen dem Reaktanden übertragen: die Reaktion wird spektral sensibilisiert.



Verwendet man als Sensibilisator einen Farbstoff, dessen Fluoreszenzquantenausbeute chemisch reversibel beeinflusst werden kann, so kann damit auch die Photoreaktion indirekt gesteuert werden: die Photoreaktion wird chemisch sensibilisiert oder umgekehrt, die Sensibilisatormoleküle wirken als schaltbare molekulare Lichtquelle.





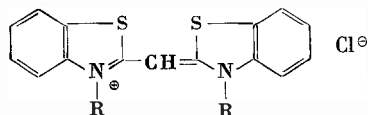
O. RIESTER (Agfa-Gevaert-AG, Leverkusen), *Empfindlichkeits-erhöhende Hilfskörper bei der spektralen Sensibilisierung von Halogensilberschichten*

Vor jetzt hundert Jahren entdeckte H. W. VOGEL die spektrale Sensibilisierung von Halogensilber durch Triphenylmethanfarbstoffe, z. B. Aurin.

Obwohl auch in der Klasse der Azofarbstoffe, z. B. Kongorot, oder bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen, z. B. Perylen, Sensibilisatoren gefunden wurden, sind die Polymethinfarbstoffe als die vielseitig wirksamsten Sensibilisatoren von größter Bedeutung geworden. In dieser Farbstoffklasse gibt es einige Besonderheiten, die für die praktische Anwendung entscheidend wichtig sind. Dazu gehört insbesondere die Ausbildung von I-Banden, die auf der Aggregation der Farbstoffmoleküle beruht. Sie wird begünstigt durch epitaktische Aufwachsung an der Oberfläche des Halogensilbergitters. Ein Musterbeispiel dafür ist das Astraphloxin ( $\lambda_{\max}$  544/5,15 in Methanol; Sensibilisierungs-M-Band 570 nm, I-Band 600 nm) oder die  $\mu$ -substituierten Benzthia (selen-, oxa-)trimethincyanine.

Bei der spektralen Sensibilisierung mit solchen Farbstoffen kann die I-Bande durch heterozyklische Basen, wie z. B. 2-(4'-Diäthylamino-styryl-)benzthiazol, noch verstärkt werden, ein Effekt, der als «Übersensibilisierung» bekannt ist. Im Gegensatz dazu werden durch Zugabe von Mercaptoverbindungen, die acide Gruppen enthalten<sup>1</sup>, z. B. *p*-Thiophenolsulfosäure-Na-salz, diese I-Aggregate abgebaut und statt dessen die M-Bande ganz erheblich verstärkt. Diese Wirkung haben wir als «Potenzierung» bezeichnet.

Diese Erscheinungen wurden nun weiterhin an einigen einfachen Polymethinfarbstoffen untersucht.

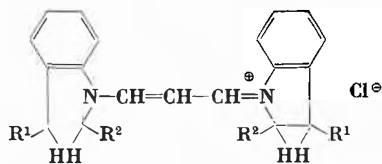


- 1 R = CH<sub>3</sub>
- 2 R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Das 3,3'-Dimethylbenzthiamonomethincyanin (1) ( $\lambda_{\max}$  423/4,90) (Sensibilisierungsmaximum 463 nm) zeigt eine I-Bande auf einer kubischen Chlorsilberemulsion<sup>2</sup>, während das entsprechende 3,3'-Diäthylcyanin (2) diese Bande nicht ergibt. Durch aromatische oder heterozyklische Mercaptoverbindungen mit aciden Gruppen werden diese I-Banden abgebaut und statt dessen die M-Bande (Sensibilisierungsmaximum 446 nm) stark erhöht («potenziert»).

Die als Stabilisatoren bekannten heterozyklischen Mercaptoverbindungen, wie Phenylmercaptotetrazol, zerstören ebenfalls die I-Bande, erhöhen aber die M-Bande nicht.

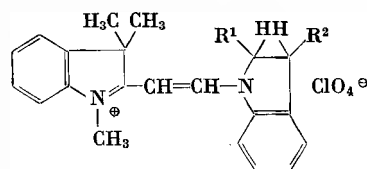
Die Ausbildung einer I-Bande wird auch durch andere «sperrige» Substituenten am Farbstoffmolekül verhindert. So ist z. B. beim Trimethinstreptocyanin aus Indolin (3)



- 3 R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H
- 4 R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>
- 5 R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = H

eine I-Bande bei 473 nm zu sehen, die auch durch KJ noch verstärkt wird, während beim entsprechenden Farbstoff aus  $\alpha$ -(4) oder  $\beta$ -(5)Methylindolin keine I-Bande mehr zu sehen ist (M-Band bei 465 nm). Die Extinktionskurve aller drei Farbstoffe ist fast identisch (Extinktionsmaxima bei 410 und 425 nm).

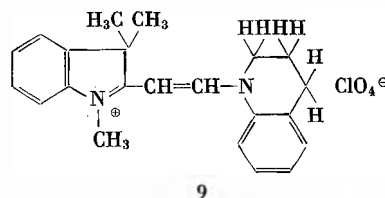
Ganz entsprechend verhalten sich die Hemicyanine aus dem Fischeraldehyd und diesen Dihydroindolen.



- 6 R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H
- 7 R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = H
- 8 R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>

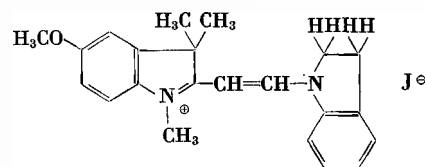
Sie zeigen alle praktisch dieselben Absorptionsbanden (Extinktion  $\lambda_{\max}$  421 und 440). Auch hier erbringt der Farbstoff ohne Methylgruppen (6) eine I-Bande bei 478 nm, während die beiden (7) und (8) nur die M-Bande bei 465 nm aufweisen.

Der entsprechende Farbstoff aus Tetrahydrochinolin (9),



der nicht planar ist und dessen Absorptionsmaximum stark hypsochrom verschoben ist (Extinktion  $\lambda_{\max}$  409 nm/4,71) zeigt zunächst überhaupt keine Sensibilisierung. Erst durch Zusatz von Jodid wird ein I-Band bei 461 nm erhalten.

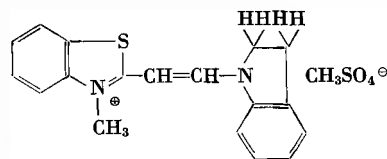
Andererseits wird durch Ausdehnung des schwingenden Systems z. B. in einem Hemicyanin aus 5-Methoxy-Fischerbase- $\omega$ -aldehyd und Dihydroindol (10)



10

(Extinktion  $\lambda_{\max}$  434/4,71) auch ohne übersensibilisierende Zusätze sofort ein I-Band bei 496 nm erhalten.

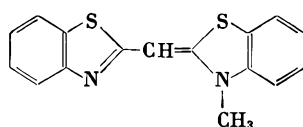
Das entsprechende Hemicyanin (11) aus *N*-Methylbenzthiazol- $\omega$ -aldehyd (Extinktionsmaximum  $\lambda_{\max}$  425/4,77 und 438/4,77)



11

ergibt in der Chlorsilberemulsion nur die Andeutung eines I-Bandes. Erst durch Zugabe eines bekannten Übersensibilisators 3-Methyl-2,3-dihydrobenzthia-2-methylenbenzthiazol

(12)

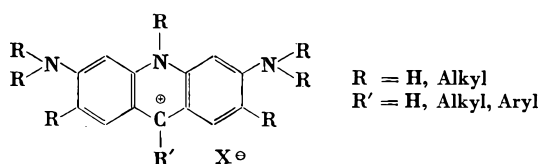


12

erscheint dieses I-Band verstärkt bei 490 nm, während das M-Band bei 470 nm liegt.

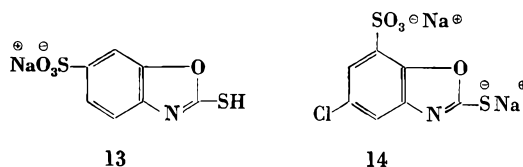
In allen diesen Fällen wird durch die Potenzatoren die I-Bande zum Verschwinden gebracht und dafür die M-Bande sehr stark hervorgehoben.

Die Wirkung von Potenzatoren ist auch in der Klasse der Acridiniumfarbstoffe sehr bemerkenswert.



Die Farbstoffe sind hier in der Carbeniumformel nach WIZINGER<sup>4</sup> geschrieben, da diese das chemische Verhalten und die Elektronendichteverteilung nach neueren Bestimmungen<sup>5</sup> am besten wiedergibt.

Die Farbstoffe galten bisher als nur mittelmäßige Sensibilisatoren<sup>3</sup>. Durch Potenzatoren wie die 2-Mercaptobenzoxazol-sulfonsäuren (-Na-Salze)



13

14

wird z. B. Trypaflavin (Extinktion  $\lambda_{\max}$  462/4,63, Sensibilisierung  $\lambda_{\max}$  485 nm) zur 15fachen Intensität gesteigert, ähnlich das Acridingelb (Extinktion  $\lambda_{\max}$  455/4,65, Sensibilisierung  $\lambda_{\max}$  475 nm), das außerdem noch eine Verengung der Sensibilisierungskurve zeigt, ferner das Acridinorange (Extinktion  $\lambda_{\max}$  495/4,81, Sensibilisierung  $\lambda_{\max}$  525 nm), das auf die etwa 25fache Sensibilisierungsintensität gebracht wird.

Diese Steigerung der Sensibilisierungsintensität sehen wir vor allem dadurch bewirkt, daß zunächst die Oberfläche des Halogensilbers über die Mercaptogruppe durch «Chemisorption» bedeckt wird und dann die Farbstoffmoleküle durch die Sulfogruppen aus dem Substrat elektrostatisch herangezogen und somit festgehalten werden. Dadurch wird die Energieübertragungsmöglichkeit verbessert. Autoreferat

<sup>1</sup> O. RIESTER, *Photogr. Sci. Engng.* 13 (1969) 13-7.

<sup>2</sup> T. THORNE BAKER, *Photographic Emulsion Technique*, American Photographic Publishing, Boston (Mass.) 1948, S.217.

<sup>3</sup> I. M. EDER, *Handbuch der Photographie*, Verlag Knapp, Halle (Saale) 1932, Band III, 3. Teil, S. 92-103.

<sup>4</sup> R. WIZINGER, *Organische Farbstoffe*, Dümmler's Verlag, Berlin/Bonn 1933, S. 24 und X.

<sup>5</sup> H. LANG und G. LÖBER, *Tetrahedron Letters* 46 (1969) 4043.

## Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

85. Jahresversammlung vom 27./28. September 1973 in Lenzburg

### Hauptvorträge

J. C. ETTER (Institut de pharmacie galénique de l'Université de Lausanne), *Similitudes et divergences dans le développement d'un produit cosmétique et celui d'une préparation pharmaceutique*

Le produit cosmétique et la préparation galénique représentent deux entités dont on attend par définition des actions fondamentalement différentes. Alors que la préparation pharmaceutique est un médicament destiné à prévenir, guérir, soulager ou déceler des états malades, le produit cosmétique est destiné à la parure, à l'hygiène, à l'esthétique. Par contre, la composition des pharmaceutiques et des cosmétiques met en évidence une *similitude* profonde entre les constituants de la fraction auxiliaire des pharmaceutiques et la fraction support des cosmétiques. L'analogie dans la composition des formes pharmaceutiques et galéniques se reflète aussi au niveau des fabrications, où l'on utilise de nombreux appareils similaires. Pourtant il existe une *divergence* fondamentale dans l'étape qui précède le lancement sur le marché. Lors de l'enregistrement, seule l'industrie pharmaceutique doit fournir un ensemble de dossiers très complets (pharmacologique, toxicologique, clinique, biocinétique, galénique). L'enregistrement et un contrôle des entreprises garantissent une fabrication rigoureusement conforme des produits pharmaceutiques, ce qui milite en faveur de leur extension à l'industrie cosmétique.

Pour être conformes, les préparations, qu'elles soient cosmétiques ou pharmaceutiques, doivent posséder la *stabilité physique, microbiologique et chimique*.

Effectuer un mélange homogène à partir de corps non miscibles entre eux représente un problème clef des industries cosmétiques aussi bien que pharmaceutiques, dont dépend la stabilité physique. C'est, en outre, un devoir absolu aussi bien pour le cosméticien que pour le pharmacien de mettre en œuvre tous les moyens capables de juguler le développement des microorganismes au sein des formes cosmétiques et pharmaceutiques. A ce niveau également, une *similitude* totale existe au cours du développement d'un produit cosmétique et de celui d'une préparation pharmaceutique. Il ne suffit pas d'ajouter un agent conservateur, il faut encore établir la preuve de son efficacité et il convient d'imposer des règles d'hygiène industrielle sévères.

Enfin, la teneur en principe actif d'une spécialité pharmaceutique doit être déclarée sur l'emballage et son maintien doit être assuré pendant 4 à 5 ans, sinon le fabricant doit indiquer une date limite, ce qui exige une étude approfondie de la cinétique chimique. Le développement d'un produit cosmétique strict (ne contenant aucune substance active) n'exige pas une telle démarche. C'est la *deuxième divergence* entre les deux catégories de spécialités. Des difficultés surgissent aussi à propos des fractions auxiliaires et supports. A l'instar de la fraction active elles sont capables de se dégrader. A nouveau, les préoccupations des services cosmétiques et galéniques se rejoignent, recherchant en toute *similitude*, les moyens de retarder l'altération chimique.

L'usage inconsidéré de certains produits dans les cosmétiques peut constituer un danger pour la population. Une série

de résolutions, dont la sévérité rejoint celle des critères adoptés pour les spécialités pharmaceutiques a été édictée par l'Eurotox. Elles concernent l'étude de la toxicité aiguë et chronique, de la tolérance cutanée et envers les muqueuses et divers examens complémentaires. Les substances tensio-actives, notamment, devraient être l'objet de contrôles sévères. Le laurylsulfate de sodium provoque des convulsions voire même un collapsus respiratoire chez le lapin. Il est connu que la plupart des tensides irritent plus ou moins la peau normale.

En résumé, on assiste à une interpénétration complète des études consacrées à l'examen de la *tolérance* d'un produit cosmétique et à celui d'une préparation pharmaceutique. En dépit de cette autre *similitude*, la diffusion commerciale de ces deux catégories de préparations repose sur une *divergence* parfois paradoxale, celle de l'efficacité du produit.

En résumé, les responsables du développement d'un produit cosmétique doivent tout mettre en œuvre pour qu'il réponde, comme la préparation pharmaceutique, aux trois critères: être stables, bien tolérés, actifs ou efficaces. Il appartient au législateur de réglementer dans ce sens la fabrication et la diffusion des produits cosmétiques. Autoréfé

**G. ERLMANN (Hoffmann-La Roche & Cie. AG, Basel), Die kosmetische Forschung und Entwicklung in bezug zur Kosmetikgesetzgebung**

Das Aufgabengebiet des Kosmetikchemikers umfaßt drei Arbeitsgebiete:

1. Reine Grundlagenforschung mit Fernzielen.
2. Angewandte Forschung mit Nahzielen.
3. Die Entwicklung von kosmetischen Präparaten.

1. Die reine Grundlagenforschung, die sich mit biologischen Problemen befaßt, wird in Zusammenarbeit mit Medizinern und Naturwissenschaftlern, Dermatologen, Biochemikern, Pharmakologen u. a. durchgeführt. Der Kosmetikchemiker tritt als Koordinator in Erscheinung und muß die Ergebnisse interpretieren.

2. Die angewandte Forschung umfaßt zwei Arbeitsgebiete: einmal die Ausarbeitung biologischer und chemisch-physikalischer Prüfmethoden in Zusammenarbeit mit Vertretern der entsprechenden Fachdisziplinen und zum anderen die Weiterentwicklung von kosmetischen Roh- und Wirkstoffen.

3. Die Entwicklung kosmetischer Präparate liegt in seiner direkten Verantwortung. Der wesentliche Unterschied zu einem pharmazeutischen Präparat (Galenik) liegt darin, daß bei vielen kosmetischen Präparaten nicht ein oder mehrere Wirkstoffe in einer geeigneten Darreichungsform dem Verbraucher angeboten werden, sondern daß technische Effekte damit erzielt werden müssen. Bei diesen Präparaten ist eine Vielzahl von chemischen Verbindungen für das harmonische Zusammenwirken und für die erwünschten technischen Effekte verantwortlich.

Es werden zwei Beispiele (Haarfestiger und Sonnenschutzpräparat) diskutiert.

Ein Haarfestiger muß eine Reihe von technischen Anforderungen erfüllen, während ein Sonnenschutzpräparat einer galenischen Zubereitung gleicht (Wirkstoff und geeignete Träger-substanzen).

Die Gesetzgebung muß auf Grund der Bestimmungen den Verbraucher umfassend vor Schaden schützen. Ebenso muß der Verbraucher vor Täuschung und irreführender Werbung bewahrt werden. Auf der anderen Seite sollte die Gesetzgebung den technischen Fortschritt nicht erschweren und den Vorsprung einer schöpferischen Leistung (Deklarationszwang) gewährleisten.

Die Auswüchse in der Werbung können durch Zusammenarbeit der Behörden mit den entsprechenden Fachverbänden unter Kontrolle gebracht werden. Autoreferat

**Kurzvorträge**

**F. GAUTSCHI (Firmenich S. A., Genf), Nachweis von Bergapten in Parfümerieprodukten**

Bergapten ist ein Furocoumarin (5-Methoxyypsoralen), das in Kontakt mit der Haut photosensibilisierende Eigenschaften besitzt und Fleckenbildung hervorrufen kann. Der überdurchschnittlich hohe Gehalt des unbehandelten Bergamottenöls an dieser Substanz hat dessen Verwendung zurückgehen lassen und gesetzliche Beschränkungen (USA) bewirkt. Es werden die spektrometrischen Methoden beschrieben, die den Nachweis von Bergapten in kleinen Mengen gestatten, sowie die in Frage kommenden Trennmethode (Dünnschichtchromatographie, Gaschromatographie, Flüssigkeitschromatographie).

Autoreferat

**B. ZIMMERLI und B. MAREK (Eidgenössisches Gesundheitsamt, Bern), Modellversuche zur Kontamination von Lebensmitteln mit Pestiziden**

Am Beispiel eines einfachen Modells wurden einige Faktoren diskutiert, die für die Kontamination von lagernden Lebensmitteln mit Pestiziden *via* Gasphase von Bedeutung sind. Zur Abschätzung der Wirkstoffdampfdrucke bedienen wir uns der Tatsache, daß zwischen der Wirkstoffoberfläche und einem davon entfernten Absorptionsmittel sich in der unbewegten Gasphase ein lineares Konzentrationsgefälle einstellt. Die gleiche Versuchsanordnung wurde auch zum Studium der Sorption von Lindan an einigen ausgewählten Substraten angewendet. Autoreferat

**H. MOLL (Société d'Assistance Technique pour Produits Nestlé S. A., La Tour-de-Peilz), L'analyse des arômes naturels par chromatographie combinée liquide-liquide et en phase gazeuse**

Les concentrés d'arômes naturels sont des mélanges complexes de substances fort différentes par leur nature chimique et leurs propriétés physiques. Très souvent, ces mélanges contiennent des composés thermiquement peu stables qui se décomposent et faussent le résultat obtenu par la seule chromatographie en phase gazeuse. D'autres produits volatils montrent une affinité pour la phase stationnaire utilisée telle que leurs temps d'éluion dépassent les limites raisonnables, ou que l'allure des pics d'éluion perturbe fortement le fractogramme. Ce dernier phénomène complique surtout l'analyse par couplage GC-MS.

La chromatographie rapide sur colonne à l'échelle préparative permet de surmonter au moins partiellement ces difficultés; en choisissant les phases stationnaires appropriées et en éluant par «gradient de polarité», le mélange se sépare en plusieurs fractions de polarités croissantes. Ces fractions peuvent être chromatographiées ultérieurement en phase gazeuse en utilisant des phases stationnaires convenant bien à leur séparation. Les fractogrammes ainsi obtenus sont moins complexes, ce qui rend leur analyse plus aisée. Cette méthode combinée est illustrée par l'analyse de concentrés aromatiques à partir d'orange et de céleri. Autoréfé

**J. HULSTKAMP und H. HÄNNI (Eidgenössische Forschungsanstalt für Milchwirtschaft, Liebefeld-Bern), Einsatz des Atom-Absorptions-Spektrometers zur Bestimmung von Kupfer und Eisen in Milchprodukten? Vergleich mit der kolorimetrischen Dithiocarbamat-Methode**

Der ziemlich langwierige Aufschluß durch nasse Verbrennung der Milchprodukte, wie sie für die Kupferbestimmung nach der Dithiocarbamat-Methode üblich ist, kann durch Verwendung der Graphitrohrküvette des Atom-Absorptions-Spektrometers umgangen werden. Die mittels konzentrierter

Salpetersäure bei 100°C teilweise aufgeschlossenen Proben werden nach Abtrennung des erstarrten Fettes in der Graphitrohrküvette verascht; die Salze liegen als Nitrate vor, was eine vollständige Verbrennung erleichtert. Vor der Einspritzung müssen die teilweise aufgeschlossenen Proben neutralisiert werden, um zu vermeiden, daß die Messing-Elektroden der Graphitrohrküvette durch die Salpetersäure angegriffen werden; die Neutralisation geschieht mit Ammoniak und wenig Natronlauge; der Zusatz von Natronlauge ist notwendig, damit auch die Vergleichsstandards, deren Zusammensetzung den Proben möglichst angeglichen werden soll, Nitrat enthalten, sonst ergeben sich völlig aberrante Werte. Um den Einfluß des Alterns der Graphitrohrküvette auszuschließen, werden die Proben abwechselnd mit Standards eingespritzt, die auch in der Kupferkonzentration den Proben möglichst angeglichen werden.

Die Graphitrohrküvette erwies sich als ziemlich ungenau: trotz aller Vorsichtsmaßnahmen konnte durch Mehrfacheinspritzung die Präzision der Dithiocarbamat-Methode nur knapp erreicht werden. Die mit der Graphitrohrküvette bestimmten Kupfergehalte liegen fast durchwegs niedriger als die Dithiocarbamat-Werte.

Eine leichte Zeiteinsparung konnte durch Verwendung der neuen Methode erreicht werden. Autoreferat

J.-C. LANDRY, A. BUCHS, D. MONNIER et M.-F. LANDRY (Département de chimie minérale et de chimie analytique de l'Université de Genève), *Dosage du bore par dilution isotopique*

Le dosage du bore par dilution isotopique a été étudié. Les limites des sensibilités relatives et absolues ont été définies et déterminées. Les dosages du bore dans un acier et dans la glycérine ont été effectués après séparation par distillation isothermique. Autoréfé

E. HAUSER (Eidgenössisches Veterinäramt, Bern), *Über die Erfassung fleischfremder Eiweiße in hitzebehandelten Fleischwaren durch ein standardisiertes Immundiffusionsverfahren*

In der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungsergebnisse der Bestimmung von Fremdeiweißen in erhitzten Fleischwaren mittels eines Immundiffusionsverfahrens mitgeteilt. Frisches und gefrorenes Hühnervollei, gefrorenes und frisches Hühner-eiklar sowie Hühnervolleipulver können mit dieser Methode auf einfache Weise mit genügender Genauigkeit und Reproduzierbarkeit bestimmt werden; zur Bestimmung von Soja-eiweiß und von aufgeschlossenem Milcheiweiß ist die Herstellung der entsprechenden Modellfleischwaren mit Zusatz des bestimmenden Eiweißfabrikates notwendig. Zur Bestimmung von hochehitzen fleischfremden Eiweißen sind die im Verfahren angewendeten Antikörper nicht geeignet. Autoreferat

J.-F. SCHOFFER (Station fédérale de recherches agronomiques de Lausanne), *L'extrait sec total des vins suisses*

L'auteur compare les diverses méthodes encore utilisées pour le dosage de l'extrait total des vins. Les deux méthodes usuelles par picnométrie, dite méthode directe et méthode de TABARIÉ, sont en excellente concordance avec la méthode de référence de l'O.I.V. L'ancienne méthode d'évaporation en capsule de platine et pesée du résidu sirupeux doit être éliminée pour cause d'imprécision et manque de concordance avec celle de référence.

Il montre, par une enquête statistique sur de nombreux vins suisses, que les vins du cépage Chasselas ont un extrait total particulièrement bas. Une étude des causes de ce phénomène est présentée et discutée.

L'article se termine par une discussion sur les critères d'appréciation des vins sur la base de leurs propriétés analytiques et organoleptiques. Autoréfé

K. ZÜRCHER (COOP Schweiz, Basel), *Praktische Anwendungen einer automatischen Methode zur Prüfung der Haltbarkeit von Ölen und Fetten*

Die Autoxydation von Fetten und Ölen ist ein äußerst komplizierter Vorgang, bei welchem zahlreiche Reaktionen zum Teil nebeneinander, zum Teil nacheinander ablaufen. Während der ersten Phase der sogenannten Induktionsperiode verlaufen alle Reaktionen sehr langsam. Nach Beendigung der Induktionszeit folgt die Oxydationsperiode. Zur Bestimmung der Induktionszeit wird ein modifizierter Swift-Test beschrieben. Bei 110°C wird ein Luftstrom durch das zu prüfende Öl geleitet. Als Nebenprodukt der Autoxydation entstehen flüchtige Säuren, vorwiegend Ameisensäure, welche, in Wasser aufgefangen, konduktometrisch erfaßt und automatisch registriert werden.

In einem Versuch wurde die Autoxydation eines Sonnenblumenöls bei 110°C mit verschiedenen Meßmethoden gleichzeitig geprüft.

1. Bestimmung der Peroxydzahl nach WHEELER.
2. Durch konduktometrische Messung der entstandenen flüchtigen Säure.
3. Durch UV-spektrophotometrische Bestimmung der während der Autoxydation entstehenden konjugierten Doppelbindungen.

Alle drei Kurven verliefen nahezu parallel und ergaben die gleiche Induktionszeit. Die Leitfähigkeitsmessung ist die einfachste und rationellste Methode, da in der modifizierten Swift-Apparatur 6 Proben gleichzeitig über Nacht untersucht und die Resultate automatisch registriert werden können.

Als Anwendungsbeispiele dieser Methode werden die Induktionskurven von Sonnenblumenölen und Margarinen verschiedener Qualität gezeigt. Der Einfluß von Antioxydantien auf die Haltbarkeit von Ölen wurde studiert. Auch die Wirkung von Metallspuren sowie von Zitronensäure als Synergist läßt sich mittels dieser Methode quantitativ verfolgen. Autoreferat

BEREND STRAHLMANN (Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelrisikohaltung, Karlsruhe), *Die Suche nach Konservierungsstoffen*

Von den antimikrobiell wirksamen Konservierungsmethoden hatte das Einsalzen unter Zusatz von Gewürzen bereits im alten Ägypten eine große Bedeutung. Die Autoren des 15./16. Jahrhunderts erwähnen außer Kochsalz und Gewürzen u. a. Schwefeldioxid, Honig, Zucker, Alkohol und Essig, aber auch Quecksilber zur «Preservation und Conservation». Die Wirkung fäulniswidriger Substanzen auf Lebensmittel untersuchte 1750 JOHN PRINGLE, der den Ausdruck «antiseptic» gebrauchte. Am wirksamsten fand er neben den Säuren u. a. Ammoniumchlorid, Nitrat, Borax, Hirschhornsalz und von den Pflanzenstoffen u. a. Kamille und Meerrettich.

Die 1860 bekanntgewordene antiseptische Wirkung der «Carbolsäure» führte zur Entdeckung ähnlicher Konservierungsstoffe wie des  $\beta$ -Naphthols (1869), der Salicylsäure (1874), Benzoessäure (1875) und Zimtsäure (1875) sowie einer Anzahl weiterer konservierend wirkender Stoffe wie des Formaldehyds (1885), Natriumfluorids und einer Anzahl organischer Säuren.

Die restriktive Haltung den Konservierungsstoffen gegenüber förderte um die Jahrhundertwende die Entwicklung neuer Stoffe wie der *p*-Chlorbenzoessäure (1913) und den *p*-Hydroxybenzoessäureestern (1923). Zufallsentdeckungen waren die Sorbinsäure (1939) und der Pyrokohlensäurediäthylester (1955). In den letzten Jahren wurden antibiotische Stoffe gefunden, die auch im Bereich über pH 5 eingesetzt werden können. Daneben wurde eine Zahl von Naturstoffen isoliert, die antimikrobielle Hemmwirkungen zeigen, z. B. Phytonzide oder tierische Abwehrstoffe, wie die von Ameisen sekretierte  $\beta$ -Hydroxydecaensäure. Die heute schon «traditionellen» Konservierungsstoffe stehen vor einer erneuten Überprüfung; dabei ist die Kenntnis ihrer Geschichte sicher nützlich. Autoreferat

## Digitales Photometersystem MPS

von Vitatron im UV- und sichtbaren Bereich für Fluorimetrie, Photometrie und Elektrophoresen-Auswertung.

Verlangen Sie die Dokumentation!

## Radiometer pH-Meter PHM 63,

ein pH-Meßgerät in digitaler Ausführung, Pol.-Spannung, BCD- und Schreiber-Ausgang und mV-Messungen.

Ein Spitzengerät zum fairen Preis von Fr. 2160.-, inkl. Elektroden.

Verlangen Sie die Dokumentation!

## Lauda- Kältekleinthermostat

mit großer Leistung (-30 °C / +100 °C) und hoher Regelgenauigkeit ( $\pm 0,01$  °C), Typ TUK 30.


Verlangen Sie die Dokumentation!



**INSTRUMENTEN –  
GESELLSCHAFT AG**  
8040 ZÜRICH  
Turbinenstrasse 31 A  
Telefon 01/44 03 55

1227 Carouge-Genève  
2, route des Jeunes  
téléphone 022/43 91 60

4000 Basel Service-Stelle  
Dornacherstrasse 45  
Telefon 061/35 20 92

3000 Bern Service-Stelle  
Greyszstrasse 83  
Telefon 031/41 66 27 

# labora<sup>2000 S</sup>

LABORA  
für Qualitäts-  
Laborarmaturen

2000  
für Form und Konzeption  
der Zukunft

S  
für System

Labora 2000 S ist ein neues System für Laborarmaturen mit folgenden Vorteilen:

**Mühevolle Anpassung** an jede Norm.  
**Kombinationsmöglichkeiten** unbeschränkt.  
**Keine Lieferverzögerungen** bei Sonderwünschen.  
**Günstige Preise** durch Serienproduktion der Baukastenteile.  
**Modernste Form**, welche je im Armaturenbau erreicht wurde.  
**Tadelloser Säureschutz** durch elektrostatische Einbrennlackierung.  
**Klare Kennzeichnung der Medien** durch verschiedenartige Griffe und Farbwahl bei der Einbrennlackierung.



**Qualität** durch sorgfältige Fabrikation, bestgeeignete Dichtungen je nach Medium, rostfreie Chromstahlsitze usw. und langjährige Erfahrung in der Herstellung konventioneller Laborarmaturen, Gehäuse, Verlängerungen und Tüllen in Messing, auf Wunsch in Bronze oder rostfreiem Stahl.

In- und ausländischer Patentschutz

Verlangen Sie Dokumentation oder Vorführung durch den Hauptsitz oder eine Filiale.



## R. Nussbaum & Co. AG 4600 Olten 1

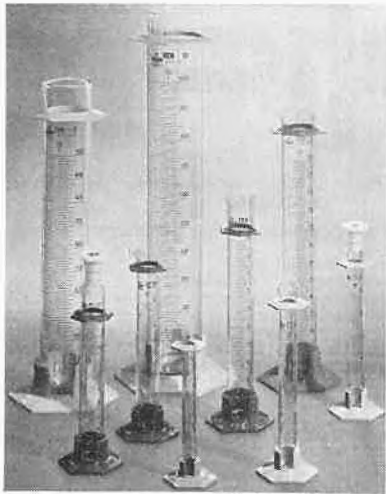
Verkaufsdepot  
mit Reparaturwerkstatt und  
galvanischer Anstalt in:

8045 Zürich, Eichstraße 23  
Telefon 01 35 33 93  
Telex 53 077

4000 Basel, Hammerstraße 174  
Telefon 061 32 96 06  
Telex 62 857

1000 Lausanne,  
12, chemin des Avelines  
Telefon 021 25 61 47  
Telex 24 826

Metallgießerei und  
Armaturenfabrik  
Telefon 062 21 33 33  
Telex 68 248



## Meßzylinder mit Plastikfuß

- preisgünstig
- bruchsicherer

Größen: 5, 10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000 ml

Plastikschutzkragen als Zubehör lieferbar



### Auer & Co. AG Zürich

Sihlquai 131/133  
Postfach, 8031 Zürich  
Telephon 01 42 62 55



**MEMMERT**  
**HEINICKE**  
**RUNNE**  
**CATALIN**  
**HARTNER**  
**KREMP**

Brutschränke  
Wärmeschränke  
  
Laborglaswaschmaschinen  
  
Laborzentrifugen  
  
Gittermodelle  
  
Laborwaagen  
  
Mikroskope

**Armin Lüdi, Apparate**      Generalvertretung  
3028 Spiegel-Bern, Bellevuestraße 112, Tel. (031) 53 83 53

**Lutz**  
**Pumpen**

**ROTH**

### B3 «unilutz» Säuren- und Laugenpumpe

mit Universalmotor 220 Volt/260 Watt (SEV-geprüft), Motorgehäuse aus Kunststoff, mit Ein-/Aus-Schalter und eingebautem Motorschutzschalter, 5-m-Kabel mit Stecker.

Pumpwerk aus Polypropylen (PPH) oder rostfreiem Stahl (V4A), Dichtungen aus PTFE.

Tauchrohrängen 700, 900 und 1200 mm, Leistung 110 l/min. bei freiem Auslauf.

Dazu: lösungsmittelfeste Schläuche, Schnellschlußhähne, Fußventile, Faßverschraubungen, Aufhängvorrichtungen usw.

**Testen Sie! Vergleichen Sie! Lutz-Pumpen sind leistungsfähig, universell einsetzbar, servicefreundlich, also: optimal wirtschaftlich!**

Generalvertretung für die Schweiz und Fürstentum Liechtenstein, Service und Ersatzteillager:

**P. F. Roth + Co. 8051 Zürich**

Ingenieurbüro für Verfahrenstechnik      Winterthurerstraße 457      Tel. 01 40 01 01



**ABTEILUNGSLEITER DR. SCHMITT**  
 SAGTE ZU DEM HOFFNUNGSVOLLEN  
 JUNGEN CHEMIKER :  
 ÜBER DIESES GANZE ARBEITSGEBIET  
 INFORMIEREN SIE SICH AM BESTEN  
 IM NEUEN ULLMANN.  
 DANACH KÖNNEN WIR NÄHERES  
 BESPRECHEN .



**ULLMANN'S ENCYKLOPÄDIE  
 DER TECHNISCHEN CHEMIE**  
 4., völlig neu bearbeitete Auflage  
 in 25 Bänden

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.

Die Bände 1-6 sind thematisch, die Bände 7-24  
 alphabetisch aufgebaut. Band 25 wird ein Register-  
 band.

Alle Register erscheinen zweisprachig, in Deutsch  
 und Englisch.

**Verlag Chemie**  
 94 Weinheim/Bergstr.  
 Appelallee 3

**U**  
**Coupon**

Der ULLMANN interessiert mich. Bevor ich mich für  
 eine Bestellung entschieße, möchte ich mich aus-  
 führlich über die 4. Auflage von ULLMANN'S ENCYKLOPÄDIE  
 DER TECHNISCHEN CHEMIE informieren. Bitte senden Sie  
 mir kostenlos die 24seitige Informationsbroschüre.

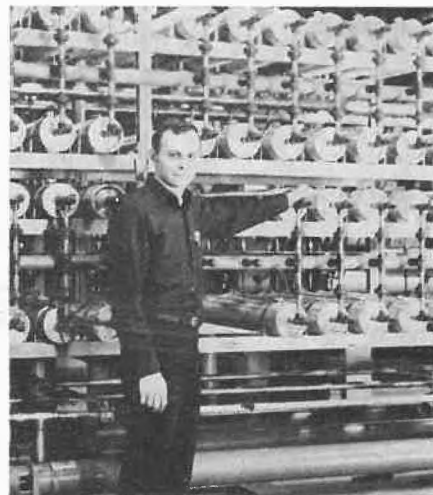
Name, Vorname \_\_\_\_\_

Plz., Ort \_\_\_\_\_

Str., Nr. \_\_\_\_\_

SDVC473

# Wasser entsalzen und reinigen wirtschaftlich umweltfreundlich mit Umkehr-Osmose



Die Umkehr-Osmose ist die natürlichste und umweltfreundlichste Art, Wasser biophysikalisch aufzubereiten. Für hohe Wirtschaftlichkeit sprechen die niedrigen Betriebskosten – ca. 7-10 Pfennig pro Kubikmeter Reinwasser. Darüber hinaus lassen sich beim Ionenaustausch mehr als 90% der Regenerier-Chemikalien einsparen.

Interessant ist die Umkehr-Osmose

## für die Chemische und Pharmazeutische Industrie

Aus dem Betriebswasser werden zwischen 95 und 98% aller Bakterien, organischen Stoffe und Kolloide entfernt. Hersteller von Farbstoffen, Fasern, Pharmazeutika, Polymeren und anderen Chemikalien erzielen erhebliche Produktverbesserungen (z.B. in der Faserqualität, Pigmenttönung).

## zur Aufbereitung von Kessel-speisewasser

90 bis 95% der gelösten Feststoffe, einschließlich der Kieselsäure, werden dem Speisewasser entzogen. Analog reduzieren sich die Kosten für Regenerier-Chemikalien, und im gleichen Maß sinkt die Abwasserbelastung. Die sonst übliche Entkieselung entfällt in der Regel. – Je höher die Gesamtmenge an gelösten Feststoffen, desto schneller amortisiert sich eine UO-Anlage.

## zur Reinigung elektronischer Bauteile

Bis zu 98% der die Ausbeute mindernden Partikel werden aus dem Halbleiter-Spülwasser ausgeschieden, bevor es die Feinfilter erreicht. Die Lebensdauer der Feinfilter steigt um ein Vielfaches. Bei einem Elektronik-Hersteller sind die 0,45-Mikron-Filter nach 1,9 Mio. Litern Durchlauf noch intakt.

## für das Entsalzen von Meerwasser

Der Hochdruck-Permeator B 10 reinigt Brack- und Meerwasser in einem einstufigen Prozeß. Bis zu 98,5% aller gelösten Salze werden beseitigt.

Eine umfassende Aufzählung der uns bekannten Einsatzmöglichkeiten finden Sie in der Druckschrift 616. Hier lesen Sie auch alles über Platzbedarf, Wartung und Leistung. Ausführlich informieren wir Sie über die Membran unserer Du Pont Permasep Permeatoren – eine neue aromatische Polyamid-Hohlfaser mit besonders günstigem Verhältnis Oberfläche zu Volumen (ca. 16 m<sup>2</sup> in 1 Liter!).

Bitte fordern Sie die Broschüre 616 an. Sie wird Ihnen sofort zugeschickt.



Sybron (Europe) AG  
Aeschengraben 10  
CH 4010 Basel  
Telefon 061-22 06 96  
Telex 62 452

Pfaudler-Werke AG  
D-6830 Schwetzingen  
Postfach 87 · Scheffelstraße 55  
Telefon 062 02-30 41  
Telex 4 66 312 a

W 342.14 CH

## Praxis Technik Industrie

Die Vorgänger der heutigen Datenverarbeitung sind die digitalen Rechenmaschinen und die verschiedenen Arten von Lochkarten. Heute stehen die Magnetbandspeicherung und die

### elektronische Datenverarbeitung

im Vordergrund. Im richtigen Einsatz vermag der Computer nicht nur die Aufgaben seiner Vorgänger besser und schneller zu lösen, sondern eröffnet die Erarbeitung von Erkenntnissen, die Forschung und Technik kaum zur Verfügung standen. Arbeiten im ersten Teil und die nachfolgenden vermitteln einen Einblick in das vielversprechende Gebiet.

Wie verweisen auf den Themenplan 1974 des Teiles Praxis – Technik – Industrie der *Chimia* auf Seite 682 dieser Nummer. Die Januarnummer 1974 wird sich mit Problemen der Kernumwandlung befassen, bei denen nicht energetische, sondern stoffliche Aspekte im Vordergrund stehen.

### Kleincomputer-Netzwerk für die Erfassung und Aufbereitung analytischer Daten

Von J. T. Clerc, C. Jost, T. Meier und R. Schwarzenbach \*



J. T. Clerc



C. Jost



T. Meier



R. Schwarzenbach

#### Einleitung

Der zunehmende Einsatz moderner Instrumente hat die Leistungsfähigkeit analytischer Laboratorien wesentlich verbessert. Diese erhöhte Leistungsfähigkeit wird heute aber oft dadurch begrenzt, daß die Verarbeitung der in großen Mengen anfallenden Daten mit konventionellen Mitteln kaum mehr wirtschaftlich zu bewältigen ist<sup>1,2</sup>. Ein beträchtlicher Teil dieser Verarbeitung besteht aus einer Vielzahl primitiver, sich wiederholender Operationen, für deren Ausführung der Mensch denkbar ungeeignet ist. Es ist daher naheliegend, diese Arbeiten weitgehend einem Computer zu übertragen und so den Menschen von lästigen Routinearbeiten zu entlasten.

Abb. 1 zeigt schematisch den Datenfluß in einem analytischen Labor. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der zu untersuchenden Probe werden im Instrument in ein Signal umgesetzt (Rohdaten). Dieses Signal wird registriert (Datenerfassung) und in einer geeigneten Form dargestellt (Datenaufbereitung). Aus der Menge der aufbereiteten Daten werden jene ausgewählt, die für die Inter-

pretation wesentlich erscheinen (Datenreduktion). Die Interpretation dieser reduzierten Daten erfolgt meist mit Hilfe von Theorie und Erfahrung, unter Berücksichtigung allfälliger Zusatzinformationen, die sich aus der Genese der Probe ergeben, und oft auch unter Verwendung von Referenzdaten. Die unmittelbaren Resultate dieser Interpretation werden nun vom Analytiker kritisch überprüft, wobei hier im besonderen Vernunft und chemische Intuition zum Tragen kommen. Das Ergebnis dieses Auswahlprozesses ist das analytische Resultat.

Beim heutigen Stand der Technik bringt der Einsatz von Computern für die Datenerfassung und Aufbereitung keine Probleme grundsätzlicher Art<sup>3-6</sup>. Für die Interpretation der Daten hingegen kann der Computer den Menschen nur in besonders einfach gelagerten Fällen ersetzen; er ist jedoch hier als Hilfsmittel von großem Nutzen<sup>7</sup>. Insbesondere

<sup>1</sup> W. Simon, *Pure Appl. Chem.* 18 (1969) 97.

<sup>2</sup> W. Simon und J. T. Clerc, *Pure Appl. Chem.* 25 (1971) 35.

<sup>3</sup> E. Ziegler, *Computer in der instrumentellen Analytik*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt 1973.

<sup>4</sup> D. Ziessow, *On-line-Rechner in der Chemie*, Verlag de Gruyter, Berlin 1973.

<sup>5</sup> J. T. Clerc und F. Erni, *Mitt. Lebensm. Hyg.* 62 (1971) 88.

<sup>6</sup> S. P. Perone und D. O. Jones, *Digital Computers in Scientific Instrumentation: Applications in Chemistry*, McGraw-Hill, New York 1973.

<sup>7</sup> J. T. Clerc und F. Erni, *Topics in Current Chemistry* 39 (1973) 91.

\* Dr. J. T. Clerc  
C. Jost, Dipl. Chem. ETH  
T. Meier, Elektroniker  
Dr. R. Schwarzenbach, Dipl. Chem. ETH  
Laboratorium für Organische Chemie  
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

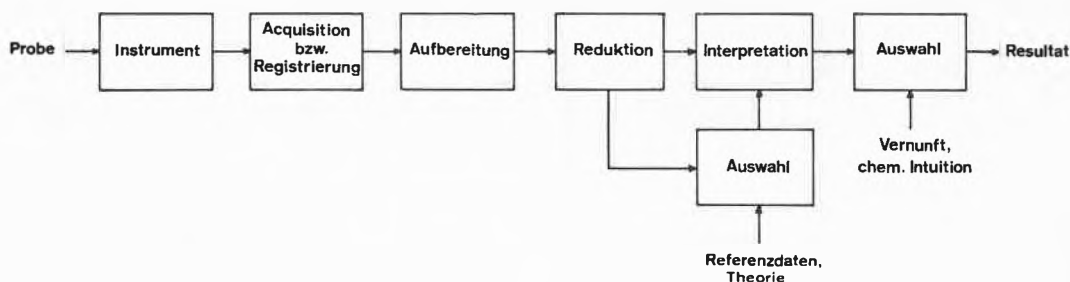


Abb. 1. Datenfluß im analytischen Labor

re ist der wirtschaftliche Einsatz umfangreicher Referenzdateien, wie sie beispielsweise bei der Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden notwendig sind, ohne Computer kaum zu bewerkstelligen. Die Einsatzmöglichkeiten für die elektronische Datenverarbeitung im Bereich der chemischen Analytik sind in Abb. 2 schematisch dargestellt.

Die Erfassung der Daten erfolgt immer, die Aufbereitung meistens im On-line-Betrieb. Die aufbereiteten Daten werden in einer vom Menschen leicht erfaßbaren Form dargestellt. Gleichzeitig stehen sie auch in computerlesbarer Form zur Verfügung<sup>9</sup>. Dies ist eine wesentliche Voraussetzung für die computerunterstützte Interpretation. Dementsprechend muß die konsequente Computerisierung eines analytischen Laboratoriums mit dem Einsatz der elektronischen Datenverarbeitung bei der Erfassung der am Instrument anfallenden Signale und ihrer automatischen Aufbereitung beginnen. Die Realisierung solcher Systeme verlangt nicht nur Fachwissen im Bereich der elektronischen Datenverarbeitung, sondern auch fundierte Kenntnisse der zu automatisierenden Methoden und engen Kontakt mit der Praxis<sup>9</sup>. Im folgenden soll das Konzept für die Automatisierung der Datenerfassung und Aufbereitung für das instrumental-analytische Labor des Laboratoriums für organische Chemie der ETH Zürich dargestellt und über die teilweise Verwirklichung berichtet werden.

### Anforderungen

Der Arbeitsbereich des instrumental-analytischen Laboratoriums umfaßt neben Forschungs- und Entwicklungsarbeiten auch einen ausgedehnten Service-Betrieb für die Strukturbestimmung organischer Verbindungen mit Hilfe spektroskopischer Methoden (Synthesekontrolle). Dieser Dienstleistungsbetrieb besteht größtenteils aus Routine-messungen und beansprucht einen beträchtlichen Teil der vorhandenen personellen und apparativen Mittel. Dementsprechend konzentrieren sich unsere Anstrengungen in erster Linie auf die Automatisierung dieses Arbeitsbereiches. Aufgrund dieses Anwendungsschwerpunktes und einer genauen Analyse der Bedürfnisse der Benutzer ergibt sich der folgende Anforderungskatalog:

- Das Computersystem soll mit minimalem Hardware-Aufwand die Datenerfassung und Aufbereitung für alle Instrumente durchführen.
- Die für die Durchführung einer Messung notwendigen Anweisungen an das Computersystem sollen kurz und einfach gestaltet sein. Für Messungen unter Standardbedingungen soll das System vorgegebene Aufnahme-parameter verwenden.
- Die Messergebnisse sollen unmittelbar nach Beendigung einer Messung in der vom Benutzer spezifizierten Form ausgegeben werden.
- Die Durchführung einer Messung soll in keiner Weise durch andere am System angeschlossene Instrumente beeinflusst werden.
- Die an den verschiedenen Instrumenten anfallenden Daten sollen derart abgespeichert werden, daß sie dem Benutzer jederzeit in geeigneter Form für die Weiterverarbeitung zur Verfügung stehen.
- Die Erweiterung des Systems durch zusätzliche Programme sowie der Anschluß weiterer Instrumente soll ohne besondere Schwierigkeiten erfolgen können.
- Das System soll einfache Steuerfunktionen übernehmen können.

### Systembeschreibung

Aus dem oben zusammengestellten Forderungskatalog wurde unter Berücksichtigung der spezifischen Gegebenheiten am Laboratorium für Organische Chemie der ETH-Z die im folgenden dargestellte Lösung entwickelt.

Da für Off-line-Bedürfnisse mit dem Rechenzentrum der ETH (RZ-ETH, CDC 6500/6400) ein auf technisch-wissenschaftliche Bedürfnisse zugeschnittenes, leistungsfähiges System zur Verfügung steht, kam ein gemischtes System<sup>10</sup> für die gleichzeitige On-line- und Off-line-Verarbeitung nicht in Frage. Im folgenden ist nur noch von On-line-Bedürfnissen die Rede (Datenerfassung, Datenaufbereitung).

Die in einer ersten Stufe zum Anschluß an das Computersystem vorgesehenen Instrumente sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Ein Anschluß aller dieser Geräte an einen einzigen Computer erschien uns aus verschiedenen Gründen nicht vorteilhaft. Einmal bedingt diese Lösung hohe

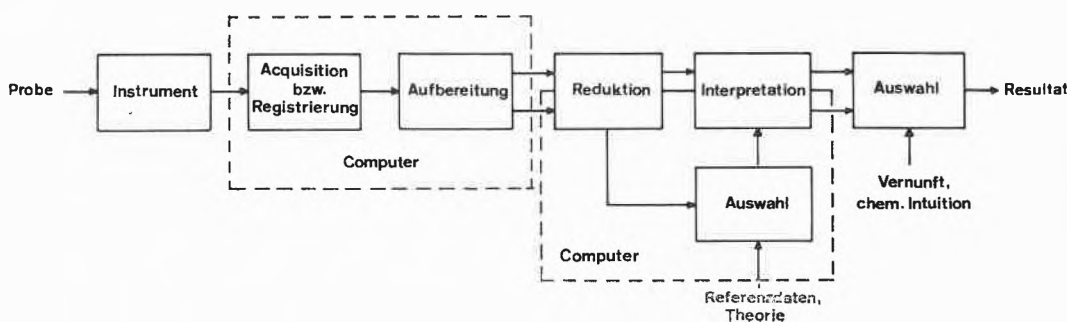


Abb. 2. Einsatzmöglichkeiten für die elektronische Datenverarbeitung im analytischen Labor

Tabelle 1: Instrumente, die in einer ersten Stufe an das Computersystem angeschlossen werden sollen

Instrument	Typ	Einsatzbereich	Mittlere Datenrate	Mittlere Aufnahmedauer	Mittlere Anzahl Datensätze pro Tag	Anschlußart	Kabellänge Instrument-Computer (bzw. Computer-Computer)
MS	Hitachi RMU 6-D	Routine	500 Hz	5 min	15	wechselweise 1 Instrument via Dedicated Computer	60 m
	Hitachi RMU 6-M	Routine	2 kHz	30 sec	15		60 m
	Hitachi RMU 6-A	Forschung	10 kHz	5 sec	10		5 m
<sup>13</sup> C-NMR	Bruker Spectrospin HFX 90	Routine	10 kHz	1 h	5	via Dedicated Computer	— (30 m)
IR	Perkin Elmer Modell 577	Routine	10 Hz	15 min	10		20 m
UV	Cary Modell 14	Routine	5 Hz	15 min	5	via Multiplexer an zentralen A/D-Wandler	20 m
Mikrokalorimeter	LKB 10 700	Forschung	5 Hz	6 h	2		50 m
GC	Carlo Erba Fractovap GI	Forschung	5 Hz	1 h	5		30 m
Ionenselektive Elektroden	Eigenbau	Forschung	< 1 Hz	6 h	2	von DVM direkt	50 m

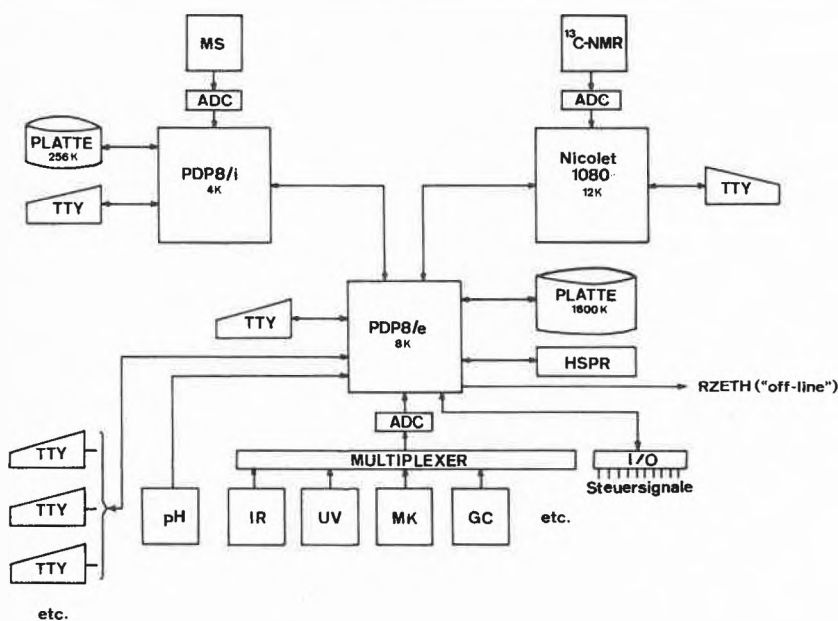


Abb. 3. Hardware-Konfiguration

Investitionskosten, die nicht auf eine längere Zeitspanne verteilt werden können. Weiter lassen sich die verschiedenen instrument-spezifischen Programme nur mit beträchtlichem Programmieraufwand sicher voneinander isolieren. Schließlich fallen bei einem Defekt des zentralen Computers sämtliche angeschlossenen Instrumente aus. Alle diese Nachteile treten nicht auf, wenn jedes Gerät über seinen eigenen (Klein-) Computer verfügt. Zudem läßt sich ein solches (Dedicated Computer-) System sehr leicht an veränderte Bedürfnisse anpassen. Ebenso ist die Integration schlüsselfertiger Datenerfassungs- und Aufbereitungssysteme, wie sie vom Fachhandel in teilweise ausgezeichneter Qualität angeboten werden, ohne weiteres möglich. Andererseits wird der finanzielle Aufwand für diese Lösung sehr rasch untragbar hoch, da die einzelnen Rechner nur von Geräten mit hoher Datenrate einigermaßen ausgelastet werden. Wir haben deshalb eine Kompromißlösung gewählt, in der die Geräte mit hoher Datenrate über einen eigenen Kleinrechner verfügen. Die langsamen Geräte sind an einem gemeinsamen Kleincomputer angeschlossen. Neben der Erfassung und Aufbereitung der von den langsamen Geräten gelieferten Daten übernimmt dieser Computer auch die bereits aufbereiteten Daten von den schnellen Geräten zugeordneten Computern. Alle diese Daten werden in einen Massenspeicher abgelegt, von wo

sie zur Weiterverarbeitung abgerufen werden können. Ein Schema der Anlage ist in Abb. 3 gegeben.

Das Kernresonanzspektrometer ist mit einem handelsüblichen Datensystem\* ausgerüstet und kann völlig autonom betrieben werden. Die aufbereiteten Daten bestehen aus einer Liste von Peak-Positionen und zugehörigen Intensitätswerten. Sie werden zusammen mit den für die Identifikation notwendigen Angaben zum zentralen Computer übertragen und dort ohne weitere Umformung auf den Massenspeicher abgelegt.

Die gegenwärtig vom Handel angebotenen MS-Datensysteme sind vorwiegend für die Anwendung an GC-MS-Kopplungen optimiert. Für die routinemäßige Registrierung von Einzelspektren sind sie unpraktisch und zu aufwendig. Dementsprechend wurde ein auf diesen Anwendungsfall ausgelegtes Datensystem entwickelt, das an anderer Stelle eingehend beschrieben ist<sup>11,12</sup>. Es besteht aus einem

\* Bruker-Spectrospin Fourier-Transformations-Einheit B-SC-FFT-80.

<sup>8</sup> R. Kaiser, *Chemie-Ing.-Techn.* 42 (1970) 872.

<sup>9</sup> International Discussion Group Computer in Analytical Chemistry, *Chromatographia* 3 (1970) 48.

<sup>10</sup> E. Ziegler, D. Henneberg und G. Schomburg, *Angew. Chem.* 84 (1972) 371.

<sup>11</sup> R. Schwarzenbach und J. T. Clerc, *Org. Mass spectrography* 7 (1973) 1215.

<sup>12</sup> R. Schwarzenbach, Diss. ETH 1973.

Kleincomputer des Typs PDP 8/i mit 4-K-Kernspeicher und einem Festkopf-Plattenspeicher mit 256-K-Worten. Auch dieses Datensystem kann völlig unabhängig vom zentralen Computer betrieben werden. Die aufbereiteten Daten bestehen aus einer Liste von  $m/e$ -Werten und zugehörigen Intensitäten, die ebenfalls direkt zum zentralen Computer übertragen werden.

Die Übertragungsleitungen zum zentralen Computer werden mit Hilfe von standardmäßigen Teletype-Interfaces realisiert. Damit wird die programmiertechnische Behandlung der Datenübertragung drastisch vereinfacht, indem die Leitungen wie Bedienungsblattschreiber behandelt werden können. Da die durch die Mechanik der Bedienungsblattschreiber gegebene Begrenzung der Übertragungsgeschwindigkeit auf 10 Zeichen pro Sekunde wegfällt, können die Daten mit wesentlich höherer Geschwindigkeit übertragen werden.

Die Signale der langsamen Geräte werden über einen programmgesteuerten Multiplexer zum Analog-Digital-Wandler (ADC) des zentralen Rechners geleitet. Dies gilt nicht für die Meßstationen für die Ionenspezifischen Elektroden (pH). Diese verfügen über ein eigenes Digitalvoltmeter, dessen BCD-Ausgang über ein asynchrones Interface (Teletype-Interface) angeschlossen wird. Für Steuersignale sind digitale Input/Output-Interfaces vorhanden (I/O). Die Kommunikation zwischen Benutzer und Computer erfolgt über Bedienungsblattschreiber (TTY), die jeweils bei den einzelnen Geräten stehen. Als Massenspeicher dient eine Platte mit 1600-K-Worten Speicherkapazität. Ferner steht ein schneller Streifenleser und -locher (HSPP) zur Verfügung.

Die über den Multiplexer am zentralen Computer angeschlossenen Geräte werden sequentiell entsprechend der für jedes Gerät vom Benutzer vorgegebenen Datenrate abgefragt, wobei eine Echtzeituhr als Taktgeber dient. Die am Analog-Digital-Wandler anstehenden Signale werden digitalisiert und nach Herkunft geordnet im Kernspeicher abgelegt. Gleichzeitig wird geprüft, ob für die Erfassung des nächsten Meßwertes eine Bereichsumschaltung am A/D-Wandler notwendig ist. Die Rohdaten werden blockweise auf den Rohdatenbereich des Plattenspeichers übertragen. Alle diese Operationen werden in Echtzeit durchgeführt. Da die Zentraleinheit des Rechners dadurch nicht voll ausgelastet wird, können zwischen den einzelnen Echtzeitoperationen Datenaufbereitungsprogramme ablaufen. Dazu werden die Rohdatensätze von der Platte wiederum in den Kernspeicher eingelesen, durch Hintergrundprogramme bearbeitet und als aufbereitete Daten auf einen anderen Bereich der Platte abgelegt. Dort stehen sie dem Benutzer zur weiteren Verarbeitung zur Verfügung. Im selben Plattenbereich werden auch die bereits aufbereiteten Daten der über einen Vorcomputer angeschlossenen Geräte (MS,  $^{13}\text{C}$ -NMR) abgespeichert.

Die Benutzer verkehren mit dem System über Bedienungsblattschreiber. Die dazu notwendigen Programme laufen ebenfalls im Hintergrund ab. Der Benutzer teilt dem System über den Bedienungsblattschreiber mit, was für eine Messung er durchführen will. Das System fragt ihn dann nach den Aufnahmeparametern. Werden diese nicht spezifiziert, so legt das System selbständig Standardwerte dafür fest. Unmittelbar nach Abschluß einer Aufnahme

werden auf dem Bedienungsblattschreiber jene Kontrollresultate ausgegeben, die dem Benutzer anzeigen, daß die Datenerfassung und Aufbereitung erfolgreich abgeschlossen wurde.

Die aufbereiteten Datensätze stehen den Benutzern zur Inspektion zur Verfügung, wobei die Ausgabeform nicht mit der Speicherform übereinstimmen muß. So wird beispielsweise ein Infrarotspektrum als Kurvenzug mit standardisierter Auflösung (1024 Punkte für den Wellenzahlbereich von 4000 bis 600  $\text{cm}^{-1}$ , Ordinatenauflösung 1:64) abgespeichert, während die Ausgabe auf dem Bedienungsblattschreiber üblicherweise aus einer Bandentabelle besteht. Der Benutzer kann jeden aufbereiteten Datensatz mit zusätzlichen Informationen über die Probe versehen und wenn nötig korrigieren, oder ihn ganz löschen.

Ebenso können die Datensätze über einen schnellen Streifenstanzer in einer zur Weiterverarbeitung auf dem Großrechner des ETH-Rechenzentrums geeigneten Form ausgegeben werden. Alle Daten verbleiben auf der Platte, bis die entsprechenden Speicherbereiche aufgefüllt sind. Dann werden sie in der Reihenfolge ihrer Erfassung mit neuen Datensätzen überschrieben. Die Lebensdauer eines aufbereiteten Datensatzes auf der Platte hängt natürlich in hohem Maße von der Belastung des Systems ab. Im Regelfall kann mit einer Lebensdauer von etwa einer Woche gerechnet werden.

#### Gegenwärtiger Stand

Im gegenwärtigen Zeitpunkt (September 1973) sind die beiden peripheren Computersysteme für die  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanz und die Massenspektrometrie im Betrieb. Sämtliche Hardware für das zentrale System ist vorhanden, ebenso die Übertragungsleitungen zu den peripheren Rechnern. Sie sind allerdings noch nicht in Betrieb, da die entsprechenden Programme für den zentralen Computer noch fehlen. Die Programmierarbeiten für die Organisation und die Datenerfassung an den langsamen Geräten ist im Gange.

Obwohl Kostenvergleiche für auf individuelle Bedürfnisse zugeschnittene Systeme mit einem hohen Unsicherheitsfaktor behaftet sind, sollen im folgenden die Aufwendungen für die einzelnen Teilsysteme angegeben werden. Das periphere  $^{13}\text{C}$ -NMR-System wurde schlüsselfertig gekauft. Die Kosten für Computer-Hardware und Software betragen rund 140 000 Franken. Die Kosten für die Hardware des peripheren MS-Systems beliefen sich auf 120 000 Franken. Für die Programmierung wurden etwa 2 Mannjahre aufgewendet. Die Hardwarekosten für das zentrale System beliefen sich auf 120 000 Franken. Für die Programmierung sind total 3 Mannjahre veranschlagt. Mit diesen verhältnismäßig bescheidenen Mitteln kann die vollständige Automatisierung eines organisch-analytischen Labors durchgeführt werden. Der schrittweise Aufbau wird durch das Konzept des Kleincomputer-Netzwerkes ermöglicht, wobei auch Erweiterungen über den hier abgesteckten Rahmen hinaus ohne weiteres denkbar sind. Die gewählte Organisation des Datenflusses berücksichtigt die spezielle Problematik eines modern eingerichteten mittelgroßen Laboratoriums und gewährleistet so eine optimale Anpassung an die Bedürfnisse der Benutzer.



## Hardware and Software Interfaces Between On-Line Computers and Measurements

*Status and Trends*

By Theodore J. Williams \*

### Present status and problems

Digital computer-based data handling and process control systems have now been applied to practically every possible industrial laboratory and plant situation and have shown their technological capability for each of them to either match or exceed that of competitive systems. However, this technical success has not resulted in a universal acceptance of the use of digital computers. A review of past installations and present practices reveals a very spotty acceptance. Some complete industries and some companies within others have already or are now developing only digital computer-based systems for all of their plants and processes. Meanwhile, still others have shown no interest at all or are even very strongly opposed to the use of computers.

In some situations the digital computer has shown itself to be indispensable, such as where very complex computations on a short time schedule are required. In many cases, however, it has not been absolutely required, and other solutions are available, even if with a somewhat degraded performance of the total system.

The difference in acceptance then appears to depend upon two factors: First, of course, is the economic payout of the particular application involved, a factor which is decidedly influenced by the point in the history of the field at which the installation was made; second, and perhaps just as important, have been the personnel utilization and acceptance factors that have been involved.

The conditions just described are not a sudden recent development. They have been building for the past several years. However, the situation has been strongly aggravated by the recent recession in United States industry. As a result of this latter economic factor, company managements have been strongly questioning the "pay-out" of industrial computer installations of all types. Their findings are summarized in Table I.

This disenchantment of management (particularly middle management) with computer systems and its related causes is today the biggest impediment to a very widespread application of computer systems in the continuous process and other industries. It is, therefore, imperative that the conditions involved be corrected as soon as possible if digital data handling and control are ever to assume the dominant place for which its proponents hope.

The lessons which should be learned, and which we should apply in all future projects regardless of the industry involved are as presented in Table II. Most importantly

here, it is agreed that these lessons should be heeded even at the decided expense of computer efficiency and increased hardware costs in order to avoid further project difficulties.

The key here is that similar hardware in all situations promotes mass production with corresponding increases in system reliability and reduced costs. Similar hardware in different industries promotes the use of standardized programs for variable input and control output functions. The algorithm is specific to the application. It was thus generally agreed that the so-called "remedies" given in the Conclusion to this paper would be necessary to correct the conditions previously listed.

In addition, and most important, it was felt by those involved that if inter-industry cooperation could be developed in producing these "remedies", then indeed the whole computer control field would benefit. Thus, it is felt that a major international standards effort is the next most needed development in the further progress of our field beyond any specific technological innovation which we could envision at this time. The remainder of this paper will discuss the present status of this area of endeavour of our field.

### One Possible Aid to Further Development—Standardized Industrial Computer Systems

In developing industrial computer systems, a major, if not over-riding consideration, must be the reduction of personnel requirements to implement an installation in terms of the original engineering layout, the mathematical modelling and control strategy development, the coding in an appropriate programming language, and finally the check-out and testing of the final installation. Other important considerations are developing the maximum overall reliability of the resulting system, the minimum total cost at final commissioning, as well as a maximum flexibility and ease of making post-commissioning changes. Standardization has long been recognized as one means by which such results can be obtained provided the industry is prepared to accept and use them.

Figure 1 outlines the hierarchy organization (32) which has now been accepted by most branches of industry as the overall model for large-scale computer systems. Smaller systems are subsets of the larger one. Level One and Level Two machines are very similar in function—differing only in the extent of the control functions assigned to each. The dedicated digital controller of Level One handles complex devices, including chemical analyzers such as chromatographs, and specialized feedforward and non-interacting—multivariable control setups (24, 30). The direct digital controller of Level Two handles a much

\* Theodore J. Williams  
Purdue Laboratory for Applied Industrial Control  
Purdue University  
West Lafayette (Indiana 47 907, USA)

*Table I: A Summary of Management Conclusions Concerning Industrial Computer Applications*

1. Computers are fascinating and intellectually inspiring subjects with which to work. Consequently, their proponents tend to be extremely enthusiastic concerning the computer's capabilities as well as their own individual skills. As a result there is a tendency to overestimate the rate of progress which is possible in completing projects, and in developing solutions to problems which may arise. Likewise, these individuals have tended to underestimate the difficulties, and the amount of equipment and time needed for these projects and problem solutions.
2. Early computer equipment was quite unreliable. In addition, the tendencies alluded to in Item 1 above resulted in projects being too large, too complex, and requiring too much machine speed and memory for the available devices. While the reliability and speed problems have largely been corrected, recollections of these earlier failures are hard to erase from the minds of management.
3. Computer enthusiasts have completely misjudged the degree of acceptance of computer systems by their uninitiated compatriots and the amount of training which is required to correct the resulting situations. Considering the usual small size of the "computer group" in most companies, complete acceptance by the on-site user group is absolutely necessary to assure the continuity of a project once the members of the computer installation group leave the project for their next assignment.
4. In many cases the extremely flexible and very sophisticated systems envisioned by early workers were (and are) not necessary to accomplish the tasks required.
5. A corollary to Item 4 is the fact that there are generally other solutions which are available for most situations requiring any except the most sophisticated of computer control installations. Also, these other solutions, being extensions of presently available techniques, are more readily accepted by the non-computer trained individual and, in fact, are often sought out by him as counter factors to proposed computer applications.
6. The type of person who is most intrigued by computers tends to be the one who is most likely to be enthusiastic, innovative, and creative. These individuals see a ready opportunity to fulfill their creative needs through applications in the computer field. The result has been a tremendous proliferation of new machine designs, new codes, new programming languages, and—most serious of all—new reworkings of already solved problems for the sake of innovation alone or for only minor technical or economic gains.
7. Our machine-oriented ethics of efficiency and low cost have (and still do) cause us to be much overconcerned as to whether our computer systems are planned and programmed so that their duty cycle efficiency is high, their memories are full, and as many plant operations as possible are crammed into them. While experience is tempering these factors, this condition plus that of Item 1 still prevails in far too many cases with the expected resulting effects on programming manpower requirements and on the difficulty of deciphering of programming errors and of making programming updates.
8. The area where the results of the workings of Items 1, 6, and 7 combine to cause the most difficulties in project completion and user acceptance is in the area of programming management. Except for rare cases, projects still tend to be understaffed with resulting project delays and overruns. Likewise, innovation and the desire for efficiency and completeness combine to make project programming a much more difficult task that it need otherwise have been.
9. Contrary to the expectations and predictions of their proponents, digital systems have not been as truly flexible as planned. Particularly, the changing and updating of their programs have proven much more difficult and error-prone than can be tolerated in many industrial situations.
10. In general the documentation of the programs of most systems has been woefully, sometimes totally deficient, particularly when it comes to making it possible for a new engineer to pick up and modify a completed or partially completed project.

larger number of three-mode and related type control loops (29). It also communicates with the plant operator through a console, probably composed of cathode ray tubes and a keyboard. Communication between all digital computers and with all consoles is by digital signals. Connection to analog signals are required only of the first and second level machines. Small isolated data collection systems will be like stand-alone Level One or Two systems depending upon the extent with which they communicate with the operator.

In order to achieve our main object of reducing overall systems cost and of simplifying greatly the engineering, installation, and commissioning of an industrial control system, it is necessary to modify greatly the previously common organization of the data collection and conversion and the control correction output distribution parts of the system. In place of the former methods of using individual pairs of leads between sensor and central processor and between processor and final actuator, we wish to adopt the concepts recently perfected by the aerospace industry. This is to use a set of remote multiplexers and a single "data highway" carrying only digital signals between these multiplexers and the computer itself (16, 27). Such a concept has been technically possible for some time (18). However, only recently has integrated circuitry made remote multiplexers and multiple A/D converters economically practical and computer systems fast enough to handle the data load necessary for the method of operation of the system which is described here (5, 10, 14).

Figure 2 diagrams the data collection and conversion part of the system under discussion. In Figure 2 it should be noted that critical elements of the data path such as multiplexer switches and the A/D converter itself are dual with independent operation so that failure of any single element will not disable a particular input. We specify also that switches should "fail open" by design (in contrast to the usual operation of reed relays), and that these elements should be capable of being tested independently during preventive maintenance procedures.

Reliability at the Level 1 and 2 computer ends of the data acquisition system can be achieved by the use of dual computers, one in a use, the other in a standby status. For a large system such as contemplated by Figure 1, a single standby computer might be used as backup for several of the Level 2 machines of the complex as diagrammed by Figure 2. Again, the recent drastic price reductions of capable small computer mainframes make economically practical a concept which is not new in the industry (11, 22, 27).

As mentioned earlier, complete reliability of all dynamic control functions is an absolute necessity. This can be achieved by redundancy of the equipment used itself, such as master-slave systems, or by allowing higher members of the hierarchy to take over the functions of lower members which have failed (22). The interests of simplifying the programming task would favour the former method.

*Table II: Some Lessons for All Industries Concerning Process Computer Control as Derived from the Continuous Manufacturing Industries' Experience*

1. Despite our intellectual preoccupations with the study of "large scale systems", we are in general "mentally comfortable" only with relatively simple systems or with large systems which can be readily subdivided into distinct stand-alone entities which are themselves relatively simple. We should follow these same dictates in designing our industrial plant data collection and control systems.
2. To ease the routine, repetitive, and monotonous tasks of implementing systems, including that of training, every possible action of this type should be relegated to a computer (although not necessarily to the one which is to be on-line).
3. Man is the most error-prone component of a computer system, particularly during its development. Thus, his input should be kept to a minimum, and it should be in a readily human interpretable form such as natural language as much as possible.
4. Every effort should be made to avoid "wastage" of the intellectual input to systems development by making use of general programming methods and systems and reusing previously developed systems unless grossly inadequate or inefficient.
5. Every effort should be made to make the documentation of a computer system as "automatic" and computer-based as possible to assure its completion in the first place and its updating whenever changes are instituted in the system.

**Present Efforts at Process Control System Language Standardization**

As mentioned earlier, standardization has long been recognized as one means by which the planning, development, programming, installation, and operation of our plant control computer installations as well as the training of the personnell involved in all these phase can be organized and simplified. The development of APT and its variant languages by the machine tool industry is a very important example of this. The Instrument Society of America has been engaged in such activities for the past ten years, most recently in conjunction with the Purdue Laboratory for Applied Industrial Control of Purdue University, West Lafayette (Indiana) (4, 6).

**Task Assignments and Hardware Features**

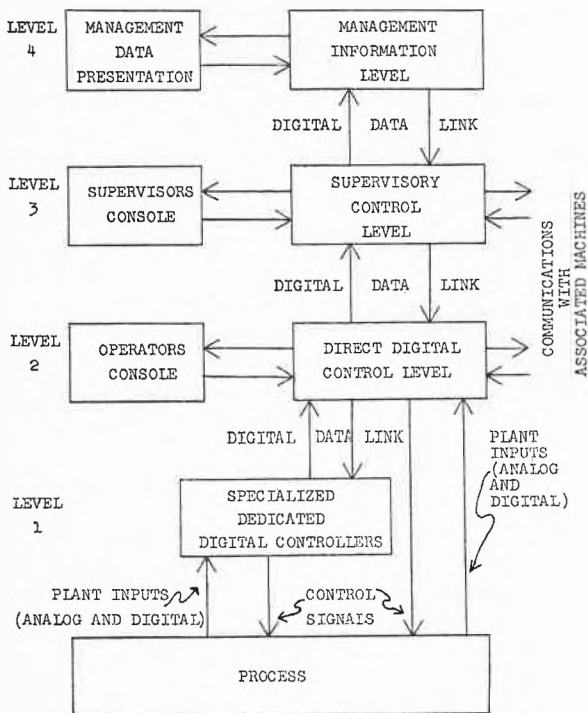


Figure 1. Outline of the Hierarchy Organization for a Standardized Industrial Computer Control System

Through nine semiannual meetings the Purdue Workshop on Standardization of Industrial Computer Languages has proposed the following possible solutions to the programming problems raised above, and it has achieved the results listed below:

1. The popularity of FORTRAN indicates its use as at least one of the procedural languages to be used as the basis for a standardized set of process control languages. It has been the decision of the Workshop to extend the language to supply the missing functions necessary for process control use by a set of CALL statements. These proposed CALLS, after approval by the Workshop, are being formally standardized through the mechanisms of the Instrument Society of America. One Standard has already been issued by ISA (7), another is being reviewed at this writing (8), and a third and last one is under final development (9).
2. A so-called Long Term Procedural Language, or LTPL, is also being pursued. A set of Functional Requirements for this Language has been approved. Since the

PL/1 language is in process on standardization by ANSI (the American National Standards Institute) an extended subset of it (in the manner of the extended FORTRAN) will be tested against these requirements (21). Should it fail, other languages will be tried, or a completely new one will be developed.

3. The recognized need for a set of problem-oriented languages is being handled by the proposed development of a set of macro-compiler routines which will, when completed, allow the user to develop his own special language while still preserving the transportability capability which is so important for the ultimate success of the standardization effort. This latter will be accomplished by translating the former language into one or the other of the standardized procedural languages before compilation.
4. To establish the tasks to be satisfied by the above languages, an overall set of Functional Requirements has been developed (15).
5. In order that all Committees of the Workshop should have a common usage of the special terms of computer programming, the Glossary Committee of the Workshop has developed a *Dictionary for Industrial Computer Programming* which has been published in the Instrument Society of America (18) in book form.

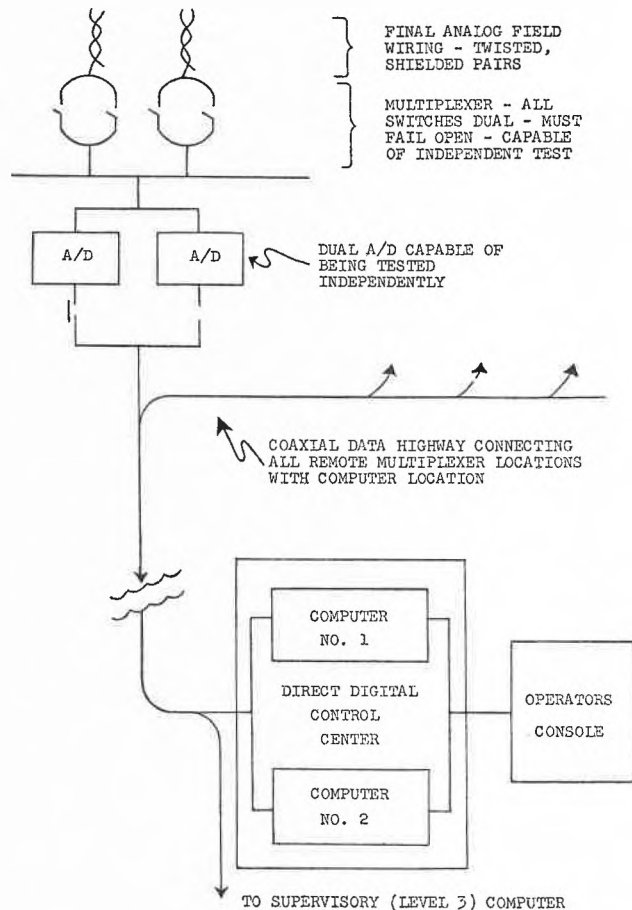


Figure 2. Concept of Remote Multiplexer and Data Highway System for Process Data Acquisition

As mentioned several times before, it is the aim and desire of those involved in this effort that the Standards developed will have as universal an application as possible. Every possible precaution is being taken to assure this.

The nearly total attention in these and similar efforts toward the use of higher level languages means that the vendor must be responsible for producing a combination of computer hardware and of operating system programs which will accept the user's programs written in the higher level languages in the most efficient manner. A relatively simple computer requiring a much higher use of software accomplished functions would thus be equivalent, except for speed of operation, with a much more sophisticated and efficient computer with a correspondingly smaller operating system.

The present desire on the part of both users and vendors for a simplification and clarification of the present morass of programming problems indicates that some standardization effort, the Purdue cosponsored program, or another, must succeed in the relatively near future.

#### *Future Possibilities and Associated Time Scales*

The standardized FORTRAN extensions as described can be available in final form within the next one to two years. Some of those previously made have been implemented already in nearly a dozen different types of computers. The actual standardization process requires a relatively long period of time because of the formality involved. Thus, the 1974-75 period appears to be the key time for this effort.

The work of the other language committees of the Workshop are less formally developed than that of the FORTRAN Committee as mentioned just above. Successful completion of their plans could result, however, in significant developments in the Long Term Procedural Language and in the Problem Oriented Languages areas within the same time period as above.

In addition to its Instrument Society of America sponsorship, this effort recently received recognition from the International Federation for Information Processing (IFIP) when the Workshop was designated as a Working Group of its Committee on Computer Applications in Technology. The Workshop is also being considered for similar recognition by the International Federation of Automatic Control (IFAC).

As mentioned, this effort is achieving a very wide acceptance to date. Unfortunately, partly because of its Instrument Society of America origins and the personnel involved in its Committees, the effort is largely based on the needs of the continuous process industries. The input of interested personnel from many other areas of activity is very badly needed to assure its applicability across all industries. To provide the necessary input from other industries, it is hoped that one or more of the technical societies (United States or international) active in the discrete manufacturing field will pick up cosponsorship of the standardization effort presently spearheaded by the Instrument Society of America and, in cooperation with it, make certain that a truly general set of languages is developed for the industrial data collection and automatic control field.

#### **Recommended Practices and Standardization in Sensor-based Computer System Hardware**

In addition to the work just described on programming language standardization, there is an equally vital need for the development of standards or recommended practices in the design of the equipment used for the sensor-based tasks of plant data collection, process monitoring, and automatic control. Fortunately, there is major work under way throughout the world to help correct these deficiencies as well.

The ESONE Committee (European Standards of Nuclear Electronics) was formed by the EURATOM in the early 1960's to encourage compatibility and interchangeability of electronic equipment in all the nuclear laboratories of the member countries of EURATOM. In cooperation with the NIM Committee (Nuclear Instrumentation Modules) of the United States Atomic Energy Commission, they have recently developed a completely compatible set of interface equipment for sensor-based computer systems known by the title of CAMAC (1-3, 25). These proposals merit serious consideration by groups in other industries and are under active study by the ISA Computer Control Workshop (6) among others.

Japanese groups have also been quite active in the study of potential areas of standardization. They have recently developed a standard for a process control operator's console (non CRT based) (23) which appears to have considerable merit. It will also be given careful consideration by the Instrument Society of America group.

It is important that the development of these standards and recommended practices be a worldwide cooperative endeavor of engineers and scientists from many countries. Only in this way can all of us feel that we have had a part in the development of the final system and thus assure its overall acceptance by industry in all countries.

While we must be careful not to develop proposals which will have the effect of stifling a young and vigorously developing industry, there seems to be no doubt that enough is now known of our data and control system requirements to specify compatible data transmission facilities, code and signal standards, interconnection compatibility, and other items to assure a continued strong growth without a self-imposed obsolescence of otherwise perfectly functioning equipment.

#### **An Overall Set of Recommendations**

As a set of conclusions to our discussion and as a counter to the developments listed in Table I, we can state that under most circumstances we should strive to achieve the following in our computer-based data collection and control systems regardless of the task and industry involved:

1. They should be kept as simple as possible, consistent with the results expected.
2. For large tasks functions should be distributed among a group of small computers, each carrying out a few relatively simple jobs, rather than being concentrated in one or a few large systems. This will become ever more important as costs of the small systems continue to decrease. Each of the small systems should have the capability of communicating with its fellows and with a larger central system if present.
3. The computer language used by the engineer or programmer should be as near to a natural language as possible to permit self-documenting of the program to the maximum extent. This is incompatible with Item 2 above, so host-system compiling will probably be necessary.
4. The computer system's source program should be transportable to other types of computer systems to avoid the necessity of reprogramming should the computer hardware be changed or a new application of the same technique or a new but similar plant be built.
5. The question of whether a particular computer is being efficiently used should not be a pertinent question in the systems analysis—only whether that particular application makes the proper economic payout considering both manpower and hardware costs.

6. We should be sure that proposed systems have a sufficient growth potential to allow for the inevitable expansion of the system in its later use. Such expansion need not burden the present application, but should be compatible with present configurations of both hardware and software.
7. Acceptable cross-industry standards for programming languages and for interface systems designs should be developed and adopted as rapidly as possible.

#### References

1. AEC Committee on Nuclear Instrument Modules, *CAMAC—A Modular Instrumentation System for Data Handling*, Report TID-25 875, United States Atomic Energy Commission, Washington (D. C.), July 1972.
2. AEC Committee on Nuclear Instrument Modules, *CAMAC Organization of Multi-Crate System*, Report TID 25 876, United States Atomic Energy Commission, Washington (D. C.), March 1972.
3. AEC Committee on Nuclear Instrument Modules, *Supplementary Information on CAMAC Instrumentation System*, Report TID 25 877, United States Atomic Energy Commission, Washington (D. C.), December 1972.
4. Anon., *Minutes, Workshop on Standardization of Industrial Computer Languages*, Purdue Laboratory for Applied Industrial Control, Purdue University, West Lafayette (Indiana); February 17-21; September 29 to October 2, 1969; March 2-6; November 9-12, 1970; May 3-6; October 26-29, 1971; April 24-27; October 2-5, 1972; May 7-10, 1973.
5. Anon., A Cross-Section of Opinion-Instrument Forecast for the 70's, *Instrumentation Technology 17* (January 1970), No. 1, p. 41-56.
6. Anon., *Minutes, ISA Computer Control Workshop*, Purdue Laboratory for Applied Industrial Control, Purdue University, West Lafayette, Indiana; May 22-24; November 13-16, 1972; June 11-14, 1973.
7. Anon., *Industrial Computer System FORTRAN Procedures for Executive Functions and Process Input-Output*, Standard ISA-S 61.1, Instrument Society of America, Pittsburgh (Pennsylvania) 1972.
8. Anon., *Industrial Computer System FORTRAN Procedures for Handling Random Untormatted Files, Bit Manipulation, and Data and Time Information*, Proposed Standard ISA-S 61.2, Instrument Society of America, Pittsburgh (Pennsylvania) 1972.
9. Anon., *Working Paper, Industrial Computer FORTRAN Procedures for Task Management*, Proposed Standard ISA-S 61.3, Purdue Laboratory for Applied Industrial Control, Purdue University, West Lafayette (Indiana) 1972.
10. R. L. Aronson, Line-Sharing Systems in Plant Monitoring and Control, *Control Engineering 18* (January 1971), No. 1, p. 57-76.
11. Algirdas, Avizienis et al., Fault Tolerant Computing, *Computer 4* (January/February 1971), No. 1, p. 5-44.
12. S. J. Bailey, Direct Digital Control—A Status Report, *Control Engineering 18* (November 1972), No. 11, p. 36-40.
13. L. A. Bowen, *Process/Operator Control Interface*, Paper presented before the NPRA Computer Conference, Philadelphia (Pennsylvania), November 27-29, 1972.
14. J. L. Butler, Comparative Criteria for Minicomputers, *Instrumentation Technology 17* (October 1970), No. 10, p. 67-82.
15. R. L. Curtis, Functional Requirements for Industrial Computer Systems, *Instrumentation Technology 18* (November 1971), No. 11, p. 47-50.
16. B. M. Elson, Multiplexing in Jet Transports to Grow, *Aviation Week and Space Technology 89* (October 28, 1968), No. 18, p. 157-61; Stored-Program Telemetry Use Growing, *ibid.* (October 14, 1968), No. 16, p. 65-75.
17. G. L. Farrar, *The Attitude of Oil Company Management about Computers*, Paper presented before the NPRA Computer Conference, Philadelphia (Pennsylvania), November 27-29, 1972.
18. Glossary Committee, Purdue Workshop on Standardization of Industrial Computer Languages, *Dictionary of Industrial Digital Computer Terminology*, Instrument Society of America, Pittsburgh (Pennsylvania) 1972.
19. J. M. Keating, Private Communication, British Petroleum Company, London (England), June 16, 1966.
20. V. A. Lauher, D. W. Weinrich, and R. K. Underwood, CRT Control Center for a Multi-Loop Process, *Instrumentation Technology 11* (September 1970), No. 9, p. 33-8.
21. H. E. Pike, *Procedural Language Development at the Purdue Workshop on the Standardization of Industrial Computer Languages*, Paper presented at the Fifth World Congress, International Federation of Automatic Control, Paris (France), June 1972.
22. Alfred Rosenblatt, TOPS Trails to Outer Planets Map a New Route to Reliability, *Electronics 43* (March 30, 1970), No. 7, p. 108-15.
23. Technical Committee on Interface Standards, Japan Electronic Industry Development Association, *Standard Operator's Console Guidebook, JEIDA-17-1972*, Tokyo (Japan), July 1972.
24. W. H. Topham, Simplified Chromatographs for On-Line Control, *Instrumentation Technology 17* (December 1970), No. 12, p. 51-5.
25. R. F. Shea (Editor), *CAMAC Tutorial Issue, IEEE Transactions on Nuclear Science NS-18* (April 1971), No. 2.
26. C. A. Wiatrowski, A Color-Television Graph Plotter for Digital Computers, *Computer Design 9* (April 1970), No. 4, p. 133-6.
27. T. J. Williams, Interface Requirements, Transducers, and Computers for On-Line Systems, *Survey Paper, Fourth Congress of the International Federation of Automatic Control, Warsaw (Poland), 16-21 June 1969*.
28. T. J. Williams, The Coming Years—The Era of Computing Control, *Instrumentation Technology 17* (January 1970), No. 1, p. 57-64.
29. T. J. Williams, *Emulator, Simulator, and Translator Programs for the Small Digital Computers Necessary for Medical Laboratory Automation*, Report 26, Purdue Laboratory for Applied Industrial Control, Purdue University, West Lafayette (Indiana), February 1970. Review Report, National Institute of Health, Washington (D. C.).
30. T. J. Williams, Applied Digital Control—An Adaptive Future, *Instrumentation Technology 18* (January 1970), No. 1, p. 37-42.
31. T. J. Williams, and F. M. Ryan, *Progress in Direct Digital Control*, Instrument Society of America, Pittsburgh (Pennsylvania) 1969.
32. T. J. Williams, Vorschlag zur Standardisierung von Prozessrechenanlagen, *Messen, Steuern, Regeln 14* (October 1971), No. 10, p. 372-8.

## Un laboratoire d'Electronique et de Technologie de l'Informatique en France

Par M. Cordelle \*

Le Laboratoire d'Electronique et de Technologie (L. E. T. I.) de l'Informatique est un laboratoire de recherche appliquée dont l'activité s'exerce dans un secteur clé de l'économie: l'électronique et l'informatique. Il fait partie

du C. E. A. (Commissariat à l'Energie Atomique et est situé à Grenoble au sein du CEN. G) Centre d'Etudes Nucléaires. Il a des liens étroits avec tous les laboratoires français publics et privés, l'Université ainsi qu'avec toute l'industrie de pointe, intéressés à divers titres par la recherche en électronique. Il entreprend des projets de recherche et de développement pour les organismes scientifiques et pour les clients industriels.

\* Michel Cordelle  
Directeur du L. E. T. I.  
(Laboratoire d'Electronique et de Technologie de l'Informatique)  
Avenue des Martyrs, B. P. 85 Centre de tri, 38041 Grenoble Cedex

## Historique

En 1958, lors de la création par le C. E. A., du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, prenait naissance le Service d'Electronique dont est issu le L. E. T. I. Il bénéficiait, dès l'origine, de l'existence régionale d'un important potentiel scientifique et d'une structure industrielle très diversifiée. Une tradition de collaboration existait entre l'Université et l'Industrie, entre la Recherche et le Développement industriel. Cet environnement et l'accroissement important des investissements scientifiques du C. E. A., permettait très rapidement au Service d'Electronique de s'orienter vers des activités non nucléaires.

Dès 1962, le Laboratoire abordait les premières études de développement sur les techniques de semi-conducteurs, et en 1966 il commençait à utiliser les calculateurs pour la conception et la fabrication des circuits intégrés. Des études poursuivies dans d'autres domaines, tel que traitement du signal intéressaient les médecins et les liens se nouaient avec les Centres Hospitaliers et Universitaires. Les études menées sur le magnétisme à Grenoble, notamment les éminents travaux du Professeur *Neel*, Prix Nobel de Physique, orientaient le Laboratoire sur les mémoires et les circuits logiques magnétiques ainsi que sur la mesure des champs magnétiques faibles. Chaque activité nouvelle se développait avec l'aide de groupes existants; un noyau d'électroniciens s'associait selon les circonstances avec des mathématiciens, des physiciens, des chimistes, des médecins. Des équipes communes se constituaient pour collaborer sur des sujets d'études précis puis disparaissaient une fois leur objectif atteint, créant ainsi des liens étroits d'interdépendance entre la recherche et les applications industrielles. La formation de ces groupes pluridisciplinaires orientait peu à peu l'activité non nucléaire du Service d'Electronique vers une recherche contractuelle financées par les organismes publics et par l'industrie de pointe concernés par la recherche en électronique.

En 1967, la création du L. E. T. I. consacrait cette activité contractuelle, lui accordant une forme administrative très souple et une grande autonomie pour discuter les contrats, recruter le personnel, sous le contrôle a posteriori d'un Conseil de Gestion. Les grandes orientations de la recherche du L. E. T. I. sont soumises à son Conseil Scientifique qui réunit outre les personnalités du C. E. A., les délégués des organismes publics de recherche: Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique, Délégation de l'Informatique, Direction des Recherches et Moyens d'Essais ainsi que le président de la Fédération Nationale des Industries Electroniques marquant ainsi le rattachement de l'activité du L. E. T. I. aux grandes options nationales et internationales ainsi que sa vocation de recherche appliquée ouverte à une large collaboration avec l'industrie.

Le capital scientifique du L. E. T. I. révèle une heureuse combinaison entre la recherche fondamentale et la recherche appliquée et les meilleures conditions de «recherche de développement» sont réunies pour assurer le transfert des connaissances et du savoir-faire du laboratoire vers l'industrie.

Ce transfert des connaissances s'établit sous de multiples formes: cession de licences, assistance technique, implantation d'équipes industrielles dans le laboratoire, transfert du personnel du L. E. T. I. vers l'industrie, ou celui d'une équipe de chercheurs dans une structure industrielle nouvelle, prolongeant l'action de recherche du laboratoire. Toutes les formules sont bonnes qui conduisent sur le chemin de l'efficacité industrielle. Le L. E. T. I., souple dans son organisation, volontairement orienté vers les applications industrielles est largement ouvert à toutes

les formes de collaboration avec l'industrie à laquelle il ouvre de très larges possibilités d'innovation. Par la continuité de son effort pendant quinze années, il peut affirmer sa vocation de préparer l'avenir.

## Activités

Le L. E. T. I. a vis-à-vis de ses clients: laboratoires publics ou privés et industriels une attitude créative qui, à partir de la recherche, vise à l'aboutissement de techniques nouvelles ou de produits nouveaux.

Ses travaux s'organisent autour des axes de recherche suivants:

- matériaux
- mémoires
- circuits logiques
- mesure, automatisation et traitement de l'information
- génie biologique et médical
- mesure des champs magnétiques très faibles
- électronique ultra-rapide

Le laboratoire dispose d'une très grande souplesse d'adaptation aux sujets de recherches proposés ou à la forme de collaboration souhaitée par ses clients; il peut dans son environnement scientifique constituer des équipes pluridisciplinaires sur des sujets d'étude précis, puis les dissoudre après l'aboutissement des études.

### Les matériaux

Cette recherche est faite au sein de la «Division de Cristallogénèse et Recherche sur les Matériaux» comportant environ 35 chercheurs. Sa vocation, reconnue sur le plan national est de subvenir aux demandes de nouveaux matériaux, ce qui implique une intense activité de recherche, un effort permanent de renouvellement ainsi qu'une parfaite maîtrise des procédés de fabrication.

L'activité du laboratoire s'oriente selon trois axes:

- Etude des phénomènes fondamentaux des mécanismes de croissance cristalline et recherche de matériaux nouveaux,
- Etudes technologiques et réalisation de machines de tirage de monocristaux performants commercialisés sous la marque «Standard Tech».
- Fabrication et mise à disponibilité de matériaux nouveaux reproductibles à usage scientifique, vendus par le C. E. A. sous la marque «Cristal Tec».

Le laboratoire d'électronique appliquée ayant environ 75 chercheurs est principalement concerné par l'application des couches minces, activité intéressant directement l'industrie: études de matériaux, procédés de dépôt, réalisation d'installations pilotes, aide à la conception et la mise en œuvre d'installations industrielles.

Les Mémoires, dont l'importance est primordiale dans les performances des ordinateurs:

- mémoires rapides à semi-conducteurs,
- mémoires de contrôles électriquement programmables à fils magnétiques,
- mémoires de masse: disques magnétiques très fiables à haute densité d'information têtes intégrées, mémoires à bulles magnétiques.

Le laboratoire propose des procédés originaux, il peut aussi apporter son conseil l'utilisation de procédés mis au point ailleurs.

### Les circuits logiques

L'action du laboratoire de microélectronique, environ 155 chercheurs, s'exerce dans le domaine des circuits intégrés

de très grande complexité. Ses activités sont essentiellement axées sur:

*Etudes de technologies nouvelles notamment MOS (métal-oxyde semi-conducteurs)*

- Aluminogravure débouchant sur des structures multicouches,
- Structure métal-isolant-Silicium (MIS),
- Etude des facteurs de mérite des familles technologiques MOS,
- Implantation ionique: modèle mathématique de la répartition des ions dans une cible, profils de dommage, réalisation de jonctions par implantation dans les semi-conducteurs II, VI et dispositifs électroluminescents...

*Caractérisation des matériaux et des technologies*

Une équipe spécialisée met au point les techniques de caractérisation nécessaires aux études sur les semi-conducteurs: rayons X, radio-activation, microscopie électronique (1 MeV), microscopie à balayage, les réactions nucléaires, l'analyseur ionique: elle apporte son concours aux industries de l'électronique et de l'informatique grâce aux moyens sans équivalents du Centre d'Etudes Nucléaires.

*Modèles mathématiques et physiques de composants*

- Les modèles de transistors MOS et bipolaires réalisés permettent la compréhension des phénomènes bidimensionnels et des simulateurs de comportement,
- de nouveaux modèles visent à l'augmentation de la densité des circuits intégrés de très grande complexité,
- modèles physiques de phénomènes de transports thermiques, modèle DIFFUSI de diffusion d'une impureté.

*Conception assistée par ordinateur*

- programme «Espalier» pour la conception de circuits intégrés de très grande complexité en technologie MOS,
- programme «Espace» qui permet de traiter des surfaces plus grandes de circuits plus complexes (2000 transistors équivalents sur 20 mm<sup>2</sup>),
- programme «Delphine» qui accroîtra encore les performances du précédent programme,
- mise au point d'une schématisation complète des fonctions de base logique et analogique.

*Etude de nouveaux circuits intégrés*

- dispositifs à transfert de charge pour application aux mémoires circulantes et à la visualisation,
- rétines artificielles organisées en matrice pour lecture de mémoires optiques,
- circuits analogiques: préamplificateurs, amplificateurs à remise automatique à zéro...

*Propriétés électrooptiques des cristaux liquides*

- études théoriques et expérimentales utilisant l'effet d'orientation collectives des molécules sous l'effet d'un champ électrique aboutissant à des applications: photocomposeur pour mémoires optiques, déflecteur d'image, cellule d'affichage, traitement optique d'une transformée de Fourier.

Une partie importante des études est faite pour le compte de l'industrie spécialisée en électronique. Par ailleurs, l'action de recherche entreprise par le laboratoire depuis plusieurs années dans le domaine des circuits intégrés de très grande complexité en technologie (MOS) a maintenant un prolongement industriel depuis la création de la société EFCIS - Etudes et Fabrications de Circuits Intégrés Spéciaux issue du laboratoire, filiale du C. E. A. Cette

société assure la conception et la fabrication de circuits spéciaux à la demande.

Le laboratoire de Mesure, Contrôle et Traitement Electronique est concerné par l'instrumentation, les méthodes de mesure, leur automatisation: son activité s'exerce selon trois thèmes principaux:

*Mesure et détection nucléaires*

- les multidétecteurs pour la détection et la localisation des neutrons dans les techniques de diffraction et de diffusion neutronique,
- amplificateurs pour chambres à fils.

*Mesures et traitement du signal*

- mesures à très bas niveau,
- corrélateurs et transformation de Fourier par opérateurs câblés,
- traitement du signal par opérateurs programmés,
- influence de la quantification des signaux sur la précision de la fonction de corrélation.

*Automatisation des mesures - Traitement de l'information*

Les connaissances du Laboratoire en instrumentation et méthodes de mesure, celles des systèmes utilisant les petits calculateurs lui permettent de résoudre les problèmes de coupleurs, d'interfaces ou de programmation adaptés au temps réel sur des calculateurs.

*Génie biologique et médical*

Une étroite collaboration avec des équipes de médecins a permis la mise au point de nombreuses méthodes de diagnostic utilisant les compétences du laboratoire en traitement du signal, mesures physiques et mesures nucléaires.

- méthodologie et instrumentation: tests sensorio-moteurs, pression intracrânienne, étude des mouvements oculaires, mesure du débit sanguin, nystagmographie...
- imagerie nucléaire: multidétecteurs gamma pour thyroïde, cœur, poumon, traitement automatique par ordinateur des images de caméra à scintillation, gamma caméra à semi-conducteurs...

*Champs magnétiques faibles*

La Division de Magnétométrie, 20 chercheurs environ, a acquis une longue expérience dans la mesure des champs magnétiques faibles, en mettant au point des magnétomètres qui utilisent le phénomène de résonance magnétique nucléaire. Ces appareillages sont en mesure de détecter des anomalies magnétiques de très faible valeur et les applications en sont très étendues:

- mesures aéromagnétiques pour la prospection,
- prospection en mer, repérage d'épaves,
- établissement de cartes magnétiques,
- surveillance magnétique des éruptions volcaniques,
- hydromagnétisme: répartition des nappes d'eau, écoulement souterrain.

Les résultats de mesure sont traités sur calculateurs à l'aide de programmes établis par le laboratoire qui envisage, par prestations de service, de mettre à la disposition des industriels spécialisés ses méthodes ainsi que le dépouillement des mesures réalisées *in situ*.

La Division d'Instrumentation Nucléaire Rapide vise une action en *Electronique rapide* qui se situe dans le domaine de la nano-seconde et parfois même de la pico seconde. Son activité se répartit en études de caractère général: convertisseur analogique digital rapide, générateurs d'impulsions de lumières brèves, amplificateurs d'impulsions, études d'appareillages: échomètre numérique à ultra-sons,

chronomètre numérique nano-seconde à quatre voies, multiéchantillonneurs, codeurs programmables, corrélographe numérique rapide.

Le L. E. T. I., constitué de 500 personnes réparties pour un tiers en ingénieurs et chercheurs et pour deux tiers en techniciens supérieurs a pu, grâce à la qualité et à l'ampleur de ses travaux de recherche établir des liaisons contractuelles très nombreuses et très diverses lui conférant son caractère exceptionnel de carrefour entre les laboratoires et l'industrie, entre la recherche et le développement. Ces liens s'établissent avec 140 organisations différentes dont:

- 8 organismes publics français de recherche,
- 14 universités scientifiques,
- 7 universités médicales



## Computer erkennt biologische Zellen

Von L. Clayton \*

Einer der bedeutenden Vorteile der Computer liegt in ihren sehr großen Arbeitsgeschwindigkeiten. Computerbauteile arbeiten im Nanosekundenbereich.

Solche Arbeitsgeschwindigkeiten schaffen günstige Voraussetzungen zur Automatisierung vieler Betriebsvorgänge in Handel und Industrie. Jeder Vorgang, der auf die Wahrnehmung eines tatsächlich präsenten Falls reduziert und mit einem Referenzmuster oder -wert verglichen werden kann, ist eine potentielle Angelegenheit für die EDV.

### Die Zeichen- und Strukturerkennung

Auf Vorgängen dieser Art basiert auch die Zeichen- oder Strukturerkennung. Sie ist durch die zum Lesen von Scheckformularen aufgedruckten Zahlen bereits weithin bekannt. Häufig wird sie auch zur Identifizierung von Fingerabdrücken benutzt, wo sie im Unterschied zur Form der Musterbildung hauptsächlich den Abstand zwischen den Musterbildungen erkennt, der das Unterscheidungsmerkmal ist.

In solchen Computeranwendungsfällen werden ein gedruckter oder handgeschriebener Buchstabe bzw. eine Ziffer dadurch erkannt, daß die von dem zu prüfenden Zeichen herrührenden Signale mit Signalen eines «Norm»-Buchstabens bzw. einer «Norm»-Ziffer verglichen werden. Zum Erkennen von Buchstaben wird die Optische Zeichenerkennung (OCR), für Ziffer, etwa auf Scheckformularen, die Magnetische Zeichenerkennung (MICR) angewendet.

Bei der Magnetischen Zeichenerkennung (MICR) wird Eisenoxidpulver beim Passieren eines Magnets so magnetisiert, daß unter einem Lesekopf ein bestimmtes Signal erzeugt wird. Dieses Signal entspricht der charakteristischen Form der Ziffern.

Die praktische Anwendung dieser Verfahren bringt jedoch Probleme mit sich. Das Benutzen von Belegen als

- 4 laboratoires industriels de recherche,
- 65 entreprises industrielles,
- 14 universités étrangères.

Il assure en outre un enseignement dans les universités, les écoles d'ingénieurs, dans les séminaires qu'il organise. Il donne une formation à des stagiaires français et étrangers. Il forme surtout des équipes industrielles de «recherche et développement» dans le cadre d'une collaboration contractuelle, assurant ainsi de la façon la plus efficace le transfert des connaissances du laboratoire vers l'industrie.

*Techniques françaises*  
diffusé par les services économique  
de l'Ambassade de France à Berne

maschinell lesbare Datenträger verlangt nach Maßnahmen, die durch den Zustand der Belege beeinträchtigt werden können. Einschlägige britische Arbeiten befaßten sich daher mit dem Belegzustand<sup>1</sup> sowie mit dem Entwurf von Geschäftsformularen, die nur selten benutzt werden<sup>2</sup>. Die Arbeiten auf dem Gebiet der für diese Verfahren verwendeten Geräte erstreckten sich auch auf Ausrüstungen für schnelle optische Zeichenerkennung<sup>3</sup>.

### Einsatz in der Strukturerkennung

Die Erkennung zweidimensionaler Strukturen in biologischen – besonders medizinisch-biologischen – sowie metallurgischen und mineralogischen Proben verlangt ein anderes Vorgehen. Hier müssen die Strukturen miteinander verglichen werden, beispielsweise um festzustellen, ob eine Zellstruktur mit Graucharakteristik und einem eingebetteten Kern schwarzer Färbung vorhanden ist.

Allgemein gesprochen, wird von einem Mikroskop ein Schnittbild angeboten, und das Problem besteht darin, die sichtbar gemachten Strukturen zu bewerten. In diesen Bereichen wurden Computertechniken wiederum wegen ihrer schnellen Arbeitsweise angewendet, darunter ein an sich geometrisches Verfahren, das im Verein mit Computer- und Logikeinheiten zur Automatisierung der Strukturerkennung<sup>4</sup> benutzt werden kann.

Hierbei wird ein Blickfeld abgetastet, das als optische Vergrößerung eines Mikroskop-Durchziehglasses präsentiert wird. Das Sichtbild wird zeilenweise wie beim Fernsehbild abgetastet, und zwar von einem sukzessiv und mit wiederholten Zeilen- und Bildabtastrfrequenzen durchlaufenden horizontalen Elektronenstrahl.

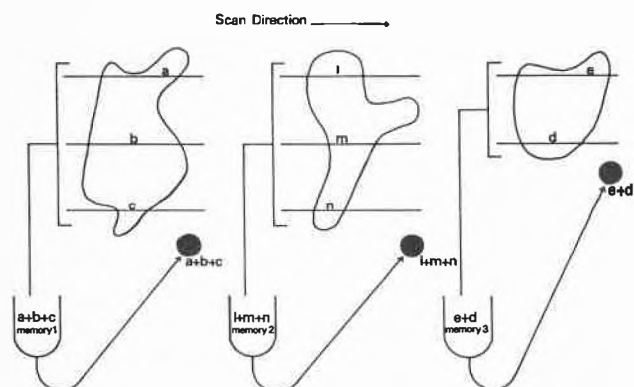
In der Folge seiner Durchläufe trifft der Elektronenstrahl im Blickfeld auf die verschiedenen Merkmale, deren charakteristische Formen eine Reihe von Signalen auslösen, durch die sie faktisch in zusammengesetzte horizontale Sehnen umgewandelt werden.

\* University London

Mit einer eingeplanten Zeitverzögerung von der Dauer einer Zeilenabtastung werden die Teilsignale einer Form im Computer spezifiziert, der eine vorhergehende Zeilenabtastung mit der augenblicklichen verbindet, was gewährleistet, daß die Signale für eine bestimmte Form inhärent verbunden werden. Durch das Verbinden der sukzessiven Sehnenlängen lassen sich ferner die verschiedenen geometrischen Eigenschaften einer bestimmten Form ableiten, so etwa Fläche, Umfang und größte Breite. Für solche Ableitungen werden Logikeinheiten und Computer zusammengeschaltet.

In einigen Fällen sind «Verkürzungen» möglich. Wenn beispielsweise die zu betrachtenden Formen geometrisch regelmäßig sind, dann können mit den Werten für eine Formeigenschaft Informationen über eine andere beschafft werden.

Einspringende Abschnitte einer Form machen die für sie bestimmten geometrischen Eigenschaften nicht ungültig. Das Merkmal, von dem die Information des Zeilenabtastungssignals abgeleitet ist, kann ein relativ schwarzer oder weißer Farbunterschied sein; auch kann in Verbindung mit einem Intensitätsmerkmal, wie Röntgenstrahlreflexion, ein Signal benutzt werden, das einem Volumenwert der entsprechenden Formen entspricht.



ASSOCIATED PARAMETER MEMORIES ACCUMULATING AREA

Abb. 1. Die drei Formen in einem angenommenen Blickfeld zeigen die horizontalen Sehnen

Dieses Verfahren wird mit den Abbildungen 1 und 2 veranschaulicht. Abb. 1 zeigt die Umriss dreier Formen in einem angenommenen Blickfeld, die horizontale Zeilenabtastung erfolgt von links nach rechts. Die sukzessiven Sehnenlängen der linken Form entsprechen der Länge  $a + b + c$  und werden im Speicher 1 (memory 1) gehalten. Die mittlere Form erzeugt die Signale  $l + m + n$ , die rechte die Signale  $e + d$ , die entsprechend im Speicher 2 (memory 2) und 3 (memory 3) gespeichert werden.

Ist eine Form vollständig abgetastet, dann wird ein Signal gegeben, das für alle die Form beschreibenden Signale charakteristisch ist; trifft der horizontale Elektronenstrahl die Form nicht mehr, dann wird das Abtastende signalisiert. Nachdem dies geschehen und die vollständige Formbeschreibung verfügbar ist, wird der entsprechende Speicher zwecks Aufnahme einer anderen Formbeschreibung entleert. Durch Echtzeitbetrieb wird die Computerleistung erhöht, so daß mit einer Abtastung eine Vielzahl von Formen erfaßt werden kann.

Im Verein mit Logikeinheiten lassen sich in einem gegebenen Blickfeld verschiedene beschreibende Funktionen der Formen feststellen. Abb. 2 zeigt sieben solcher Funktionen in bezug auf die Form links oben.

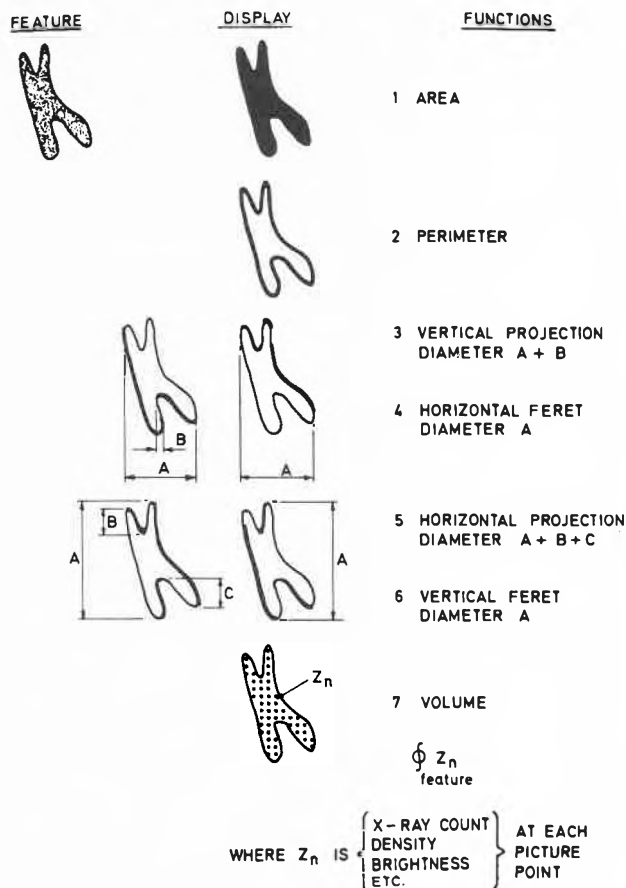


Abb. 2. Sieben beschreibende Funktionen für eine gegebene Form in einem Blickfeld

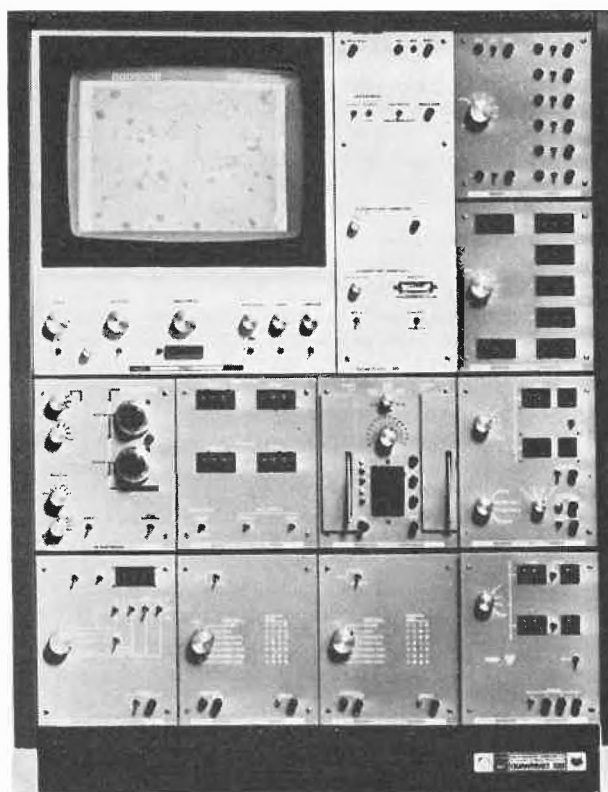


Abb. 3. Das Strukturerkennungssystem

Einige der Funktionen, wie etwa Fläche und Umfang, sind akkumulativ und unabhängig von der Formausrichtung im Blickfeld. Andere, wie vertikaler und horizontaler Fortsatzdurchmesser, sind ausrichtungsabhängig. Darüber hinaus kann der Vorgang zur Bestimmung eines Vergleichswertes, wie größte Sehnenbreite, adaptiert werden, die allgemein ausrichtungsabhängig ist.

Angewendet werden kann das Verfahren für alle Formen in einem Blickfeld, wie es der Bildschirm des Strukturerkennungssystems in Abb. 3 zeigt. Das System enthält Einheiten zur automatischen Erkennung von Formen mit spezifischen geometrischen Eigenschaften.

Auch kann der Systemaufbau so modifiziert werden, daß besondere geometrische Eigenschaften erkannt, die Anzahl von Formen mit einer typischen Reihe von Eigenschaften gezählt oder solche Formen nachgewiesen und gezählt werden können, die ein vorbestimmtes Verhältnis zwischen zwei Eigenschaften – wie etwa Fläche : Umfang – zeigen.

Die Bildschirmereinheit läßt sich leicht für biologische oder medizinisch-biologische Zellstrukturen einrichten, desgleichen für metallurgische oder mineralogische Proben, wie beim Untersuchen von Flächen mit dendritischer Struk-

tur. In einer solchen Struktur ist gewöhnlich eine starke Ausrichtung vorhanden und ein Messen des wahren Umfangs erforderlich.

Die durch das Zeilenabtastverfahren gelieferten Daten eines Blickfeldes können manuell, halbautomatisch oder vollautomatisch verarbeitet werden. Bei halbautomatischer Betriebsweise werden die Daten für jedes Blickfeld gesammelt, wobei sich der Systembediener einschaltet, wann immer ein interessantes Merkmal angezeigt wird. Die automatische Betriebsweise eignet sich für umfangreiche klinische Untersuchungen etwa von Halsabstrichen, ferner zu Sputumanalyse, Spermazählungen usw.

Das nach einem Selbstvergleichprinzip arbeitende Verfahren dürfte für viele interessant sein, die mit Strukturerkennungsproblemen konfrontiert sind.

#### Adressen der in diesem Artikel erwähnten Firmen

1. Automatic Input Systems Ltd., Grosvenor House, 125 High Street, Croydon CR9 1YT (England).
2. Kenrick & Jefferson Ltd., 205 High Street, West Bromwich (Staffordshire, England).
3. Recognition Equipment Ltd., Regal House, London Road, Twickenham (Middlesex, England).
4. Image Analysing Computers Ltd., Melbourn, Royston (Hertfordshire SG8 6EJ, England).

## Ein Computerprogramm zur GC-Automatisierung

In der Automatisierung von Laboratorien durch Computer besitzt IBM seit langem Erfahrung: GC- und MS-Programme waren bereits 1967–69 für den mittleren Prozeßrechner IBM 1800 verfügbar. Die Entwicklung führte zu zwei Programmprodukten: eines für Gaschromatographie (1800 Chromatograph Monitoring Program) und das andere aus dem Bereich der medizinischen Laborautomation.

Nach der Ankündigung des kleinen bis mittleren Prozeßrechners IBM-System/7 wurde 1971 ein Programm für die Gaschromatographie (Chromatograph Monitoring Program for S/7) verfügbar gemacht, das für das Qualitätskontroll-Labor gedacht ist und sehr gute Resultate in bezug auf Reproduzierbarkeit liefert. Dies wird durch die ausgewogene Kombination von S/7-Hardware (Analog-Digital-Umsetzer mit 14 bit Auflösung, Auto-Ranging-Amplifier, isolierte Eingänge) und entsprechender Software (digitale Filterung, variable Abtastrate) erreicht.

Eine Weiterentwicklung dieses Programmes ist nun das «Expanded Chromatograph Monitoring Program for S/7». Es eignet sich als Möglichkeit zum problemlosen Einstieg in die Laborautomation mit Computern mit Weiterentwicklungsmöglichkeiten in verschiedenen Richtungen.

Es handelt sich bei diesem Produkt um ein nicht plattenorientiertes System, das in MSP/7, der Macro-Assembler-Sprache für das IBM-System/7, programmiert ist.

### Digitale Filterung

Um die Einflüsse von Noise auszuschalten, werden nach der Hardware-Filterung am Rechnereingang alle durch den ADC gefilterten Werte ermittelt nach der Formel

$$A_{\text{filt},n} = 1/4 (A_{\text{filt},n-3} + A_{\text{filt},n-2} + A_{\text{filt},n-1} + A_n),$$

wo

$A_{\text{filt},n}$  = gefilterter Wert des ADC's Nummer  $n$ ,

$A_n$  = ungefilterter Wert des ADC's Nummer  $n$ .

Dazu werden «Deadband's» und Bestätigungszähler angewendet, damit nur wirklich signifikante und länger dauernde Änderungen der ersten Ableitung beachtet werden.

### Variable Abtastrate

Jedem GC wird in der Methode eine individuelle Abtastrate zugeteilt. Diese kann noch für jeden Peak gesondert geändert werden. Dies ist besonders wichtig bei isothermalen Chromatogrammen gegen Ende der Laufzeit, wenn die Peaks niedrig und sehr flach werden.

### Dynamische Retentionszeit/Korrektur

Das Zeitband für einen Peak wird automatisch korrigiert, wenn der vorhergehende Peak eine unerwartete Variation in seiner Retentionszeit zeigt. Dadurch werden bequem Variationen vor allem der Säulenbedingungen kompensiert. Aber auch in temperaturprogrammierten GC-Läufen ist diese Eigenschaft wichtig.

### Methodenspeicherung

Die Methoden lassen sich im obersten Teil des Hauptspeichers des Systems unterbringen, und die Methodenbibliothek wird unterhalten durch Dienstprogramme (Utilities) mit folgenden Funktionen:

- DMT Dump Method Tabel (Ausdrucken des «Inhaltsverzeichnis» des Methodenspeichers)
- EMD Enter/Delete Method (Methode neu eingeben bzw. löschen)
- DMD Dump Method (Methode listen oder auf Papierstreifen herauslöchen)
- CMD Change Method (Ändern einer gespeicherten Methode)

Alle Dienstprogramme können aufgerufen werden, ohne die normale Operation des Systems für die GC-Datenerfassung/Auswertung zu stören.

#### Peak-Auflösungsmethoden

Das System unterstützt die Lot-, Bi-Gauß- und Tangenten-Methode. Bei der Bi-Gauß-Methode wird die Peakform angenähert durch eine Gauß-Kurve, deren erste und zweite Hälfte verschiedene  $C_i$  aufweisen gemäß

$$Y = A e^{-C_i x^2}.$$

Dadurch kann der Asymmetrie der GC-Peaks Rechnung getragen werden.

#### On-line Trace-Routine

Durch den Aufruf «SPY» kann der Analyst für jeden beliebigen gerade laufenden GC die Datenerfassung überprüfen und allenfalls Parameter korrigieren.

#### Dynamische Peak-Puffer-Zuordnung

Das System reduziert die erfaßten Daten sofort und speichert die charakteristischen Peakdaten (je Zeit und Höhe von Peak-Anfang, -Maximum, -Ende und allfälligen Tangentenpunkten; Fläche der ersten und zweiten Hälfte und allenfalls Peak-«Tail»-Fläche) in einem Speicherbereich, der in Peak-Puffer unterteilt ist. Die Peak-Puffer werden einem GC im Moment seiner Initialisierung aufgrund der Angaben in der Methode über die maximale Anzahl Peaks für diesen GC-Run zugeteilt. Wenn die Puffer von diesem GC nicht mehr gebraucht werden, können sie andern GC's zugeordnet werden. Dies geschieht automatisch durch eine Peak-Puffer-Management-Routine.

#### Maske für unerwünschte Komponenten

Zur Aussortierung unerwünschter Komponenten (z. B. Lösungsmittelpeak) können Maximal- und Minimalhöhenlimiten eingegeben werden. Eine weitere Möglichkeit besteht durch die Angabe von Zeitbändern, außerhalb derer erscheinende Peaks als «Unbekannt» rapportiert werden.

#### Interner und externer Standard

Beide Berechnungsarten sind im Programm standardmäßig vorgesehen.

#### Basislinienkorrektur

Jeder Endpunkt eines Peaks kann als Stützpunkt der Basislinie definiert werden. Dadurch lassen sich sehr komplexe Basislinienverläufe genau wiedergeben. Falls nichts spezifiziert wird, benützt das Programm den Anfang des ersten und das Ende des letzten Peaks als Stützpunkte.

#### Dienstprogramme

Neben den bereits erwähnten Dienstprogrammen (Methodendefinition und On-line-Trace-Routine) stehen folgende Utilities zur Verfügung:

GCI	GC-Initialisierung und De-Initialisierung, Eingabe Normalisierungsfaktor
GCS	Ausdrucken der GC-Nummern mit zugehöriger Methoden-Nummer
EXT	Eingabe der Daten für externen Standard-Run
INT	Eingabe der Daten für internen Standard-Run
PBS	Ausdrucken des Peak-Puffer-Status (Anzahl benützte und unbenützte Puffer)

#### Hardware

Im Minimum wird ein IBM-System/7 mit 10 k-Speicher benötigt. Für jeden GC, der angeschlossen werden soll, wird ein Analog-Eingabe-Kanal und je ein Punkt digitale Eingabe und Ausgabe vorgesehen. Maximal sind 16 GC's durch die Software unterstützt. Für die Ein- und Ausgabe wird die Bedienerstation IBM 5028 gebraucht, die außer einem alphanumerischen Tastenfeld ein Druckwerk und eine Papierstreifen-Ein-/Ausgabe bietet. Der Hauptspeicherbedarf berechnet sich für jeden Fall gesondert und ist abhängig von der Anzahl angeschlossener GC's, der Zahl und Größe der zu speichernden Methoden und dem bereitzustellenden Platz für Peak-Puffer.

Das System wird untergebracht in einem Gehäuse mit Stromversorgung für zwei S/7-Module. Es kann gemietet oder gekauft werden. Zur Software liefert IBM eine vollständige Dokumentation inklusive der Programmlisten mit. Dadurch kann der Benutzer selbst Änderungen und Ergänzungen im System anbringen oder unter einem Servicevertrag durch die Lieferfirma anfertigen lassen.

Selbstverständlich bestehen auch Ausbaumöglichkeiten, so z. B. Anschluß von weiteren Peripheriegeräten, weitere Peakauflösungsmethoden, andere Berechnungsmethoden usw. Für Mietsysteme besteht auch die Möglichkeit des Ausbaus zum plattenorientierten System, wo dann Methoden, Resultate, Rohdaten usw. auf einer Magnetplatte gespeichert werden.

## Wirtschaft

### Die Rohstoffpreise steigen – die chemische Industrie sieht sich mit neuen Schwierigkeiten konfrontiert

Während den ersten drei Quartalen 1973 erreichte die Ausfuhr schweizerischer chemischer Erzeugnisse 4794 Millionen Franken (1972: 4326 Millionen), während sich die Einfuhr in den ersten drei Quartalen auf 2820 Millionen bezifferte (1972: 2529 Millionen). Somit ergibt sich für den Außenhandel im Sektor Chemie ein Aktivsaldo von 1974

Millionen zugunsten der Schweiz (gegenüber 1797 Millionen in der Vergleichsperiode des Vorjahres).

Die relative Zunahme (10,8 %) der Chemie-Exporte (1972: + 14,4 %) lag unter den Zuwachsraten sowohl der gesamtschweizerischen Ausfuhr (+ 14,3 %) als auch der Chemie-Importe (+ 11,5 %). In diesen Tatsachen wider-

spiegeln sich die Schwierigkeiten, denen die chemische Industrie gegenübersteht, nämlich die landesinterne Inflation, die internationale Währungskrise und neuerdings die Kostenexplosion im Sektor Rohstoffe und Zwischenprodukte. So ist denn auch der Großhandelspreisindex der Gruppe «Chemikalien und verwandte Erzeugnisse», der seit 1963 praktisch unverändert geblieben war, zwischen Oktober 1972 und Oktober 1973 um 9,9 % gestiegen.

Der Grund dafür liegt in der Teuerung, die die Gruppe «organische chemische Produkte» erfahren hat (+ 30 %); bekanntlich fallen die meisten Rohstoffe und Zwischenprodukte, die die schweizerische chemische Industrie zur Herstellung ihrer Spezialitäten benötigt und in Ermangelung eigener Rohstoffvorkommen aus dem Ausland importieren muß, in diese Gruppe.

Für eine Anzahl Grundstoffe und Zwischenprodukte lag diese Teuerung deutlich über 30 %. Hier einige Beispiele solcher seit Beginn 1973 eingetretenen Preissteigerungen: Aceton + 41 %, Phenol + 42 %, Schwefel + 45 % (mit Aussicht auf einen weiteren Aufschlag von + 90 % gegenüber 1972 für 1974), Xylol + 93 %, Rohphosphat + 250 %, Styrol + 281 %, Benzol + 300 %, usw.

Diese Explosion der Preise für aus dem Ausland eingeführte Rohstoffe und Zwischenprodukte ist auf verschiedene Faktoren zurückzuführen, die heute die internationale Marktlage bestimmen: Der Weltbedarf an gewissen Rohstoffen ist bedeutend größer geworden: Produktionszentren mußten wegen Unfällen oder aus Gründen des Umwelt-

schutzes ihre Tätigkeit einstellen; in einigen Sektoren genügen die technischen Anlagen nicht mehr; die Seefracht ist teurer geworden. Neuerdings kommen auch noch die Preissteigerung für Rohöl und das Embargo auf Erdöllieferungen dazu, die die petrochemische Industrie auf internationaler Ebene treffen.

Gewisse, zur Herstellung einer Anzahl chemischer Produkte notwendigen Materialien sind kontingentiert; glücklicherweise haben aber Privatwirtschaft und Behörden rechtzeitig vorgesorgt: dank ihren Maßnahmen sind in der Schweiz genügend Vorräte vorhanden, so daß die Fabrikation keinen Unterbruch erleiden muß.

Diese Kostenexplosion im Sektor Rohstoffe und Zwischenprodukte beginnt sich auf gewisse Großhandelspreise auszuwirken: Farbstoffe + 8,2 % (Oktober 1972 bis Oktober 1973), Pharmazeutika + 4,2 %, Farben und Lacke + 4,1 %, Applikationsmittel für die Leder-, Papier- und Textilindustrie + 2 %, Kosmetika + 1,7 %. Es muß auch in Zukunft mit weiteren Preissteigerungen gerechnet werden.

Mit einem Index von 111,7 Punkten im Oktober 1973 (für 1963 = 100) bleibt die Gruppe der chemischen Produkte immerhin unter dem Totalindex (135,5); dieser Gruppe kann übrigens ein gutes Zeugnis ausgestellt werden: von allen Warenkategorien, die das Bundesamt für Industrie, Gewerbe und Arbeit für die Berechnung des Großhandelspreisindexes berücksichtigt, ist ihr Index am wenigsten gestiegen.

Infochemie

## Mitteilungen aus Industrie und Handel

### Computerbaustein zur Bestimmung der Enzymkonzentration während einer Reaktion

Direktes Ausdrucken der Konzentrationswerte in U/1

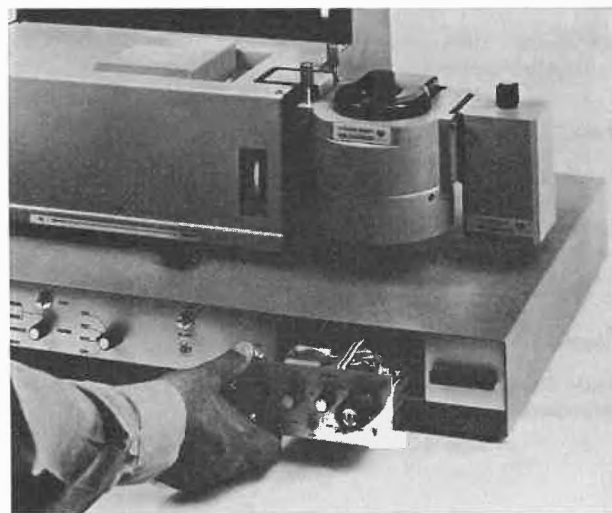
Eine niederländische Firma hat einen Reaktionscomputer eingeführt (siehe Abbildung), mit dem sich schnell und einfach Enzymkonzentrationen bestimmen lassen; er findet besonders in medizinischen und biochemischen Laboratorien Verwendung. Der Computer wurde speziell zum kombinierten Einsatz mit dem Vitatron-Modular-Photometer (MPS) entwickelt und läßt sich sowohl in die neuen als auch die alten MPS-Modelle einsetzen. Sein Gewicht beträgt etwa 1 kg; die Maße sind 6 x 13,5 x 29 cm (Höhe x Breite x Tiefe).

Der Computerbaustein mißt mittels eines analogen Verfahrens und im Gegensatz zu der punktuellen Zwei- oder Mehrfachmeßmethode die Stärke der Enzymaktivität *kontinuierlich* während der gesamten Reaktionszeit. Die Meßergebnisse werden in den Vitatron-DP 2-Zifferndrucker eingegeben, der die Werte auf einem Papierstreifen ausdruckt. Die Ergebnisse werden gemäß internationaler Norm in U/1 geschrieben.

Der Computer besitzt spezielle Einrichtungen, um Fehler bei der Bestimmung der Reaktionswerte soweit wie möglich auszuschalten. Die folgenden Daten werden hierdurch gemessen und ausgedruckt:

- außergewöhnlich hohe oder niedrige Absorptionswerte zu Beginn der Reaktion;
- außergewöhnlich hohe oder niedrige Aktivitätsraten des Enzyms;
- nichtlinearer Verlauf der Reaktion.

Die zulässige Abweichung vom linearen Reaktionsverlauf kann durch einen Wahlschalter auf 1 %, 2 %, 5 % oder



Vitatron Scientific, NL-6210 Dieren (Holland), P. O. Box 76

10 % eingestellt werden. Nach 20 s, 40 s, 80 s und 160 s prüft der Computer auf Linearität des Reaktionsverlaufs, und sobald das Ergebnis innerhalb der vorgeschriebenen Toleranzwerte liegt, wird es ausgedruckt. Die Meßzeit beträgt im Mittel etwa 33 s pro Probe.

Eine weitere, in Kürze erhältliche neue Probendurchsetzeinheit ermöglicht eine automatische Probenmessung, wodurch der Benutzer seine MPS-Geräte zu vollautomatischen Systemen integrieren kann, die Proben auch dann eindeutig identifizieren, wenn sie nicht in numerischer Reihenfolge eingehen.

**Wintertagung und Generalversammlung 1974**

Samstag, den 9. Februar 1974, im Landenberghaus im alten Städtchen Greifensee

**Vorträge:**

- 10.15 Uhr Dr. *W. Fuchs*, Direktionspräsident der Mettler Instrumente AG:  
Begrüßung und kurzer Überblick über die Firma Mettler
- 10.25 Uhr Dr. *R. W. Arndt*, Leiter der Abteilung Forschung/Entwicklung (F/E) für Instrumente:  
Mettler-Laborautomation
- 10.45 Uhr Diskussion
- 10.50 Uhr *H. Menzi*, Leiter der FE-Abteilung für elektrische Waagen:  
Rationelle Wägetechnik
- 11.15 Uhr Dr. *W. Perron*, Leiter des FE-Zweiges Thermoanalytik:  
Was leistet quantitative Differenz-Thermoanalyse?
- 11.35 Uhr Diskussion
- 11.40 Uhr *W. Rellstab*, Leiter der Applikationsgruppe für Maßanalytik:  
Moderne Titrationsmethoden
- 12.00 Uhr Diskussion
- Anschließend Apéritif und  
als Gäste der Firma Mettler Mittagessen

**Generalversammlung:**

- 14.30 Uhr Statutarische Traktanden

**Fortsetzung der Wintertagung:**

- 15.30 Uhr Führung in Gruppen durch die Mettler Instrumente AG, Greifensee  
etwa 17.00 Uhr Ende der Veranstaltung

An die Mitglieder des SchV ergeht anfangs Januar 1974 eine persönliche Einladung mit Anmeldekarte.

**Neue Mitglieder**

Dr. Franz Trautweiler, c/o Ilford Limited, Woodman Road,  
Warley Brentwood (Essex) CM14 5AY (England)  
Albert Egger, stud. chem., Dürrenmattweg 83, 4123 All-  
schwil

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

licher Professor für Spezielle organische Chemie an der  
ETH Zürich, zuerkannt. Er wurde für seine Synthese des  
Vitamins B<sub>12</sub> und die von ihm erschlossenen neuen Wege  
für den Aufbau organischer Verbindungen ausgezeichnet.  
*Geigy-Rheuma-Preis*. Der Geigy-Rheuma-Preis, der alle vier  
Jahre verliehen wird, wurde am 13. internationalen Rheu-  
makongreß in Kyoto (Japan) dem Norweger Dr. *J. B. Natwig*  
und seinen Kollegen vom Institut für Immunologie und  
Rheumatismus in Oslo sowie Professor *Frank Austen* von  
der Harvard Medical School in Boston (USA) zuerkannt.  
Die Gesamtsumme des Preises beträgt 50 000 Franken.

**Chronik****Ehrungen**

*Marcel-Benoist-Preis*. Die Marcel-Benoist-Stiftung hat den  
Preis für das Jahr 1972 Dr. *Albert Eschenmoser*, ordent-

Anlässlich des Dies Academicus verlieh die Universität  
Fribourg dem Präsidenten des Verwaltungsrates der Ciba-



6. Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie  
4. Treffen für Chemie (Vortragsreihen)  
10. bis 14. September 1974 in Basel

## Themenplan der Chimia 1974

Monatszeitschrift des Schweizerischen  
Chemiker-Verbandes

### Praxis Technik Industrie

1 Januar	Kernenergieprobleme des Chemikers
2 Februar	Zement- und Baustoffchemie
3 März	Moderne Methoden des Laboratoriums Tagung des SchV bei der Firma Mettler, Greifensee MUBA, 30. 3. bis 8. 4. 74
4 April	Verpackung Swisspack, 14. bis 18. 5. 74
5 Mai	Umweltschutz PRO VITA – PRO AQUA, 11. bis 15. 6. 74
6 Juni	Werkstoffe
7 Juli	Makromolekulare Chemie (Kunststoffe) Symposium SchV, 6. und 7. 6. 74 (Interlaken)
8 August	Laboratoriums-, Verfahrens- und Meßtechnik ILMAC, 10. bis 14. 9. 74
9 September	Schmiermittel
10 Oktober	Nahrungsmittelchemie
11 November	Erdöl – Petrochemie
12 Dezember	Brandverhütung und Brandbekämpfung

Geigy AG, Dr. *Luis von Planta*, den Titel eines Ehrendoktors für seine Verdienste um die Förderung der Naturwissenschaften.

Der Verein Deutscher Ingenieure (VDI) hat Prof. Dr. *P. Graßmann*, Ordinarius für Verfahrens- und Kältetechnik an der ETH Zürich, die Grashof-Denkmedaille, die höchste Auszeichnung des VDI, verliehen für seinen Beitrag zur Erfassung der grundlegenden physikalischen Vorgänge in der Verfahrenstechnik. Ferner wurde Professor Graßmann die goldene Carl-von-Linde-Denkmedaille des Deutschen Kältetechnischen Vereins überreicht.

### Ernennungen

*Universität Basel.* Prof. Dr. *Gottfried Schatz* wurde auf den 1. Juni 1974 zum ordentlichen Professor *ad personam* für Biochemie am Biozentrum gewählt. – Auf den 1. November 1973 wurden gewählt: Prof. Dr. *Gerhard Backenstoß* zum ordentlichen Professor *ad personam* für Kernstrukturphysik, Dr. *Harry Thomas* zum ordentlichen Professor *ad personam* für Theoretische Physik und PD Dr. *ès sc. chim. François Duckert* zum außerordentlichen Professor für Physiologie und Pathophysiologie der Blutgerinnung.

*Universität Genf.* Dr. *Paul Muller* wurde zum Assistenzprofessor für organische Chemie ernannt.

*Universität Lausanne.* Dr. *Jacques Boéchat* wurde als außerordentlicher Professor für Mathematik gewählt und Dr. *Pierre Vogel* als Assistenzprofessor für organische Chemie.

*Universität Zürich.* Es haben sich habilitiert: Dr. *Kurt Hässig* für das Gebiet Operations Research, Dr. *Milan Locher* für Theoretische Physik und Dr. *Peter Fritz Meier*, ebenfalls für Theoretische Physik.

*Eidgenössische Technische Hochschule.* Es haben sich habilitiert: Dr. *Habibo Brechna*, Professor am Interkantonalen Technikum in Rapperswil, für das Gebiet Tieftemperatur- und Supraleitungs-Elektrotechnik, sowie Dr. *Piero Cotti*, Hauptlehrer der Physik am Kantonalen Technikum Winterthur, für das Gebiet Experimentalphysik.

### Rücktritt

Prof. Dr. *A. von Muralt*, Bern, ist als Stiftungsratspräsident der Internationalen Forschungsstation Jungfrauoch zurückgetreten. Er war 42 Jahre im Dienste der Stiftung tätig. Der Stiftungsrat ernannte ihn zum Ehrenpräsidenten. Als neuer Präsident wurde Professor *Hermann Debrunner* vom Physikalischen Institut der Universität Bern gewählt.

### Gestorben

Der finnische Biochemiker und Nobelpreisträger Professor *Artturi Ilmari Virtanen* ist im Alter von 78 Jahren in Helsinki gestorben. Virtanen war Bahnbrecher der biochemischen Forschung in Finnland. Die von ihm entwickelte Ensilagemethode zur Futtermittelkonservierung wird nach ihm häufig auch als AIV-Methode bezeichnet. Virtanen, der eine Vielzahl wissenschaftlicher Arbeiten veröffentlichte, war 1945 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet worden.

## Berichte Informationen

### Chemische Formeln mit dem Rechner erfassen

Die rasche Entwicklung in Wissenschaft und Technik ließ das Wissen der Menschheit in den vergangenen Jahren sprunghaft ansteigen. Heute und mehr noch in der Zukunft gilt es, den anwachsenden Wissensstrom mit geeigneten Hilfsmitteln zu erfassen und zu dokumentieren. Das trifft besonders auch für die Chemie zu. Die Internationale Dokumentationsgesellschaft für Chemie (IDC), Frankfurt am Main, hat in Zusammenarbeit mit AEG-Telefunken ein Verfahren entwickelt, das eine einfache und sichere Direkt-eingabe von Strukturformeln in einen Rechner ermöglicht. Mittelpunkt dieses Erfassungssystems innerhalb der Chemiedokumentation ist ein TR-86-Rechensystem mit einer

Kernspeicherkapazität von 32 k. Es hat als periphere Geräte 8 Sichtgeräte, Plattenspeicher, Magnetband-Digital-speicher sowie Lochstreifenein- und -ausgabe. Das Betriebssystem BESY 70 sowie einige Hilfsprogramme wurden von AEG-Telefunken als Standardsoftware geliefert. Die zur Realisierung dieser Dokumentationsmethode erforderlichen Funktionsprogramme entwickelte die IDC.

Die Strukturformel als der graphisch dargestellte Bauplan eines Moleküls ist ein wesentlicher Gegenstand der Chemiedokumentation. Ihre informationsreichste computergerechte Speicherungsform ist die *topologische Matrix*, eine Verknüpfungstabelle. Diese gibt die für die Identifi-

zierung einer Verbindung wesentlichen Verknüpfungsbeziehungen der in ihr enthaltenen Atome wieder. Aus einer topologischen Matrix lassen sich beliebige andere Codes ableiten, die oft weniger informationsreich, dafür aber leichter zu handhaben sind. Zum Erfassen solcher Strukturformeln dienen bei dem Rechensystem Sichtgeräte mit Tastaturen als Zeichen- und Eingabemedien. Die hierbei verwendeten Sichtgeräte SIG 100 stammen aus der Sichtgerätefamilie von AEG-Telefunken. SIG 100 ist mit einem Zeichen- und einem Vektorgenerator ausgerüstet. Der Rechner TR 86 empfängt die von den Tastaturen gesendeten Zeichen und interpretiert sie als Eingangsparameter für die Funktionsprogramme. Diese sind Zeichenprogramme, die ihrerseits wieder entsprechende Bildinformationswörter erzeugen, die in den dem betreffenden Sichtgerät zugeordneten Bildbereich des Kernspeichers eingetragen werden, worauf die Bildinformation auf dem Sichtgerät erscheint. Im angeschlossenen Plattenspeicher kann die komplette Bildinformation bis zur Weiterverarbeitung zu topologischen Matrizen zwischengespeichert werden. Die endgültige Ausgabe der Bildinformation und ihre Archivierung geschehen dann auf Magnetbandgeräten.

Mit diesem Erfassungssystem ist es jetzt wesentlich einfacher und vor allem sicherer, chemische Strukturformeln aus der Literatur zur Dokumentation auf Magnetbändern zu erfassen. Es steht damit ein System zur Verfügung, das den Forscher und Entwickler in seiner Arbeit, zu der das Durcharbeiten von Fachliteratur mit an erste Stelle gehört, wesentlich unterstützt.

NZZ

#### Europäische Wissenschaftsstiftung soll Forschung koordinieren

Die ersten Schritte in Richtung auf eine europäische Zusammenarbeit im Bereich der Forschung kündigte Professor Sir Brian Flowers auf seiner letzten Pressekonferenz als Vorsitzender von Großbritanniens Wissenschaftlichem Forschungsrat (SRC) an. Sir Brian erklärte, daß sich siebzehn europäische Länder auf die Gründung einer europäischen Wissenschaftsstiftung geeinigt haben, deren Aufgabe es sein soll, die Forschungsanstrengungen wissenschaftlicher Organisationen in den betreffenden Ländern zu harmonisieren. Bei den Ländern handelt es sich um die neun EG-Staaten sowie Griechenland, Jugoslawien, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, die Schweiz und Spanien.

Die nächste Konferenz über die geplante Stiftung wird Anfang 1974 in Stockholm stattfinden. Man hofft, sich dann auf den Sitz der Stiftung einigen zu können und rasche Fortschritte zu erzielen, damit die Stiftung 1975 die Arbeit aufnehmen und wissenschaftliche Projekte im Hinblick auf optimale Resultate koordinieren kann.

Sir Brian sprach in London auf einer Konferenz anläßlich der Veröffentlichung des Jahresberichts des SRC, der bei den vorbereitenden Gesprächen über die europäische Stiftung eine maßgebliche Rolle gespielt hat. Dem Bericht zufolge investierte der SRC im letzten Finanzjahr über 64 Millionen Pfund in Forschungsarbeit. Hohe Priorität soll auch weiterhin die Astronomie haben, doch der Rat hofft, künftig auch Biologie, Chemie und Physik in verstärktem Maße zu fördern.

In Erwägung gezogen wird der Bau eines großen Observatoriums an einem Standort mit guten «Sichtverhältnissen» in der nördlichen Hemisphäre. Ebenfalls unterstützt werden die Arbeiten an dem bisher noch nicht erbrachten Nachweis von Gravitationsstrahlen aus dem Weltall.

Der größte Teil des Berichts befaßt sich jedoch mit den Forschungsarbeiten auf dem Sektor der Werkstofftechnologie. So wurden beispielsweise in Glassorten, die auf Ele-

menten wie Arsen und Selen basieren, bemerkenswerte Eigenschaften festgestellt. Bei niedrigen Spannungen fließt in diesen Glassorten ein kleiner Strom, doch an einem bestimmten Punkt fällt ihr Widerstand so weit ab, daß ein starker Strom fließt. Wird die Spannung reduziert, dann werden sie wieder hochohmig. Grundlegende Arbeiten über die Gründe dieses Verhaltens könnten zur Herstellung neuartiger Elektronikwerkstoffe führen.

Polymerkristalle – Kunststoffe kettenartiger Form – bieten ebenfalls elektronische Möglichkeiten. Man hat festgestellt, daß sie die einzigartige Möglichkeit besitzen, Energieimpulse in bestimmte Richtungen zu leiten. Arbeiten für praktische Anwendungsfälle befinden sich bereits in einem fortgeschrittenen Stadium.

Auf dem Sektor faserverstärkte Verbundwerkstoffe, so heißt es im Bericht, werde an der Universität Nottingham wertvolle Arbeit geleistet. Mit ihr, so scheint es, hat man entscheidende Nachteile der Rißbildung bei Verbundwerkstoffen dadurch überwunden, daß eine Faser in eine andere, als Rohr ausgebildete eingezogen wird. Dieser Aufbau ermöglicht Werkstoffe von weit größerer Scherfestigkeit.

Auch weist der Bericht auf ungewöhnliche faserverstärkte Materialien – wie etwa Eis – hin. Letzteres zeigt faserverstärkt eine beachtlich gesteigerte Festigkeit. Ein Wissenschaftler sagte auf der Konferenz, verstärktes Eis könnte bei arktischen Bedingungen zum Bauen oder in Dauerfrostgebieten wie Kanada oder Nordamerika zur Fertigung von Straßendecken benutzt werden.

B. I.

#### Beginn des Unterrichtsbetriebes der ETH Zürich auf dem Höggerberg

In den neuen Unterrichtsgebäuden der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich auf dem Höggerberg sind Ende Oktober erstmals die Studierenden eingezogen. Wahrzeichen des campusartigen Areals ist das sechseckige große Hörsaalgebäude geworden, in welchem die seinerzeit unter Professor Paul Scherrer berühmt gewordenen großen Physikdemonstrationsvorlesungen gehalten werden.

Insgesamt rund 1100 Studierende aller ETH-Fachabteilungen (außer der Architektur) werden in drei Hörsälen mit 500 und zweimal 350 Plätzen das Grundlagenfach Physik in einem mit modernsten Hilfsmitteln ausgestatteten Experimentalunterricht genießen können. Dazu kommt der vertiefte Physikfachunterricht für weitere 200 Studenten der Abteilung für Mathematik und Physik sowie auch Mathematikstunden. Der Unterricht wird möglichst in Paketen von ganzen oder halben Tagen erteilt, um häufigere Wechsel mit dem Zentrum zu vermeiden.

Unter den sternförmig gruppierten Hörsälen haben die Architekten Platz für eine große Halle gewonnen, durch die man zum angebauten einstöckigen Physikrestaurant mit 300 EB- und 300 Cafeteria-Plätzen gelangt. Der Unterrichtskomplex, zu welchem weiter das Zentralgebäude des Physikalischen Institutes (mit Bibliothek) und ein Gebäude mit zwei kleineren Hörsälen gehört, wird überragt vom zehngeschossigen Praktikumsgebäude. Dieses enthält neben 12 Seminarräumen zahlreiche Labors für das physikalische Praktikum, das im Ausbildungskonzept der ETH als Bindeglied zwischen Lehre und Forschung eine große Rolle spielt. Im gleichen Haus sind die Institute für Geophysik (mit dem Schweizerischen Erdbebendienst) und für Atmosphärenphysik provisorisch untergebracht.

#### Die einzelnen Institute

Auf dem ETH-Areal sind mehrere Forschungsinstitute seit längerer Zeit im Betrieb: Kernphysik (1965), Technische Physik und Abteilung für industrielle Forschung (1967), Festkörperphysik (1970), Molekularbiologie und Biophysik



Beginn des Unterrichtsbetriebes der ETH Zürich auf dem Hönggerberg. Von links: Zehngeschossiges Praktikums- und davor Zentralgebäude (mit Bibliothek), das einstöckige Physikrestaurant mit 600 Plätzen; rechts das große sechseckige Hörsaalgebäude mit drei Hörsälen von zusammen rund 1200 Plätzen

(1971), ebenso seit 1967 die Energiezentrale, die neben den Physikbauten auch die voraussichtlich 1976 fertigen Bauten der Abteilungen für Bauingenieurwesen sowie für Kulturtechnik und Vermessung versorgt. Die neue Unterrichtsanlage umfaßt aber mehr als die Hälfte von den rund 70 000 m<sup>2</sup> Bruttogeschosßfläche der Physikbauten und erlaubt, die Vorlesungen stärker entsprechend den individuellen Bedürfnissen der Fachabteilungen aufzuteilen. Auch die räumliche Einheit von Forschung und Lehre in Physik ist nun wiederhergestellt.

#### Standort und Verhinderungen

Wie der seit 1. Oktober amtierende Präsident der ETH Zürich, Professor *Heinrich Ursprung*, bei der ersten Begrüßung der Studierenden ausführte, ist die Distanz zum ETH-Zentrum im Hochschulquartier kein Grund für geistige Kommunikationsschwierigkeiten. Die reizvolle Aussichtslandschaft in Waldnähe in Verbindung mit einer rationellen und modernen Ausstattung aller Gebäude verschafft den Studierenden nahezu ideale Unterrichtsbedingungen. Eine Tiefgarage nimmt alle Fahrzeuge auf. Rund 80 % des Areals sind Grünanlagen und weitere 9,5 % Freiflächen, nur 10,5 % Gebäudeflächen.

Zu den günstigen Verkehrsverbindungen hat der Ausbau der vor wenigen Tagen geöffneten Emil-Klöti-Straße durch die Stadt wesentlich beigetragen: Die ETH-internen Pendelbusse fahren vom Zentrum und vom Hauptbahnhof in nur 10 bis 15 Minuten zum Hönggerberg. Der Stundenplan ist gegenüber dem Zentrum um eine halbe Stunde verschoben. Mit der Verlängerung der öffentlichen Buslinie 69 vom Milchbuck bis zum Hönggerberg, die ebenso wie die Linie 80 im Fahrplan intensiviert worden ist, werden auch die in der Nähe des ETH-Areals gewachsenen Wohnquartiere besser erschlossen.

Ein Ausbau gleichen Umfangs wäre im Zürcher Hochschulquartier räumlich und städtebaulich unmöglich gewesen. Die ETH Hönggerberg ist der Initiative und Weitsicht des früheren Schulratspräsidenten Professor Hans Pallmann zu verdanken. Ihre Geschichte begann 1959 mit einem Landkauf von 46 ha durch die Eidgenössischen Räte für 35 Millionen Franken. Die weiteren Kredite des Parlamentes für die Physikbauten betragen 34 Millionen (1961) und 217 Millionen (1965). Das Bauprojekt wurde von Professor *A. H. Steiner* in jahrelanger Zusammenarbeit mit

Dozenten und Mitarbeitern der ETH Zürich entworfen. Wegleitend für die Konzeption war, den Hönggerberg der Bevölkerung durch die parkartige, verkehrsfreie Gestaltung als Erholungsgebiet zu erhalten, wie dies von der Stadt verlangt worden war. Die kompakt-abwechslungsreiche Bauweise vermeidet jede Großflächigkeit und erlaubt immer wieder den Durchblick zu den nahen Wäldern und in die Ferne. Die Ausführung lag bei der Arbeitsgemeinschaft Physikbauten *A. H. Steiner* und *W. Gehry* (Mitarbeiter: *A. Stocker*) und der Eidgenössischen Baukreisdirektion V, zusammen mit der Sektion Bauten der ETH Zürich.

Noch nicht verwirklicht sind wegen finanzieller Beschränkungen neben geplanten Institutsgebäuden auch die Sportanlagen. Selbst gegen eine provisorische Ballonhalle sind noch Einsprachen hängig, so daß vorläufig nur ein reduzierter Sportbetrieb möglich ist.

Die Unterrichtsanlagen, die in den Semesterferien auch der Öffentlichkeit für Kongresse, kulturelle Veranstaltungen und Ausstellungen zur Verfügung stehen, werden am 10./11. Mai 1974 eingeweiht, verbunden mit einem Tag der offenen Türe.

PLK

#### Skylab: Schweizer Physiker beteiligt sich an den Sonnenbeobachtungen

Auch während der dritten Skylab-Mission, die am 16. November begonnen hat, ist die ETH Zürich im Raumflugzentrum der NASA in Houston (Texas) vertreten. Wie schon während der ersten zwei bemannten Phasen von Skylab arbeitet wieder *Dr. Martin Huber* von der ETH-Gruppe für Atom- und Astrophysik (Professor *Kurt Dreßler*) mit Forschern der Harvard-Universitätssternwarte im Planungsteam für Sonnenbeobachtungen.

Etwa 25 Astronomen und Physiker aus führenden Observatorien und Forschungsinstituten der USA bilden das Planungsteam und sind für den optimalen Einsatz der wissenschaftlichen Instrumentierung im Rahmen eines koordinierten Beobachtungsprogrammes verantwortlich. Täglich stellt das Team eine detaillierte Beobachtungsfolge für die Astronauten zusammen.

Für die Sonnenbeobachtungen werden von der Skylab-Besatzung acht parallele, auf die Sonne gerichtete Teleskope eingesetzt, welche für die detaillierte Registrierung von ultravioletter Strahlung ausgerüstet sind. So werden

z. B. Abbildungen der Sonne und ihrer Korona mit Hilfe verschiedener ultravioletter Strahlen registriert und nach Houston übermittelt.

Dr. Huber beteiligt sich an diesem Programm als ehemaliger Mitarbeiter der Harvard-Sternwarte. In der Gruppe für Atom- und Astrophysik der ETH Zürich verfolgt er zusammen mit Dr. Harry Nußbaumer die wissenschaftliche Auswertung dieser Messungen. Solche von Skylab und von anderen, unbemannten Forschungssatelliten registrierte Daten stehen der Gruppe auf Magnetbändern zur Verfügung.

Im Gegensatz zur Entwicklung von Raumforschungsinstrumenten erfordert die Auswertung der gewonnenen Beobachtungen vergleichsweise kleine finanzielle Mittel. Deshalb ergibt sich hier eine auch für die Schweiz lohnende Forschungstätigkeit in dem sich stürmisch entwickelnden Gebiet der Astrophysik. PLK

### Der «Edelstein» aus Südamerika

An einer Pressekonferenz wurde Ende Oktober 1973 erstmals in der Schweiz das südafrikanische Produkt der Öffentlichkeit vorgestellt. Man erkannte, wie mannigfaltig

das Mineral *Vermiculit* (ein expandiertes Glimmermineral) dank seinen spezifischen Isoliereigenschaften Verwendung findet. Das feine Granulat, das im Produktionsbetrieb Vermica S.A. in Boniswil vom Rohmaterial (Glimmerplättchen) zum großoberflächigen Fertigranulat (Vermex) verarbeitet wird, wird zur Hauptsache in der Bauindustrie als Isoliermaterial eingesetzt.

*Vermiculit* findet im Baugewerbe vor allem Verwendung als Zusatzstoff in Grundputzen sowie zur Herstellung von Isolierbeton. Außerdem wird auf seiner Basis ein ganzes Sortiment von Spezialprodukten für das Baugewerbe produziert:

- Spezialakustikputze
- Spezielles Isolierschüttmaterial zur Herstellung von Unterlagsböden
- Verrottungsfreie Isoliermaterialien zur Isolation von Flachdächern
- Verschiedene Feuerschutzputze sowie Feuerfest-Bauelemente usw.

Außerdem findet das Produkt Verwendung in der Tierernährung sowie im Gartenbau und in der Verpackungsindustrie.

R. B.

## Veranstaltungen

### Inland

*Basler Chemische Gesellschaft.* 10. Januar: Prof. Dr. J.-M. Lehn (Universität Louis Pasteur, Strasbourg), Makrozyklische Liganden und ihre Kryptate (im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität).

*Berner Chemische Gesellschaft.* 18. Januar: Dr. T. Clerc (Institut für organische Chemie der ETH Zürich), Der Computer als Hilfsmittel für die Strukturanalyse organischer Verbindungen (17.15 Uhr im mittleren Hörsaal des Neubaus des Anorganisch-Chemischen Instituts).

*Chemische Gesellschaft Fribourg.* 8. Januar: Professor J. Lewis (University Chemical Laboratory, Cambridge), Some Rearrangement Processes in Organometallic Systems Involving the Formation of Metal Hydrogen Links (17.15 Uhr im Hörsaal der Chemie-Institute der Universität).

*Chemische Gesellschaft Zürich.* 19. Dezember: Prof. Dr. M. Neuenschwander (Institut für allgemeine und spezielle organische Chemie der Universität Bern), Neue Ergebnisse auf dem Gebiet der Fulvene und Fulvalene. 9. Januar: Professor J. Lewis (University Chemical Laboratory, Cambridge, U.K.), Some Reactions of Organic Molecules Coordinated to Transition Metal Ions (17.15 Uhr im Hörsaal D 2 des Chemiegebäudes der ETH).

*Photographisches Kolloquium der ETH Zürich.* 10. Januar: Die Rolle der Photographie bei der Erhaltung und Sicherstellung von Kulturgütern am Beispiel der Luzerner Chronik von Diebold Schilling, mit Ausstellung im Foyer. Prof. Dr. A. A. Schmid (Universität Fribourg), Die kulturhistorische Bedeutung der Chronik. – K. Wirth (Ciba-Geigy Photochemie AG, Fribourg), Die photographischen Arbeiten für die Reproduktion. – Dr. H. Ronca (Luzern), Die Bestrebungen der Korporationsgemeinde Luzern für die Erhaltung der Chronik und Verbreitung des darin enthaltenen Stoffes (17.15 Uhr im Hörsaal NC C 3, Eingang K, Clausiusstraße 26).

### Tagung der SIA-Fachgruppe Verfahrenstechnik Arbeitsgruppe Thermische Verfahrenstechnik

Dienstag, 26. Februar 1974

im Auditorium 510 des Sandoz-Hochhauses, Hünigerstraße 101, Basel

- 9.00 Uhr: Prof. Dr. P. Graßmann (Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH-Zürich), Begrüßung und «Einführung in den Begriff des chemischen Potentials»
- 9.40 Uhr: Professor A. Buck (Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH-Zürich), «Thermisches Gleichgewicht eines chemisch reagierenden Gasgemisches»
- 10.40 Uhr: Dr. L. M. Rose (Laboratorium für Technische Chemie der ETH-Zürich), «The Design of Distillation Equipment for New Processes»
- 11.20 Uhr: Dr. L. Steiner (Vortragender) und Prof. Dr. S. Hartland (Laboratorium für Technische Chemie der ETH-Zürich), «Numerische Berechnung einer Extraktionskolonne bei nicht-idealen Strömungsbedingungen»
- 14.00 Uhr: Dr. P. Flatt (Ciba-Geigy Werk Schweizerhalle AG, 4133 Schweizerhalle), «Abwasseraufbereitungsanlage mit Lösemittelrückgewinnung»
- 14.40 Uhr: Dr. V. Kaiser (Creusot-Loire, 15, rue Pasquier, 75 008 Paris), «Einsatz von hydrophoben Filterschichten für die Rückgewinnung von Kohlenwasserstoffen aus Abwässern»
- 15.40 Uhr: Prof. Dr. P. Profos (Institut für Meß- und Regeltechnik der ETH-Zürich), «Über Konzentrationsmessungen nach statischen Mischern»
- 16.20 Uhr: Ing. E. Schmoll (Escher Wyß AG, Zürich), «Besondere Aspekte beim Bau von Großverdampferanlagen für die NaCl-Gewinnung»

### Fourth Annual Symposium on Recent Advances in the Analytical Chemistry of Pollutants

June 17–19, 1974, Basle

Sponsors: American Chemical Society; Association of Swiss Chemists; Austrian Society for Microchemistry and Analytical Chemistry; Chemical Institute of Canada; Environmental Protection Agency of USA; Gesellschaft Deutscher Chemiker; National Research Council of Canada;

University of Georgia; The Chemical Industry of Basle: Ciba-Geigy, Hoffmann-La Roche, Sandoz

Chairman of the Symposium: R. W. Frei

Location of the Symposium:

Sandoz AG, Convention Centre, Hünigerstrasse 101, Basle

The Preliminary Programme and the Registration Form will be sent to the members of the Association of Swiss Chemists in January 1974.

Information can be obtained through: Symposium Address: Fourth Annual Symposium on Recent Advances in the Analytical Chemistry of Pollutants, P. O. Box 23, CH-4013 Basle (Switzerland)

## Bücher

**Physikalische Chemie.** Von *W. J. Moore* und *Dieter O. Hummel*. XVI + 1134 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin/New York 1973. Gebunden DM 68,-.

Es mag den Herausgebern der deutschen Fassung von Moores bekanntem *Lehrbuch der physikalischen Chemie* ungerecht erscheinen, wenn hier ein Aspekt in den Vordergrund gestellt wird, der mit dem Inhalt des Buches zunächst nichts zu tun hat. Der Preis des englischen Originals (5. Auflage) beträgt £ 3.75, derjenige der deutschen Übersetzung DM 68,-. Für den Schweizer Studenten bedeutet dies, daß er – Studentenrabatt eingerechnet – für die Übersetzung 260 % (in Worten: zweihundertundsechzig Prozent!!) des Preises der englischen Fassung auf den Tisch des Hauses blättern muß. Es stellt sich gewiß die Frage, ob dazu der mindeste Anlaß besteht. Zu einem Zeitpunkt, da das Englische die Sprache der Wissenschaft und sicher die der Chemie geworden ist, wird dem Studierenden ein schlechter Dienst geleistet, wenn man ihm ermöglicht, mangelnde Sprachkenntnisse durch die Bezahlung eines fast dreifachen Buchpreises zu kompensieren. Dazu kommt, daß das hier zur Diskussion stehende Werk sich weitgehend auf detailliert hergeleitete mathematische Formeln, auf tabellarische Übersichten, zahlreiche Figuren oder die übliche chemische Formelsprache stützt und somit der Inhalt auch Lesern mit einem nur minimalen englischen Sprachschatz zugänglich sein sollte. Wer dieses Minimum heute nicht beherrscht, wird wohl kaum in der Lage sein, sich später im chemischen Alltag durchzusetzen und gerade ihm sei deshalb die Beschäftigung mit dem Original wärmstens empfohlen. – Dafür gibt es aber noch einen zweiten triftigen Grund. In einer bereits veröffentlichten Besprechung<sup>1</sup> wurde moniert, das Werk enthalte eine große Zahl von Fehlern sowie von Zusätzen, die im Original fehlen und die dazu angetan sind, den Anfänger zu verwirren. Da stets die Gefahr besteht, daß durch solch kritische Bemerkungen bereits eine gewisse Voreingenommenheit erzeugt wird, hat sich der Schreibende bemüht, möglichst objektiv zu sein. Er muß aber leider bestätigen, daß die erwähnte Kritik weitgehend zu Recht besteht. – Der Übersetzer war offensichtlich von der fixen Idee besessen, daß Studierende deutscher Zunge weniger *vif* sind als ihre englischen Kollegen. Wie sonst könnte man sich Zusätze wie den auf Seite 679 erklären, in dem explizit davor gewarnt wird, die bei der quantenmechanischen Behandlung des freien Teilchens auftretende Größe  $k = 2\pi\tilde{\nu} = 2\pi(2mE)^{1/2}/h$  mit der Boltzmannschen Konstante zu verwechseln! Andere Zusätze – die Beispiele lassen sich beliebig vermehren – sind falsch und/oder für den Anfänger schlichtweg irreführend. Zur Illustration: Nach der Behandlung der ebenen Schwingung wird auf Seite 642 zuerst richtig gesagt, daß es sich dabei *nicht* um eine Wellenbewegung handle. Im nächsten Satz steht dann allerdings zu lesen: «Ein einfaches Beispiel für eine Wellenbewegung in einer Dimension liefert die *Schwingung einer Saite*», was weder wahr ist, noch dem nachfolgenden Modell entspricht. Das Kapitel über Punktgruppen auf den Seiten 826 bis 830 ist eine wahre Fundgrube: «Ein Beispiel für eine Molekel der Punktgruppe  $C_{2h}$  ist das *trans*-

<sup>1</sup> K. G. Weil, *Ber. Bunsenges.* 77 (1973) 550.

Buten-2. Diese Molekel besitzt als niedrigere Symmetrie *außerdem* ein Symmetriezentrum und eine *zweizählige Drehspiegelachse*.» Abgesehen vom falschen «außerdem» ist dem Übersetzer entgangen, daß eine zweizählige Drehspiegelachse mit dem Symmetriezentrum identisch ist. Zur Gruppe  $C_{nv}$ : «Wenn  $n$  eine gerade Zahl ist, dann existieren  $n/2$  Symmetrieebenen», aber  $C_{2v}$  hat deren zwei! «Zur Punktgruppe  $D_2$  würden als Symmetrieoperationen Drehungen von  $180^\circ$  um drei jeweils aufeinander senkrecht stehende Achsen gehören», was aber wohl definitionsgemäß der Fall ist! Die gestaffelte Konformation des Äthans wird als «*gauche*» bezeichnet und behauptet, daß sie «*bei tiefen Temperaturen*» «*allerdings*» die stabilste sei. Die Gruppe  $D_{nd}$  wird als  $D_{nv}$  bezeichnet, das gestaffelte 1, 1, 1-Trichloräthan als  $C_3$  statt  $C_{3v}$  klassifiziert und *cis*-Buten als  $C_2$  statt  $C_{2v}$  (wie man es wohl tun muß, wenn man bereit ist,  $C_{2h}$  für *trans*-Buten zu akzeptieren). – Schließlich muß erwähnt werden, daß die in der Originalausgabe enthaltenen zahlreichen Übungsaufgaben, die man sicherlich als integrierenden Bestandteil eines Lehrbuches betrachten muß, in der Übersetzung *nicht* übernommen wurden. Sie sollen in einem gesonderten Band, versehen mit Hinweisen auf ihre Lösung, erscheinen. Welche Konsequenzen dies dann für den Preis der gesamten Übersetzung des Originals haben wird, kann man sich mit wenig Phantasie ausmalen.

E. Heilbronner

**Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie.** Herausgegeben vom Gmelin-Institut. 8. Auflage. System-Nr. 47: *Blei*, Teil A 1: *Geschichtliches*. VI, IV + 218 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1973. Gebunden DM 291,-.

Der gesamte vorliegende Band ist der Geschichte des Bleis und seiner technologisch wichtigen Verbindungen gewidmet. Das historische Material wurde in folgende Kapitel unterteilt: 1. Namen und Symbole, 2. Das elementare Blei, 3. Die Bleierze, ihre Aufbereitung und Gewinnung, 4. Bleigewinnung, Erzverhüttung, 5. Reindarstellung, 6. Bleiverbindungen. Der Text ist ausgesprochen fesselnd geschrieben, häufig durch Zitate aufgelockert und mit zahlreichen Figuren illustriert. Zweifellos ist das Werk in erster Linie eine Fundgrube für den Historiker, aber auch für den Chemiker und Metallurgen kann es sehr reizvoll sein, die geschichtlichen Anfänge der Blei-Technologie kennenzulernen. Man erfährt, um nur einige Beispiele zu nennen, daß Bleiglanz schon um 5000 v. Chr. als medizinisch-kosmetische Augentusch verwendet wurde; mit Bleiverbindungen «geschöner» Wein führte zur chronischen Intoxikation der römischen Oberschicht und soll zu deren langsamem Aussterben infolge physiologischer Schädigungen beigetragen haben. Wie kümmerlich der Stand des chemischen Wissens in mancher Hinsicht noch zu Beginn des 19. Jahrhunderts war, läßt sich ahnen, wenn man auf Seite 146 das geradezu groteske Rezept zur Herstellung von künstlichem Bleiweiß nachliest. – Wer eine mehr oder weniger trockene Kompilation erwartet hat, wird überrascht feststellen, daß es dem verantwortlichen Bearbeiter dieser Lieferung gelungen ist, einen lebendigen und umfassenden Beitrag zur Geschichte des Bleis zu verfassen.

H. Gamsjäger

**Water.** A Comprehensive Treatise. Volume 2: *Water in Crystalline Hydrates; Aqueous Solutions of Simple Non-electrolytes*. XX + 681 Seiten, gebunden \$ 43.—. Volume 3: *Aqueous Solutions of Simple Electrolytes*. XX + 472 Seiten, gebunden \$ 43.—. Edited by Felix Franks, Plenum Press, New York/London 1973.

Bei der Rezension des ersten Bandes (*Chimia* 27 [1973] 305) wurde bereits darauf hingewiesen, daß diese mehrbändige Serie äußerst detailliert und enzyklopädisch die strukturellen und physikalisch-chemischen Eigenschaften von Wasser behandelt. Der ursprünglich vorgesehene Band über wäßrige Lösung von Elektrolyten und Nicht-Elektrolyten mußte in die hier besprochenen zwei Bände unterteilt werden. Im 2. Band werden vor allem die Lösungseigenschaften von Wasser und strukturelle dynamische und energetische Parameter der Wechselwirkung Wasser – Nicht-Elektrolyte untersucht und mit den Verhältnissen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln verglichen. Ferner werden die physikalisch-chemischen Eigenschaften der stöchiometrischen und nichtstöchiometrischen Hydrate (Clathrat-Hydrate) beschrieben und die damit verbundene Methodologie der Röntgen-Diffraktion, NMR, IR- und UV-Spektroskopie besprochen. – Man ist erstaunt, daß bis jetzt trotz der Vielfalt der vorliegenden experimentellen Resultate keine einheitliche Lösungs- oder Mischungstheorie die bekannten physikalischen (thermodynamischen, dielektrischen, spektroskopischen, akustischen und phasen-theoretischen) Eigenschaften von wäßrigen Lösungen erklären kann. – In Elektrolytlösungen maskieren die Coulombschen Wechselwirkungen Hydratationseffekte; experimentell ist es schwieriger, in Elektrolyten Wechselwirkungen zwischen Lösungsmitteln und Gelöstem zu untersuchen als in Nicht-Elektrolyten. Im 3. Band werden Methoden und Resultate über die Hydratation der Ionen kritisch untersucht. Der Einfluß der Lösungsmoleküle auf die interionischen Wechselwirkungen sowie die Veränderung der Lösungseigenschaften durch Ionen werden anhand verschiedener Methoden (Thermodynamik, statistische Mechanik, dielektrische Relaxation, Ionentransport) beschrieben. Die klassischen Theorien von Debye, Hückel, Onsager und Fuoss stehen nicht mehr allein im Zentrum der Betrachtung, sondern werden durch verschiedene neue Ansätze ergänzt und ersetzt. Die theoretischen, methodischen und praktischen Informationen, die in diesen Bänden zusammengetragen sind, sind vor allem für Physiker und chemische Physiker von großem Wert; doch hat es auch Kapitel (Lösungseigenschaften von Wasser, Hydrate, Clathrate, thermodynamische Eigenschaften von Wasser, Thermodynamik der Wasserhydratation, Thermodynamik von Mischelektrolyten, Hydratationseffekte und Säure-Base-Gleichgewichte, Ionentransport), die den Chemiker direkt ansprechen. Der Herausgeber hat es verstanden, trotz der Mitwirkung zahlreicher Autoren ein systematisches und zusammenhängendes Werk aufzubauen, das für Aus- und Weiterbildung wie auch als Nachschlagewerk und für Literaturhinweise ausgezeichnete Dienste leisten wird.

Werner Stumm

**Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie.** 4., neu bearbeitete und erweiterte Auflage. Band 3: *Verfahrenstechnik II und Reaktionsapparate*. XVI + 576 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1973. Subskriptionspreis DM 285,—, Ladenpreis DM 315,—.

Der dritte Band von Ullmanns Encyklopädie präsentiert in fünf Kapiteln folgende wichtige Grundlagengebiete der Verfahrenstechnik: Werkstoffe und Lärmschutz, Druck- und Vakuumtechnik, Fördern, Kälte- und Tieftemperaturtechnik, Elektrolyse und Photoreaktionen. Ein sechstes Kapitel stellt dem Leser Reaktionsapparate vor. Wie bereits die früher

erschienenen Bände 1 und 2 gibt auch der Band 3 hervorragende Übersichten: In kompakter Form sind die wichtigsten der heute bekannten Fakten über die einzelnen Gebiete zusammengetragen, in leicht verständliche Form gefaßt und in größere Zusammenhänge gestellt. Jeder Abschnitt stellt eine in sich geschlossene Abhandlung dar und kann als Grundlage für weitergehende Studien verwendet werden. Dabei helfen die ausführlichen Literaturverzeichnisse, die man am Schluß jedes Abschnitts findet: Die jüngsten Publikationen, die berücksichtigt werden konnten, stammen aus dem Jahr 1972. Es würde den Rahmen einer kurzen Besprechung sprengen, wollte man jeden einzelnen Beitrag der gegen vierzig verschiedenen Autoren würdigen. Es sei nur soviel gesagt: Man bedauert es, nicht mehr Zeit zu haben, um jeden Abschnitt des Buches im Detail durcharbeiten zu können! Die Verwendung des Internationalen Maßsystems (SI) ist im Text praktisch überall realisiert. Etwas weniger sorgfältig wurden in dieser Hinsicht von den Redaktoren die Legenden zu den Abbildungen und Tabellen unter die Lupe genommen; eine Reihe von Inkorrektheiten könnte hier aufgeführt werden. Diese kleinen Schönheitsfehler vermögen aber indessen das Vergnügen beim Lesen nicht wesentlich zu trüben. Wiederum sticht die erstklassige Ausstattung des Bandes in die Augen: Papier, Einband, Druck (speziell hervorzuheben sind die über 600 Abbildungen) werden das Ihre dazu beitragen, daß auch der neue Band des «neuen Ullmanns» gerne zur Hand genommen werden wird. In einer modernen, zeitgemäß dotierten Bibliothek darf er nicht fehlen.

P. Jakober

**Chimie des atomes chauds.** Réactions chimiques consécutives aux transformations nucléaires. Par G. Stöcklin. VI + 232 pages. Masson, Paris 1972. Broché 98.— F.

Il s'agit de la traduction en français de l'ouvrage *Chimie heißer Atome* (Verlag Chemie GmbH, Weinheim) parue en 1969, revue et complétée par J. P. Adloff. – Au sens strict, la chimie nucléaire – étude des conséquences chimiques de la transformation des noyaux atomiques – répond à la physique nucléaire et la prolonge; cette branche de la radiochimie est souvent ignorée des chimistes, peut-être parce que considérée, à tort, comme essentiellement théorique et sans importance; l'effet Szilard-Chalmers, comme celui de Mössbauer, sont pourtant loin d'être méconnus. En fait, par le biais des énergies élevées conférées aux atomes formés à la suite d'une désintégration radioactive ou de toute autre transformation nucléaire, la chimie nucléaire peut étudier des modes réactionnels nouveaux, auxquels le chimiste traditionnel n'est pas habitué. La chimie des atomes chauds apporte donc une contribution non négligeable à la cinétique chimique moderne, comme à la chimie physique en général, ainsi qu'à la physique du solide. – L'ouvrage Stöcklin, après une courte introduction générale, décrit tout d'abord les conséquences primaires physiques et chimiques des transformations nucléaires en passant en revue les principaux modes de désintégration ou réactions nucléaires. Il aborde ensuite l'étude théorique et expérimentale des réactions des atomes chauds en phases gazeuse et liquide; les cas des atomes chauds de tritium, des halogènes et de carbone, particulièrement importants pour la chimie organique, sont évoqués plus en détail. La monographie se poursuit par l'étude des réactions des atomes chauds dans les solides minéraux. L'exposé de quelques applications termine l'ouvrage. – La plupart des travaux originaux en chimie des atomes chauds se limitent à un aspect exigu du domaine: le travail de synthèse entrepris par les professeurs Stöcklin et Adloff est considérable et l'ouvrage mérite l'attention de tous les chimistes qui désirent rester au courant de l'évolution moderne de la chimie.

P. Lerch

**Contributions to Co-ordination Chemistry in Solution.** [In memory of Lars Gunnar Sillén.] Editor: Erik Högfeldt. XXIV + 619 Seiten. Swedish Natural Science Research Council, Boktryckeriet, Lund 1972. Paperback 160 skr (Bibliotheken und Institute 200 skr).

Lars Gunnar Sillén starb nach schwerer Krankheit am 23. Juli 1970, im Alter von nur 54 Jahren. Er war einer der renommiertesten Forscher der Koordinationschemie in Lösung und hat in Stockholm eine Schule von Weltruf gegründet, die sich vorwiegend mit der Hydrolyse von Metallionen und der Polymerisation von Anionen befaßt hat. Unter seinem Einfluß sind mehr als 500 wissenschaftliche Abhandlungen publiziert worden. In seinem Gedenken haben ihm seine Freunde und Mitarbeiter aus der ganzen Welt das vorliegende Buch gewidmet. – Es handelt sich um 49 Originalarbeiten, in denen vielfach raffinierteste experimentelle Techniken und Berechnungsmethoden Verwendung finden. Folgende Themen werden behandelt: Hydrolyse (5 Arbeiten, 68 Seiten), Methode der konstanten Ionenstärke (3 A., 47 S.), Polymerisation von Anionen (4 A., 66 S.), Komplexe mit anorganischen (6 A., 53 S.) und organischen Liganden (17 A., 159 S.), Ionenaustausch und Extraktion von Komplexen (4 A., 45 S.), Kinetik (3 A., 37 S.), Strukturchemie (6 A., 91 S.) und Thermodynamik (5 A., 55 S.). A. E. Martell diskutiert die Hydrolyse von Metallionen und von Metallchelatkomplexen im Zusammenhang mit der «core and links»-Theorie von Sillén. J. Bjerrum weist auf die Nützlichkeit der konstanten Ionenstärke bei der Untersuchung von Ionengleichgewichten und auf die Komplikation hin, die beim Ersatz eines Fremdsalzes auftreten. Dieses Problem wird mit experimentellen Ergebnissen von Danielson und Stenius (Hydrolyse von Natriumacetat und -borat) sowie Byé *et al.* (*pK* von Essigsäure und Anilinium; Polymerisation von Molybdat) illustriert. Die restlichen Arbeiten befassen sich vorwiegend mit Beschreibungen und Diskussionen von experimentellen Untersuchungen an ausgewählten Systemen, wie z. B. Hydrolyse von Hg(II)-Komplexen (Ahlberg und Leden, Ciavatta), Untersuchung der Komplexbildung von  $\text{MoO}_4^{2-}$  mit  $\text{PO}_4^{3-}$  (Pettersson *et al.*), von  $\text{Cd}^{2+}$  mit Vitamin C (Ulmerg und Wahlberg) und mit Thioglykolat (Schwarzenbach *et al.*), von  $\text{Cu}^+$  mit  $\epsilon$ -Aminocapronat (Österberg und Sjöberg) und von  $\text{Ga}^{3+}$  mit Acetylacetonat (Liljenzin *et al.*) und Ermittlung der koordinierenden Stellen von zweizähligen Monocarboxylaten bei Gd(III) und Tb(III)-Komplexen mit NMR-Messungen (Harrison *et al.*). Andere Beiträge von weiteren namhaften Koordinationschemikern können hier nicht einzeln erwähnt werden. Im Ganzen ein gelungenes Buch, das sicherlich alle Anorganiker und Komplexchemiker interessieren wird. G. Anderegg

**The Chemistry of the Sulfenic Acids.** Von E. Kühle. VIII + 163 Seiten. Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1973. Paperback DM 59,-.

Das Buch eines deutschen Autors, gedruckt in Deutschland durch einen deutschen Verlag, mit einer deutsch geschriebenen Widmung an Professor Otto Bayer – das Buch jedoch in englischer Sprache! Ein Zeichen, wie international die Chemie ist, wie sehr die englische Sprache in der Chemie dominiert. Leider fehlt jedoch der Name des englischen Übersetzers: die Erfahrung zeigt, daß die Arbeit eines Übersetzers keine anonyme Angelegenheit ist und daß ein guter, in der Chemie des betreffenden Fachgebietes wirklich bewandeter Übersetzer viel zur Qualität eines Buches beitragen kann. Sulfensäuren und ihre Derivate sind wegen ihrer fast durchwegs geringen Stabilität erst in den letzten Jahren etwas besser bekanntgeworden. Das vorliegende Buch basiert auf einer Erweiterung von zwei Übersichtsreferaten, die 1970 und

1971 in *Synthesis* erschienen sind. Es ist dem Autor gelungen, auf knapp 140 Seiten 564 Literaturzitate zu verarbeiten – eine erstaunliche Leistung. H. Zollinger

**Les oxydes des métaux de transition.** Von J. B. Goodenough, übersetzt von A. Casalot. XXXIV + 364 Seiten. Verlag Gauthier-Villars, Paris 1973. Gebunden.

Die französische Übersetzung von *Metallic Oxides* (Pergamon Press, 1971) wurde vom Autor auf den neusten Stand gebracht und erscheint nun in der «Collection Monographies de Chimie minérale». Das Buch soll sich demnach, wie auch im ausführlichen Vorwort von P. Hagemüller unterstellt wird, an den Anorganiker wenden. Man muß sich fragen, ob dem nicht die verbreitete Begriffsverwirrung bezüglich Abgrenzung der Festkörperchemie von der Festkörperphysik zugrunde liegt; denn der Inhalt des Buches hat wenig mit Chemie, aber viel mit Physik zu tun. – Die Kapitel II und III (électrons collectifs; électrons localisés) behandeln Ausschnitte aus der theoretischen Festkörperphysik: Beginnend mit der Hartree-Fock-Näherung, beschreibt der Autor Elektronen im Festkörper. Dabei wird die Theorie der chemischen Bindung berührt; ebenso kommen magnetische Phänomene und Supraleitung zur Sprache. Die Theorie des Kristallfelds schließt sich an. Das Kapitel IV (phénoménologie) beschreibt unter anderem die wichtigsten Gittertypen, wenn auch ziemlich rudimentär ( $\text{NaCl}$ -,  $\text{ReO}_3$ -, Perowskit-, Korund- und Rutil-Typ). – Kapitel V (applications) schließlich bringt Anwendungen der Kapitel II bis IV auf bestimmte Systeme. Dieser Teil entspricht am ehesten dem Buchtitel, indem nun die einzelnen Übergangsmetalloxide besprochen werden. Als Chemiker vermißt man nun aber in diesem Teil die Auskünfte, die der Buchtitel verspricht: die Chemie der Oxide kommt nicht einmal andeutungsweise zur Sprache. Einer der wenigen hochinteressanten Abschnitte ist derjenige über die homologen Reihen der  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  und  $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$  usw. mit ihren sehr hohen Indizes und den Scherungsebenen als kristallographischen Besonderheiten. Bezeichnenderweise ist dieser Abschnitt viel zu kurz ausgefallen. – Der Satz des Buches ist unangenehm und erschwert die Lektüre übers Sachliche hinaus noch zusätzlich. Die Literatur (682 Referenzen) ist erschöpfend zitiert, insoweit Festkörperphysik betroffen ist. Die Chemie der Übergangsmetalloxide fehlt dagegen auch in der Bibliographie fast ganz. Das Sachregister ist eher knapp, das Formelregister dagegen sehr nützlich. Ein Autorenregister wäre wünschbar, fehlt aber aus unerfindlichen Gründen. – Insgesamt muß man dem Werk das Zeugnis ausstellen, daß es einen unzutreffenden Titel trägt und in der falschen Monographienreihe erschienen ist. Das besagt nichts über den tatsächlichen Wert des Buches. Dieser muß im Hinblick auf seine tatsächlich anvisierte Leserschaft gemessen werden. Für den Chemiker jedoch ist es indessen nicht nur schwer verständlich, sondern auch arm an verwendbaren Fakten und insoweit uninteressant. R. Giovanoli

**Lipide.** Eine Einführung in die Chemie ihrer Wirkung. Von D. Chapman. 148 Seiten. Hippokrates-Verlag, Stuttgart 1973. Broschiert DM 36,-.

Obwohl sich das handliche Büchlein über Lipide bescheiden «Eine Einführung in die Chemie ihrer Wirkung» nennt, ist es nicht nur eine wahre Fundgrube für chemische Daten, sondern es eröffnet dem Leser auch sehr viele interessante, biochemische Gesichtspunkte. Dies ist nicht verwunderlich, wenn man weiß, daß der Autor als großer Kenner von biologischen Membranen gilt, wo die Lipide eine ganz wesentliche Rolle spielen. D. Chapman ist zudem ein Spezialist auf dem Gebiet der Kernresonanz, was in seinem Buch insofern zum Ausdruck kommt, daß die

physikalisch-chemischen Eigenschaften der Lipide auf sehr kompetente und moderne Art zur Darstellung gelangen. Es sind denn auch diese beiden Gesichtspunkte: die biochemische Bedeutung und die Physikochemie der Lipide, welche das Werklein im positiven Sinn von andern, ähnlichen Darstellungen unterscheiden. – Die Lipide haben doch während langer Zeit in der Chemie und Biochemie eine Art Außenseiterrolle gespielt. Sie haben jedoch in mancher Beziehung an Interesse gewonnen, nachdem ihre Bedeutung speziell auf dem Membrangebiet erkannt worden ist. Manchem Biochemiker kommt es deshalb sehr gelegen, allfällige Lücken in diesem Gebiet aufzufüllen, und gerade für diesen Zweck möchte ich das Buch von Chapman sehr empfehlen. Dagegen ist es sicher nicht für den praktisch tätigen Lipid-Chemiker konzipiert worden. Neben der systematischen Besprechung der wichtigsten Lipid-Klassen sind zu den meisten Kapiteln auch eine Reihe von Literaturhinweisen über allgemeine Darstellungen und spezielle Arbeiten angeführt. – Abgeschlossen wird das Werk mit einem sehr begrüßenswerten Abschnitt über die Nomenklatur dieser Stoffklasse, welche in letzter Zeit völlig zu verfahren drohte. Das Sachregister dagegen ist wohl etwas zu kurz geraten. P. Zahler

**Bindung, Struktur und Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie.** Von I. Ernest. X + 389 Seiten. Verlag Springer, Wien 1972. Gebunden DM 98,-.

Die intensive Entwicklung der theoretischen organischen Chemie während der letzten vierzig Jahre hat zu einer wesentlichen Vertiefung unseres Verständnisses für den Ablauf organischer Reaktionen geführt. Das vorliegende Buch stellt – nach Ansicht des Autors – einen Versuch dar, die heutigen modernen Anschauungen über organische Reaktionsmechanismen in knapper Form und ohne historischen Ballast wiederzugeben. – In einem ersten Abschnitt (52 Seiten) werden die für das Verständnis der Struktur organischer Verbindungen wesentlichen sterischen und elektronischen Gegebenheiten in elementarer Weise besprochen. Nach der Auffassung des Rezensenten ist dieser erste Teil zu knapp ausgefallen, wenn er dem im Vorwort geäußerten Anspruch («die Bindungs- und Strukturlehre wird von Grund auf erklärt») genügen soll. So vermißt man im Kapitel über Molekülorbitale die Behandlung der MO's von Konjugationssystemen um so mehr, als später die Woodward-Hoffmann-Regeln abgehandelt werden sollen. Bei der Besprechung chiraler Verbindungen wäre wünschenswert, daß die wesentlichen Begriffe klar definiert, die wichtigsten Projektionsmöglichkeiten chiraler Moleküle besprochen und die Sequenzregel behandelt würde. Es ist erfreulich, daß der Autor auf den neuerdings recht umstrittenen Begriff der Aromatizität eingeht, nur sollten die heute gültigen Aromatizitätskriterien Erwähnung finden. Schließlich würden die Ausführungen über induktive und mesomere Effekte durch einige Tabellen der relativen J- und M-Effekte häufig vorkommender Substituenten an Anschaulichkeit gewinnen. – Ein zweiter Abschnitt (26 Seiten) behandelt allgemeine Gesichtspunkte des Ablaufs organischer Reaktionen. Nach einer Einteilung in polare, radikalische und Mehrzentren-Reaktionen wird die Theorie des Übergangszustandes ein- und mehrstufiger Prozesse kurz besprochen. Das Kapitel «Reaktionskinetik» ist in dieser knappen Form trotz elementaren Inhalts nur wenig informativ. Ebenso ist kaum anzunehmen, daß ein kinetisch unbelasteter Leser die Ausführungen über die Hammett-Gleichung verstehen wird. – Wenn bisher einige Kritik angebracht war, so darf festgehalten werden, daß der umfangreiche zweite Teil des Buches, in welchem die einzelnen Reaktionstypen unter besonderer Berücksichtigung der mechanistischen Aspekte betrachtet werden, vorzüglich gelungen ist. – Der Abschnitt über «Polare Reaktionen» (198

Seiten) umfaßt nukleophile und elektrophile Substitutionen am gesättigten C-Atom, polare Eliminierungen und Additionen, elektrophile und nukleophile aromatische Substitutionen sowie Umlagerungen. In jedem Kapitel werden die gültigen Mechanismen anhand von gut ausgewählten Beispielen und kinetischen Ergebnissen erläutert und die den Reaktionsverlauf beeinflussenden sterischen und elektronischen Effekte eindrucklich aufgezeigt. Besonders positiv fällt die Behandlung von Nachbargruppeneffekten sowie die Diskussion nichtklassischer Carboniumionen auf. Zahlreiche Tabellen sowie saubere und übersichtliche Formelbilder sorgen für eine niedrige Aktivierungsenergie des Lesers, der zudem auf wichtige Originalarbeiten und Monographien aufmerksam gemacht wird. – Dieselben Charakteristiken gelten für den Abschnitt «Radikalische Reaktionen» (68 Seiten), in welchem nach einer Einleitung über die Bildung, Stereochemie und Stabilität von Radikalen vor allem radikalische Substitutionen, Additionen und Umlagerungen diskutiert werden. In kurzen Kapiteln finden Carbene sowie Übergänge von radikalischen zu polaren Prozessen Erwähnung. – Das Buch schließt mit einem Abschnitt (21 Seiten) über «Mehrzentrenreaktionen», der angesichts der Bedeutung von Synchronprozessen eher knapp ausgefallen ist. Von HMO-Theorie unbelastete Leser werden das Kapitel über die Woodward-Hoffmann-Regeln trotz einfacher Präsentation schwerverständlich finden, da in der Einleitung (vgl. oben) entsprechende Grundlagen fehlen. – Das Buch kann Studenten und Doktoranden der Chemie als Ergänzung zu den (im Umfang oft überbordenden) Lehrbüchern empfohlen werden.

M. Neuenschwander

**Carbonium Ions, Vol. IV.** Herausgegeben von G. A. Olah und P. R. Schleyer. XII + Seiten 1501–1960. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1973. Gebunden £ 15.00.

Der vierte Band dieses Vielaufgabenwerkes ist nicht, wie ursprünglich vorgesehen, der letzte Band: In einem angekündigten 5. Band sollen einige Spezialkapitel sowie umfassende Autoren- und Sachregister enthalten sein. – Seit der Herausgabe des letzten Bandes hat der eine der Herausgeber (G. A. Olah) seine neue Nomenklatur von Kationen der Kohlenstoffverbindungen («Carbocations») entwickelt, die hier erstmals angewandt wird. Die konsequente Anwendung der neuen Olahschen Nomenklatur würde dazu führen, daß der größte Teil der bis jetzt als Carboniumionen bezeichneten Kationen als Carbeniumionen bezeichnet werden müßte. Die Herausgeber haben aber vorgezogen, die Reihe nach wie vor als Carbonium Ions zu bezeichnen. Elf Autoren behandeln Arylcarboniumionen, Tropylium, Azacarboniumionen, protonierte heteroaliphatische Verbindungen, Brückenkopfcarboniumionen und «degenerierte» Carboniumionen (vgl. dazu die Definition auf S. 1839). Das Studium der verschiedenen Kapitel, insbesondere der Vergleich mit früheren Bänden der gleichen Serie, zeigt deutlich, wie rasch sich das Gebiet der Carbokationen seit 1968 entwickelt hat. H. Zollinger

**Protective Groups in Organic Chemistry.** Herausgegeben von J. F. W. McOmie. XII + 418 Seiten. Plenum Press, London/New York 1973. Gebunden \$ 32.00.

Dieses Buch (418 Seiten, 1600 Literaturzitate) scheint seit 1963 das erste zu sein, welches sich mit der Chemie der Schutzgruppen so ausführlich befaßt. Mit seiner Hilfe kann der Chemiker rasch herausfinden, welche Methoden er verwenden kann, wenn er eine bestimmte funktionelle Gruppe schützen will, und welche Methoden er anzuwenden hat, wenn er eine bestimmte Schutzgruppe entfernen möchte. – Elf Autoren haben die Schutzgruppen folgender funktioneller Gruppen behandelt: C–H-Bindungen (42 Sei-

ten); N-H-Bindungen (51 Seiten); Alkohole (49 Seiten); Phenole (41 Seiten); Carbonsäuren (33 Seiten); Phosphorsäure (17 Seiten); Thiole (73 Seiten); Doppel- und Dreifachbindungen (13 Seiten); Aldehyde und Ketone (79 Seiten); verschiedene Gruppen (11 Seiten). – Das Buch beschreibt ungefähr 350 Schutzgruppen, einzig jene, die keine große praktische Bedeutung erlangt haben, werden nicht erwähnt. Das Kapitel der Amino-Gruppe beschränkt sich auf die Amino-funktionellen Gruppen, da die Schutzgruppen der  $\alpha$ -Aminosäuren in zahlreichen speziellen Monographien genügend behandelt werden. – Ich kann dieses Buch allen Chemikern, die sich mit synthetischen Arbeiten beschäftigen, wärmstens empfehlen. M. Viscontini

**R + D Management Practices.** Chemical Industry in Europe. Von J. Olin.

Der Autor, Direktor des SRI (Stanford Research Institute) in Zürich, versucht, mit der vorliegenden Arbeit eine Lücke zu schließen. Vor sind Informationen, wie US-Firmen ihr Forschungsmanagement praktizieren, publiziert; eine europäische Studie fehlte bis anhin (EIRMA, European Industrial Research Management Association, macht entsprechende Studien, die jedoch nur ihren Mitgliedern zugänglich sind). – Das vorliegende Datenmaterial – es wurde so weit wie möglich quantifiziert – stammt aus Interviews mit Forschungsdirektoren in 43 Chemiefirmen in sechs europäischen Ländern: Frankreich, Deutschland, Italien, Holland, Schweiz und England. Oft werden die Firmen nach Größe und Aktivitätsfeld unterteilt: Diversifizierte Großunternehmen, diversifizierte mittlere Unternehmen, Organische «Schwerchemie», Anorganische «Schwerchemie», Spezialitätenchemie und andere. – Vorerst werden Trends und Empfehlungen in Form eines Szenarios «R + D in the Eurochem Corporation» (erdacht) 1960 und 1980 gegeben. Als dann gibt der Autor einen Überblick über den aktuellen Stand der europäischen chemischen Industrie in folgenden Bereichen: Beziehungen zwischen Top Management und R + D; Anwendungsstand von Planungen (Gesamtplanung und Forschungsplanung); Größe und Verteilung von R + D Aufwendungen; Organisation von R + D; Projekt-Management; R + D-Klima. Die angeführten Daten sind übersichtlich (meist graphisch) dargestellt. Die notgedrungene Wahrung des Geheimnisses der Herkunft des Zahlenmaterials vermindert dessen Aussagekraft und bewirkt, daß nur beschränkt sinnvolle Vergleiche angestellt werden können. R. Renold

**Aromatizität.** Von P. J. Garratt, deutsche Auflage bearbeitet von P. Vollhardt. IV + 208 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1973. Taschenbuch DM 14,80.

Der Begriff «Aromatische Verbindung» hat in den letzten Jahren deshalb überraschenderweise Aktualität erhalten, weil von verschiedener Seite (richtigerweise) darauf hingewiesen wurde, daß er sich nicht eindeutig definieren läßt. Das vorliegende Büchlein ist eine deutsche Übersetzung der 1971 erschienenen Originalausgabe von P. J. Garratt. Die deutsche Ausgabe wurde durch P. Vollhardt ergänzt und überarbeitet. Die Literatur ist bis und mit 1972 berücksichtigt. Daß die Diskussion der Annulene besonders gut geglückt ist, verwundert nicht, da Dr. Garratt Mitarbeiter von Professor Sondheimer ist. Gesamthaft gesehen gibt das kleine Buch eine gute und vielseitige Einführung. Bedauerlich ist einzig, daß an einigen Stellen die Gelegenheit einer gründlicheren Überarbeitung für die deutsche Ausgabe nicht ergriffen wurde: Dewar-Benzol ist auf Seite 5 als «falsch» erwähnt, kommt aber auf Seite 40 (richtigerweise) als photochemisches Produkt vor, wird aber nicht weiter diskutiert. Die Darstellung auf Seite 42 erweckt den

Eindruck, als ob Cyclobutadien einfach hergestellt und isoliert werden könnte. Auf Seite 47 wird die Ringstromdefinition der Aromatizität gebracht, ohne daß der Ringstrom vorher besprochen worden wäre. H. Zollinger

**Essentials of General, Organic and Biochemistry.** 2nd Edition. Von J. I. Routh, D. P. Eyman und D. J. Burton. XIV + 652 Seiten. Verlag Saunders, Philadelphia/London/Toronto 1973. Gebunden £ 5.50.

Dem Vorwort ist zu entnehmen, daß dieses Werk eine elementare Einführung in die allgemeine, organische und Biochemie darstellen soll. Der Hauptakzent liegt eindeutig auf dem Gebiet der Biochemie. – Jedes Kapitel enthält am Kopf eine kurze Zusammenfassung des zu behandelnden Stoffes und am Ende eine kommentarlose Tabelle der wichtigsten besprochenen Begriffe, eine Aufgabensammlung und eine Zusammenstellung empfohlener Literatur. In einem Anhang des Buches sind die Lösungen ausgewählter Aufgaben enthalten. Das Stichwortregister ist sehr ausführlich, doch zum Teil fehlen wichtige Hinweise auf den Text. – Trotz der straffen Gliederung ist das Buch vom drucktechnischen Standpunkt aus ziemlich unübersichtlich; man hat Mühe, im Text das Wichtige vom weniger Wichtigen zu unterscheiden. Stofflich wird sehr viel geboten, im Rahmen einer elementaren Einführung fast zu viel, und man fragt sich, ob nicht ein etwas detaillierteres Ausarbeiten der wichtigsten Grundprinzipien für den anvisierten Leserkreis bekömmlicher wäre als die oft etwas oberflächlich dargebotene Stofflawine. – Dazu einige Beispiele: Im Abschnitt «Hydrogen» (Seite 110) findet man unter dem Titel «Preparation» folgenden Satz: «Hydrogen can also be evolved from water by the addition of active metals», illustriert durch eine Abbildung einer mit Wasser gefüllten pneumatischen Wanne und einem friedlich auf der Wasseroberfläche schwimmenden Stück Natrium. Obwohl anschließend auf die Gefahren dieser Reaktion aufmerksam gemacht wird, möchte man das Buch lieber nicht in den Händen eines experimentierfreudigen Anfängers sehen. – Auf Seite 130 wird im Abschnitt «Titration» die Berechnung der Säure-Basen-Titration behandelt und der Begriff «Indicator» erwähnt. Der aufmerksame Leser konnte sich bereits auf Seite 98 über Indikatoren wie folgt informieren: «Acids change the blue color of litmus dye to red... A substance such as litmus that has one color in an acid solution and another color in a basic solution is called an indicator.» Weiter hinten im Buch (Seite 160) wird dann noch der Begriff des pH-Wertes eingeführt. – Über die Verseifung von Fetten kann sich der Leser auf Seite 344 anhand folgender Reaktionsgleichung informieren: «Fat + Hydrolysis  $\rightarrow$  Glycerol (mit Angabe der Strukturformel) + Fatty acids.» – Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß es auf diesem Gebiet bedeutend bessere Bücher gibt. H. Arm

**Quantitative Measurements and Chemical Equilibria.** Von E. H. Swift und E. A. Butler. XVIII + 719 Seiten. Verlag Freeman, San Francisco 1972. Gebunden £ 5.80.

Das vorliegende Buch ist eine vollständige Überarbeitung des Buches *Introductory Quantitative Analysis* von E. H. Swift. Die Autoren bezeichnen als wichtigste Neuerungen eine verstärkte Betonung der Theorie und der Zusammenhänge mit dem periodischen System der Elemente sowie die Einführung zu ergänzenden qualitativen und quantitativen Experimenten, welche mit einfachen Mitteln durchgeführt werden können. Es wird eine gravimetrische Titration eingeführt, wobei eine wägbare Spritzflasche die Bürette ersetzt. Das Buch umfaßt fünf Sektionen [I. Allgemeine Prinzipien (9 Kapitel, 158 Seiten), II. Geräte und

Techniken (1 Kap., 42 S.), III. Gravimetrische Analyse und Methoden (4 Kap., 95 S.), davon 32 S. über die Wägung und 20 S. über die Bestimmung von  $\text{Cl}^-$  als  $\text{AgCl}$  und von  $\text{SO}_4^{2-}$  als  $\text{BaSO}_4$ , IV. Volumetrische Analyse und Methoden (13 Kap., 308 S.) wie Argentometrie, Permanganometrie, Iodometrie, Cerimetrie, Säure-Base-Titrationen, Ionenaustausch und Komplexometrie (140 S. für den praktischen Teil), V. Elektrische und optische Methoden (3 Kap., 66 S.) und 7 Anhänge, in welchen die nötigen Daten (Werte von Dissoziationskonstanten von Säuren, Basen und Komplexen, von Löslichkeitsprodukten, von Standard- und Halbzellenpotentialen und der Dichte des Wassers und der Luft) enthalten sind. – Es ist erfreulich, wie ausführlich die theoretischen Prinzipien der Analytik behandelt werden. Viel Platz ist auch für eine sehr klare Besprechung der Handhabung der Geräte bei den einfachen chemischen Operationen gewidmet. Zu begrüßen ist die gründliche Behandlung des immerwährend auftretenden Problems der Fehlerrechnung, besonders wenn man bedenkt, daß diese in vielen Lehrgängen für das Praktikum kaum Platz findet. Jedes Kapitel endet mit der Angabe von ergänzender Literatur und einer Anzahl Aufgaben und Fragen mit Antwort. Das Buch ist sicherlich eine gute Einführung zur Lösung von klassischen analytischen Aufgaben.

G. Anderegg

**The Total Synthesis of Natural Products**, Vol. 1. Herausgegeben von J. ApSimon. XII + 603 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1973. Gebunden £ 12.50.

Die Totalsynthese von Naturstoffen, insbesondere der Aufbau komplizierter Strukturen, hat während der beiden vergangenen Jahrzehnte eine unerwartete Renaissance erfahren. Diese oft genialen Synthesen sind jedoch nicht nur als «l'art pour l'art» zu betrachten; ihr Stellenwert ist weit höher, indem sie weite Gebiete der organischen Chemie bereichert und die Erkenntnisse grundsätzlicher Prinzipien stimuliert haben. Eine zusammenhängende Darstellung und kritische Würdigung der Bemühungen, gewisse Naturstoffklassen totalsynthetisch zu erschließen, ist deshalb gerechtfertigt, vor allem, wenn die Kompetenz eines Autoren-Teams aufgrund eigener Erfahrungen gewährleistet ist. Dies trifft für den vorliegenden Band – es ist der erste von insgesamt drei, die geplant sind – eindeutig zu. Das erste Kapitel, verfaßt von J. K. N. Jones und W. A. Szarek, ist der Totalsynthese von Kohlehydraten gewidmet. Die Darstellung von U. Axen, J. E. Pike und W. P. Schneider über die Totalsynthese von Prostaglandinen ist eher als Zwischenbericht zu taxieren, da dieses Gebiet noch in voller Entwicklung ist. Die Totalsynthese von Pyrrol-Pigmenten von A. H. Jackson und K. H. Smith reicht von den einfachsten Vertretern bis zu den Corrinen und Vitamin  $\text{B}_{12}$ . – Eine Darstellung der Totalsynthese von Nukleinsäuren, wie sie von S. A. Narang und R. H. Wightman versucht wird, ist ein schwieriges Unterfangen, wenn enzymatische Synthesen und «Gen-Synthesen» miteinbezogen werden. Der Chemiker ist sich bei der Synthese von Polynukleotiden bzw. Nukleinsäuren nie ganz im klaren, ob die Endprodukte wirklich in reiner Form und faßbar vorliegen oder nur durch einen biologischen Test nachgewiesen werden. – Die Übersicht über die Totalsynthese von Antibiotica von F. Johnson ist sehr anregend geschrieben. Dies trifft auch für das Kapitel von F. M. Dean zu über natürlich vorkommende Verbindungen, die Sauerstoffringe enthalten, obwohl die Abgrenzungen durch das Kriterium Ringsauerstoff manchmal willkürlich erscheinen. – Alles in allem ist dem Herausgeber John ApSimon mit dem ersten Band ein guter Wurf gelungen. Er informiert nicht nur über den aktuellen Stand der Forschung, sondern wird dem interessierten Leser auch

zahlreiche wertvolle Anregungen für Arbeiten auf anderen Gebieten vermitteln.  
Ch. Tamm

**Free Radicals**, Vol. I. Herausgegeben von J. K. Kochi. XX + 713 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1973. Gebunden £ 18.75.

In der Reihe *Reactive Intermediates in Organic Chemistry* hat J. K. Kochi eine neue auf zwei Bände vorgesehene Serie über Freie Radikale begonnen. Der erste (vorliegende) Band umfaßt die physikalisch-chemischen und mechanistischen Aspekte der Radikalchemie, während im zweiten Band die Anwendung von Radikalen in der Synthese behandelt werden sollen. An den 11 Kapiteln des ersten Bandes sind insgesamt 12 Autoren beteiligt. Die meisten Kapitel geben eine interessante Zusammenfassung; der Zusammenhang zwischen den Kapiteln läßt jedoch häufig zu wünschen übrig.

H. Zollinger

**Lindan, Monographie eines insektiziden Wirkstoffes**. Von E. Uhlmann. 397 Seiten. Verlag Schillinger, Freiburg im Breisgau. Gebunden DM 46,-.

Das Centre International d'Etudes du Lindane (C. I. E. L.), eine internationale Vereinigung der an Produktion und Verwendung von Lindan interessierten Industrien, veranstaltete am 9. Juni 1972 in Wien ein spezielles Lindan-Symposium, an dem über 100 Interessenten aus 24 Ländern teilnahmen. Allein schon dies zeigt, welche Bedeutung dem Insektizid Lindan beigemessen wird. Schon 1912 beschrieb der belgische Chemiker van der Linden das Gammaisomer des Hexachlorcyclohexans, die insektizide Wirksamkeit dieses chlorierten Kohlenwasserstoffes wurde aber erst Anfangs der 40er Jahre entdeckt und zu Ehren van der Lindens «Lindan» benannt. – Koordiniert durch den Herausgeber vorliegender Monographie, E. Uhlmann (C. I. E. L.), haben sechs international anerkannte Autoren die schwierige Arbeit unternommen, die mittlerweile sehr umfangreiche Literatur über Lindan zusammenzufassen und übersichtlich darzustellen. Für das ausgezeichnete Resultat dieser mehrjährigen Arbeit danken die Experten der verschiedenen nationalen Zulassungsbehörden und alle andern Fachleute, die sich über diesen Wirkstoff eingehend informieren wollen, den Autoren und dem Herausgeber. Mit dieser Monographie, die Angaben über die chemisch-physikalischen Eigenschaften, über die Toxikologie, über den Metabolismus in Pflanzen und Tieren, über die Rückstandssituation, über die verschiedenen Aspekte des Verhaltens in Ökosystemen, über biologische Eigenschaften, über die verschiedenen Anwendungsgebiete und über gesetzliche Bestimmungen in den einzelnen Ländern unserer Erde enthält, wird eine empfindlich spürbare Informationslücke geschlossen, wodurch es Fachleuten und Laien ermöglicht wird, einen umfassenden Überblick über die Problematik zu gewinnen, die sich aus der weltweiten Anwendung von Lindan ergibt. – Die relativ günstigen toxikologischen Eigenschaften dieses Stoffes erlauben ein breites Einsatzgebiet zur Bekämpfung der verschiedensten Schadinsekten in der Landwirtschaft, in der Forstwirtschaft, im Holzschutz, im Vorratsschutz und in der Hygiene. Derart umfangreiche Anwendungen eines Wirkstoffes müssen beinahe zwangsläufig zu gewissen Problemen führen. Es ist deshalb überraschend, feststellen zu können, daß mit dem reinen Wirkstoff Lindan, dem Gammahexa, kaum Schwierigkeiten auftreten, wie sie von andern chlorierten Kohlenwasserstoffen her bekannt sind. Im Unterschied zu den andern insektiziden Wirkstoffen aus dieser Reihe und den verwandten Verbindungen, die in den verschiedensten Anwendungsgebieten außerhalb der Landwirtschaft in Industrie und Technik verwendet werden, scheinen mit Lindan keine nennenswerten Rückstandsprobleme entstanden zu sein. Leider

kann nun aber der Wirkstoff Lindan nicht stereospezifisch synthetisiert werden, sondern muß durch Umkristallisation aus einem Gemisch stereoisomerer Verbindungen und weiterer insektizid unwirksamer Nebenprodukte abgetrennt werden. Diese Nebenprodukte, die 85 % des technischen Rohproduktes ausmachen, verursachen nun aber weltweit eines der größten Rückstandsprobleme: es gibt kaum ein fetthaltiges Nahrungsmittel, in denen nicht Rückstände der insektizid unwirksamen Nebenprodukte  $\alpha$ - oder  $\beta$ -BHC nachzuweisen wären. Diese Rückstände gelangen auf allen möglichen Wegen in unsere Lebensmittel: eine der un-

erfreulichsten Kontaminationsquellen bilden Abfallhaufen, auf denen diese nicht benötigten und kaum verwertbaren Stoffe «an Halde» gelegt werden. Von solchen Deponien verdampfen diese Stoffe und können sich in fetthaltigen Nahrungsmitteln akkumulieren. Ein solches Beispiel findet sich beidseits der Grenzen in der Nordwestecke unseres Landes. – Solange diese Abfallprobleme der Begleitstoffe nicht gelöst sind, dürften die auch für das reine Lindan aufgrund des Eidgenössischen Giftgesetzes in der Schweiz geltenden massiven Anwendungseinschränkungen zu Recht bestehen bleiben.  
H.-P. Boßhardt

## 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. 20, 85. Jahrgang, Zweites Oktober-Heft 1973: Synthese sieben- und fünfgliedriger Ringe aus Allyl-Kationen, H. M. R. Hoffmann. – Sesquiterpene, G. Rücker.

Nr. 21, 85. Jahrgang, Erstes November-Heft 1973: Chemische Anwendungen der Raman-Spektroskopie, B. Schrader.

**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. 20, 45. Jahrgang, Oktober 1973: Aufgaben und Möglichkeiten des Gewässerschutzes am Beispiel des Rheins, H. Sontheimer. – Abwasserabgabe als monetäre Umweltschutz-Maßnahme, H. Keune. – Analytische Ansätze und Zielprojektionen der Abwasser-Bewertung, F. Malz. – Wet-air oxidation of sewage sludge, Part II: The oxidation of real sludges, J. J. A. Ploos van Amstel und K. Rietema. – Zur Flockung mineralischer Suspensionen mit Polymeren im Zentrifugalfeld, K. Brennecke, M. Clement und H. Trawinski. – Charakterisierung synthetischer Membranen für die praktische Anwendung durch Transport- und Verteilungskoeffizienten, W. Pusch. – Reversosmose farbstoff-haltiger Abwässer, E. Staude.

Nr. 21, 45. Jahrgang, November 1973: Bestimmung zeitoptimaler Anfahrsvorgänge eines elektrisch beheizten Rührkesselreaktors, U. Hoffmann. – Zusammenhänge zwischen Wärme- und Impulsübertragung in Naturumlaufverdampfern, U. J. Bergemann. – Beschichtung von Kohlenstoff-Fäden, E. Fitzer, D. Kehr und M. Sahebkar. – Wettability of copper and polytetrafluoroethylene surfaces with water – the influence of environmental conditions, A. P. Bayes and A. B. Ponter. – Auslegung kontinuierlich betriebener Photoreaktoren mit Hilfe diskontinuierlicher Versuche, O. Wörz. – Spezifische Oberfläche und Sekundärporenstruktur von synthetischen Zeolithen mit und ohne Bindemittel, D. Eisenbach und E. Gallei. – Druckverlust und Wärmestrom der laminaren Rohreinlaufströmung bei großen Temperaturunterschieden, H. Fulfs und L.-P. Röhl.

**Chemiker-Zeitung.** Chemie, Technische Chemie, Chemie-wirtschaft. Redaktion: PD Dr. Klaus Maas, Dr. Heinz Möllinger, Prof. Dr.-Ing. Hermann Vollbrecht, Dipl.-Ing. Erik Zimmer. Verleger und Herausgeber: Dr. A. Hüthig, D-6900 Heidelberg.

Nr. 10, 97. Jahrgang, Oktober 1973: «Lanthanide und Actinide», W. Müller und K. Maas. – Elektronenkonfiguration

der Lanthanide und Actinide und ihre Bedeutung, B. Kanelakopoulos. – Natürliches Vorkommen der Lanthanide, Actinide und superschweren Elemente, C. Keller. – Darstellung und Eigenschaften der Lanthanide- und Actinidmetalle, W. Müller. – Verbindungen der Transuranelemente, I. Oxide, Nitride und Carbide, G. Koch. – Analytische Verfahren zur Bestimmung der Seltenen Erden, A. Brusdeylins. – Die analytische Chemie der Actinide, H.-L. Scherff. – Anwendungen und wirtschaftliche Bedeutung der Seltenen Erden, A. Brusdeylins, C. Herget und K. Reinhardt.

**CZ – Chemie – Technik.** Verfahrenstechnik, Chemische Apparatur, Betriebs- und Laborpraxis. Chefredakteur: PD Dr. rer. nat. Klaus Maas unter Mitarbeit von Prof. Dr.-Ing. Hermann Vollbrecht. Verlag und Herausgeber: Dr. A. Hüthig, D-6900 Heidelberg.

Nr. 10, 2. Jahrgang, Oktober 1973: Vernichtung flüssiger Rückstände durch Verbrennung, E. Ruhl. – Schadlose Beseitigung von Emulsionen nach den Decatox-Verfahren, H. Quillmann. – Neutralisation alkalischer Abwässer mittels Rauchgas oder CO<sub>2</sub>, G. Kurz und V. Trenkle. – Möglichkeiten der Energieverwertung und der Rauchgasreinigung bei Abfallverbrennungsanlagen, M. Nitsche. – Zur trockenen Bindung von Schadstoffen in Rauchgasen, R. Rasch. – Kontinuierliche HCl-Messung in Müllverbrennungsrauchgasen, G. Kassebeer.

**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. 10, 60. Jahrgang, Oktober 1973: The Impact of Quantum Theory on Modern Physics, V. F. Weißkopf. – Evolution of the Genetic Code, C. R. Woese. – Paläobiochemische Aspekte der Evolution, W. Heller. – Verschmutzung der Nordsee, G. Weichart.

**verfahrenstechnik.** Unabhängige Zeitschrift für mechanische, thermische und chemische Verfahrenstechnik, Prozeß- und Anlagentechnik und Apparatebau. Herausgeber: Otto K. Krausskopf. Chefredaktion: Dr.-Ing. Hermann Kraußold. Verlag: Krausskopf-Verlag für Wirtschaft GmbH, D-6500 Mainz.

Nr. 10, 7. Jahrgang, Oktober 1973: Wärmeübergang beim Rühren von Suspensionen und Emulsionen, J. Kwasiak. – Wärmeübertragung an Rippenrohren in Gas-Fließbetten, H.-J. Natusch und H. Blenke. – Wärmeübertragungsanlagen mit organischen Wärmeträgern, H. Hedden und H.-J. Behrens. – Wärmeübergang beim Sieden von Frigenen in innenberippten Rohren, B. Slipčević. – Untersuchungen zur Spaltung von Kohlenwasserstoffen in einem Rieselbett-Reaktor, H. Pichler und W. Simmler.